

**Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal. Cualquier otro uso requiere permiso del autor y editor. El siguiente artículo fue publicado en dos Santos, André Bezerra, Cervantes, Francisco Javier, & van Lier, Jules Bernardus. (2007). Engenharia Sanitaria e Ambiental , 12(1), 102-108, y lo puede consultar en <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522007000100012>**

# IMPACTO DOS MEDIADORES REDOX NA REMOÇÃO DE COR DE CORANTES AZO E ANTRAQUINÔNICO POR LODO GRANULAR ANAERÓBIO SOB CONDIÇÕES MESOFÍLICAS E TERMOFÍLICAS

## IMPACT OF REDOX MEDIATORS ON COLOUR REMOVAL OF AZO AND ANTHRAQUINONE DYES BY ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE UNDER MESOPHILIC AND THERMOPHILIC CONDITIONS

*ANDRÉ BEZERRA DOS SANTOS*

Doutor em Ciências do Meio-ambiente pela Universidade de Wageningen, Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil

*FRANCISCO JAVIER CERVANTES*

Doutor em Ciências do Meio-ambiente pela Universidade de Wageningen. Professor Adjunto do Departamento de Ciencias del Agua y del Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, México

*JULES BERNARDUS VAN LIER*

Doutor em Ciências do Meio-ambiente pela Universidade de Wageningen. Professor Adjunto do Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, The Netherlands.

Trabalho premiado - 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental - Campo Grande - MS, 2005

### RESUMO

Investigou-se o efeito de diferentes mediadores redox (MR) na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico pelo uso de lodo granular anaeróbico sob condições mesofílicas (30°C) e termofílicas (55°C). Comprovou-se em experimento em batelada que a adição de concentrações catalíticas de MR pode ter um efeito marcante nas taxas de descoloração do corante azo *Reactive Red 2* (RR2), mas o mesmo comportamento não pode ser obtido com o corante antraquinônico *Reactive Blue 5* (RB5). Entretanto, com ambos os corantes, o simples aumento da temperatura de incubação para condições termofílicas fez acelerar consideravelmente os processos de descoloração, comparados com condições mesofílicas. Por exemplo, a constante de primeira ordem "k" da redução dos corantes RR2 e RB5, foi aumentada em 6,2 e 11 vezes, respectivamente, à 55°C quando comparado com 30°C. Por fim, comprovou-se em experimentos de fluxo contínuo, a boa performance do tratamento termofílico na descoloração reductiva de corantes azo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção de cor, mediadores redox, lodo granular, mesofílico, termofílico.

### ABSTRACT

*The effect of different redox mediators (RM) on colour removal of azo and anthraquinone dyes was investigated with anaerobic granular sludge under mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) conditions. Batch experiments revealed that an addition of catalytic concentrations of RM provided a remarkable effect on the decolourisation rates of the azo dye Reactive Red 2 (RR2), but the same effect could not be obtained with the anthraquinone dye Reactive Blue 5 (RB5). Nevertheless, for both dyes, the temperature increase to thermophilic conditions was an effective strategy to considerably accelerate the decolourisation process compared to mesophilic conditions. For instance, the first-order rate constant "k" of RR2 and RB5 reduction, was increased in 6.2 and 11-fold, respectively, at 55°C in comparison with 30°C. Such an effect of the temperature on the reductive decolourisation of azo dye was also verified in continuous flow experiments.*

**KEYWORDS:** Colour removal, redox mediators, granular sludge, mesophilic, thermophilic.

### INTRODUÇÃO

A utilização de corantes em várias indústrias como as farmacêuticas, químicas, de cortume e têxteis, deixa a nossa vida mais alegre, através das diferentes cores dos tecidos e demais produtos gerados. Entretanto, o descarte de efluentes coloridos no meio

ambiente representa não somente um grande impacto ambiental, como também um problema de saúde pública, devido à natureza carcinogênica dos corantes presentes.

Corantes e pigmentos são fabricados para serem resistentes à biodegradação, em que sem um tratamento adequado, podem permanecer no

meio-ambiente por longos períodos de tempo. Por exemplo, o tempo médio de degradação do corante hidrolisado *Reactive Blue 19* é cerca de 46 anos a pH 7 e 25°C. Particularmente nas indústrias têxteis, além destes compostos uma enorme variedade de químicos são lançados através de seus esgotos. Substâncias como os alquís fenóis

etoxilatos (presentes em detergentes e umectantes) que causam distúrbios na reprodução de espécies aquáticas, e agentes sequestrantes tais como os ácidos *Etilenodiaminotetracético* (EDTA) e *Dietilenotriaminopentacético* (DTPA), que são capazes de formar complexos com metais, afetando, assim, a sua bio-avaliabilidade, dão uma noção do impacto que os esgotos têxteis podem causar no meio ambiente (Hao et al, 2000).

Os efluentes dos processos do tingimento e de lavagem dos fios representam a maior fração colorida do esgoto têxtil. Tais esgotos são altamente coloridos devido aos corantes que não aderem às fibras nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado. Por exemplo, para a classe dos corantes reativos (aplicados aos tecidos de algodão), cerca de 50% dos corantes aplicados são descartados nas águas residuárias (Dos Santos, 2005a).

Até o presente não há um único tipo de tratamento que seja eficiente e economicamente atraente para ser empregado nos processos de remoção de cor das Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) das indústrias têxteis. Entretanto nos últimos anos, grandes progressos foram alcançados na área de biotecnologia ambiental aplicada à remoção de cor, tanto no entendimento maior da bioquímica do processo como no desenvolvimento tecnológico de reatores biológicos, com experimentos realizados com diferentes microrganismos como as bactérias aeróbias e anaeróbias, fungos e actinomicetos (Dos Santos et al, 2006a).

Das milhares de toneladas de corantes que são anualmente produzidos no mundo, as classes mais importantes são as azo ( $-N=N-$ ), antraquinônicos (contém quinonas na sua estrutura) e ftalocianinos (contém metais) (Christie, 2001). Normalmente para obter uma cor desejada, faz-se a mistura de corantes, por exemplo, vermelho, amarelo e azul, nos banhos empregados na etapa de tingimento. Corantes antraquinônicos dão uma ampla faixa de cores em quase todo o espectro visível, mas são mais comumente utilizados para as cores violeta, azul e verde (Fontenot et al, 2002; Christie, 2001). Os corantes azo por outro lado, são principalmente aplicados para as cores amarelo, laranja e vermelho (Christie, 2001).

Pelo fato de os corantes antraquinônicos serem amplamente empregados

em indústrias têxteis, eles podem estar presentes em uma ampla variedade e em altas concentrações nos esgotos gerados (Dos Santos et al, 2005a). Apesar disso, investigações sobre o tratamento físico-químico e biológico aplicado à remoção de cor desta classe de corante em esgotos não são tão frequentes em comparação com experimentos conduzidos com corantes azo.

A remoção de cor de corantes azo por bactérias aeróbias, como por exemplo a que ocorre nos sistemas de lodos ativados, é normalmente baixa (10-30%), sendo esta principalmente atribuída à adsorção do corante no lodo ativo (Dos Santos et al, 2006c). Tal fato é em decorrência da preferência do oxigênio, comparada aos corantes azo, comoceptor final dos elétrons gerados nos processos oxidativos (produção de ATP) (Stolz, 2001). Por outro lado sob condições anaeróbias, elétrons são mais facilmente transferidos para os corantes, razão da qual maiores reduções de corantes possam ser alcançadas (60-80%).

A redução de corantes sob condições anaeróbias é uma combinação de mecanismos *biológicos* e *químicos* (Dos Santos, 2005b). A contribuição biológica devido a uma reação co-metabólica é provavelmente o principal mecanismo de redução do corante, em que equivalentes reduzidos ou cofatores reduzidos como NADH, NAD(P)H, FMNH<sub>2</sub> e FADH<sub>2</sub> atuando como doadores de elétrons secundários, conduzem elétrons para quebrar a ligação azo (Gingell e Walker, 1971). A contribuição química para a redução do corante azo e subsequente remoção da cor sob condições anaeróbias pode envolver redutores biogênicos como sulfeto, cisteína, ascorbato e Fe<sup>+2</sup> (Yoo, 2002). Entretanto, pouco se conhece sobre a real contribuição química e biológica nos processos de remoção de cor de corantes antraquinônicos.

Investigações revelaram a grande potencialidade de aplicação conjunta do tratamento anaeróbio com mediadores redox, em que a cinética da reação era consideravelmente aumentada (Dos Santos, 2005b; Dos Santos et al, 2005c; Cervantes et al, 2001). Há relatos de experimentos que mostram a capacidade das quinonas presentes em húmus e carvão ativado, e de vitaminas como a riboflavina, de catalisarem não somente as reações bioquímicas de redução de corantes, como também

as de redução de ferro (Lovley et al, 1998), nitroaromáticos (Dunnivant et al, 1992), compostos poli-halogenados (O'loughlin et al, 1999) e radioativos (Fredrickson et al, 2000).

Em teoria, estes mediadores redox são muito efetivos na redução do corante azo devido a natureza do cromoporo azo  $-N=N-$ , o qual é instável eletronicamente e tem a capacidade de receber elétrons da forma reduzida do mediador redox. Entretanto, os corantes antraquinônicos são estáveis eletronicamente e, como resultado, a forma reduzida do supracitado mediador será menos efetivo em transferir elétrons para o corante.

Uma larga porção dos esgotos têxteis, particularmente aqueles originados nas operações de tingimento, são descartados em altas temperaturas (40-70°C). Entretanto, a descoloração anaeróbia termofílica de corantes antraquinônicos por lodo granular nunca foi estudada antes. Adicionalmente até o presente, nenhuma investigação atentou para o efeito dos mediadores redox com esta classe de corante. Por fim, um estudo comparativo da remoção de cor de corantes azo e antraquinônicos sob condições mesofílicas e termofílicas, tanto na presença como na ausência de mediadores redox, nunca foi conduzido antes.

O presente trabalho investigou a remoção de cor de dois importantes grupos de corantes empregados nas operações de tingimento de indústrias têxteis, pelo uso de um consórcio anaeróbio mesofílico e outro termofílico. Adicionalmente, estudou-se o impacto de mediadores redox nos processos de descoloração de ambos os corantes, azo e antraquinônico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Químicos.** Selecionaram-se os corantes azo RR2 (*Reactive Red 2*) e o antraquinônico RB5 (*Reactive Blue 5*), como compostos modelos para esse estudo (Figura 1). Os corantes foram utilizados em sua forma analítica, sem adicional purificação. *Anthraquinone-2-sulfonate* (AQS), *Anthraquinone-2,6-disulfonate* (AQDS) e riboflavina (vitamina B2) foram selecionados como compostos modelos de mediadores redox (Figura 2), também usados na sua forma analítica.

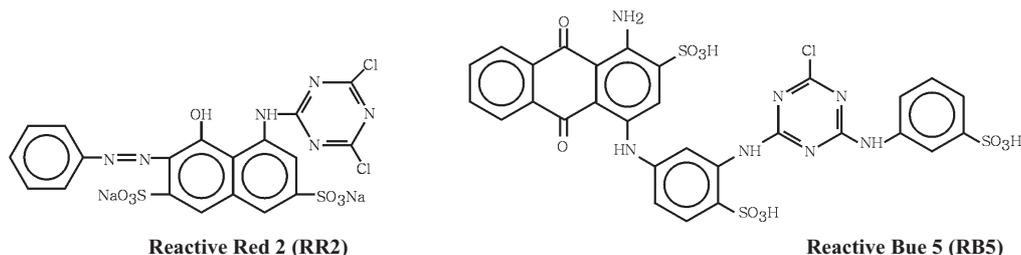


Figura 1 – Estruturas químicas dos corantes azo RR2 e antraquinônico RB5.

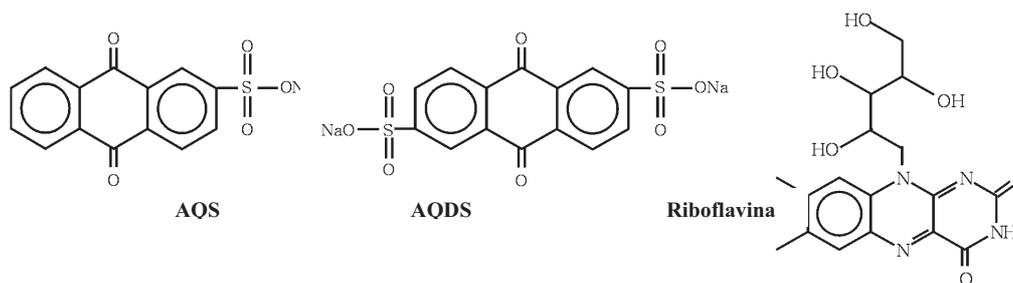


Figura 2 – Estruturas químicas dos mediadores redox AQS, AQDS e riboflavina (vitamina B2)

## Experimentos em batelada e em fluxo contínuo

### a) Inóculo e meio basal

Coletou-se o lodo granular anaeróbico em um reator mesofílico do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*), o qual tratava águas residuárias de indústrias de papel (Eerbeek, The Netherlands). O lodo mesofílico foi aclimatado por três meses à 55°C em um reator de leito expandido (EGSB) com volume útil de 5.6 L. Ele foi operado sob um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6 h e taxa de carga orgânica de 2.5 kg DQO (demanda química de oxigênio) m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. A DQO consistia de uma mistura de glicose e ácidos graxos voláteis (AGV) a uma razão de 1:3. A solução de AGV era neutralizada, a qual continha acetato, propionato e butirato a uma razão de 1:1:1 (também baseada em DQO).

Para os experimentos à 30°C, o mesmo lodo granular mesofílico foi aclimatado sob as mesmas condições hidráulicas e orgânicas descritas acima, até o alcance de condições de estabilidade operacional.

O meio basal consistia de (mg/L): NH<sub>4</sub>Cl (280), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (250), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (100) e CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (10) e 1 mL/L de elementos trácicos, o qual continha (mg/L): H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (50), FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (2000), ZnCl<sub>2</sub> (50),

MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (500), CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (38), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (50), AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (90), CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2000), NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (92), Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1). Resazurina não era incluída na solução de elementos trácicos devido às suas propriedades de mediador redox. O meio basal era tamponado com 5.0 e 6.2 g/L de bicarbonato de sódio, para as temperaturas de 30°C e 55°C, respectivamente, de forma a manter o pH próximo de 7.1.

### b) Testes de atividade

Para os testes de atividade, 1.3 ± 0.1 g Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) /L do lodo previamente aclimatado era adicionado em garrafas em série com volume total de 117 mL, dos quais 50 mL continham meio basal. Selavam-se as garrafas com tampas em borracha do tipo butil, juntamente com prendedores em alumínio. Estabeleciam-se condições anaeróbicas nas garrafas através da exaustiva troca do meio gasoso por N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (70%:30%) (Manifold Gas System, The Netherlands). Em seguida, 1.5 g DQO/L de doador de elétrons (mistura de glicose e AGV a uma razão de 1:3), corantes (variável) e mediadores redox (variável) eram adicionados às garrafas. Controles estéreis eram autoclavados em duas etapas de 240 minutos à 122°C, com um período de 5 dias de incubação, logo após soluções estéreis de doador de elé-

trons, mediador redox e corantes eram adicionados. O pH de cada garrafa e a quantidade de SSV eram determinados ao final de cada experimento.

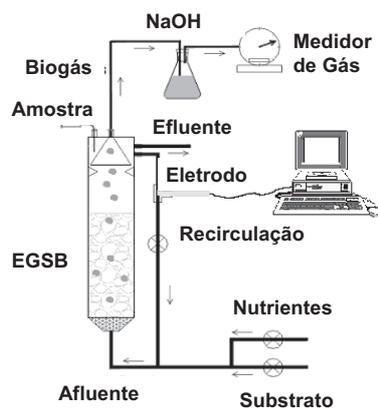
c) Efeito da temperatura e mediador redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico

Estudou-se o efeito da temperatura e mediador redox AQS na remoção de cor dos corantes azo RR2 e antraquinônico RB5. Uma mistura de ácidos graxos voláteis (AGV) foi utilizada como doador de elétrons (1,5 g DQO/L), e uma concentração de AQS de 0,012 mM era testada. Controles sem adição de mediadores redox avaliaram o impacto dos últimos nas taxas de descoloração dos corantes. Garrafas com lodo autoclavado controlaram a adsorção do corante no lodo e remoção de cor abiótica devido a compostos redutivos. Garrafas sem adição de lodo controlaram a estabilidade do corante à 30°C e 55°C.

d) Experimento de fluxo contínuo para comprovar o aumento de eficiência de remoção de cor devido ao emprego de mediadores redox

Para comprovar o aumento da eficiência de remoção de cor devido ao emprego de mediadores redox, um curto experimento de fluxo contínuo foi conduzido à 30°C e 55°C. Utilizou-se um reator anaeróbico do tipo EGSB (Figura 3), com volume útil de 0.53 L, concentração da manta de

lodo em 30 gSSV/Lreator e velocidade ascensional de 4 m/h. Ele era operado com um TDH de 10 h e uma taxa de carga orgânica de 5.0kgDQOm<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. A DQO consistia de uma mistura de glicose e AGV à uma razão de 1:3. Os reatores mesofílicos eram denominados R1 e R2, e os termofílicos R3 e R4. Os reatores R2 e R4 eram dosados com AQDS a uma concentração de 0.025 mM. O meio basal utilizado nesse experimento é o mesmo descrito para os experimentos em batelada. A taxa de carga utilizada do corante RR2 era 1.25 g RR2 L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.



**Figura 3 - Esquema do reator anaeróbio do tipo EGSB utilizado nos experimentos de fluxo contínuo**

## ANÁLISES

A remoção de cor dos compostos modelos RR2 e RB5 foram determinadas fotometricamente (Spectronics 60, Milton-Roy Analytical Products Division, Belgium), cujas absorvâncias eram lidas à 539 nm e

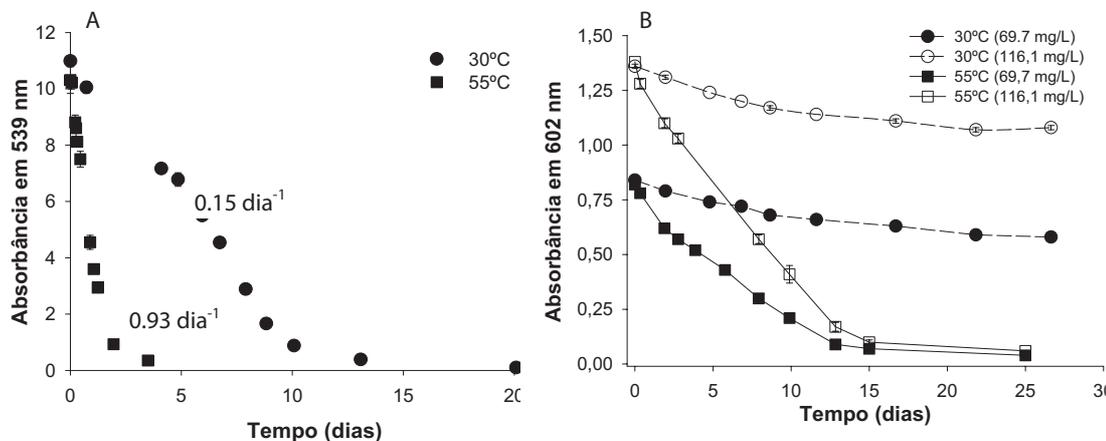
602 nm, respectivamente, ou seja, no máximo comprimento de onda. Usou-se um coeficiente de extinção de 33.3 e 8.2 UA cm<sup>-1</sup> mM<sup>-1</sup>, para os corantes RR2 e RB5, respectivamente, para a conversão dos valores de absorvância em valores de concentração. As amostras eram centrifugadas por 3 minutos a 10.000 rpm antes de se efetuar a leitura. Para os testes em batelada, a produção de metano era monitorada pela injeção de um volume de 100 µL em um Cromatógrafo de gás modelo 438/S (Packard-Becker, Delft, The Netherlands), equipado com uma coluna em aço (2 m x 2 mm) contendo Porapak Q (80/100 mesh, Milipore Corp., Bedford, M.A.). As temperaturas da coluna, porta de injeção e detector de ionização de chamas eram 60°C, 200°C e 220°C, respectivamente, com nitrogênio sendo o transportador de gases (20 ml/min). Ácidos Graxos Voláteis, metanol e etanol, eram medidos em um Cromatógrafo de gás modelo Hewlett Packard 5890 (Palo Alto, USA), equipado com uma coluna em vidro (2 m x 2 mm) contendo Supelcoport (100-120 mesh), a qual era coberta com 10% Fluorad FC 431. As temperaturas da coluna, porta de injeção e detector de ionização de chamas eram 130°C, 200°C e 280°C, respectivamente. Sacrose, frutose, glicose, lactato e formiato eram medidos em um Cromatógrafo Líquido (HPLC) equipado com uma coluna do tipo Ion-300 e detector de índice refrativo como descrito em outro lugar (Dos Santos, 2005b). Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) eram analisados de acordo com o *Standard Methods* (Apha, 1998).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito dos mediadores redox e da temperatura na remoção de cor de corantes azo e antraquinônicos

Uma cinética de primeira-ordem com relação à concentração dos corantes RR2 e RB5 foi utilizada para calcular os valores da constante de primeira-ordem "k". A remoção de cor sob condições anaeróbicas, ou descoloração reductiva, mostrou-se ser realmente uma reação co-metabólica, visto que nenhuma lag-fase foi verificada no uso de um lodo anaeróbio nunca exposto ao corante anteriormente. Comparando-se com o tratamento mesofílico, observou-se um efeito distinto do tratamento termofílico por lodo granular nas taxas de remoção de cor de ambos os corantes, azo e antraquinônico. Na figura 4A pode-se concluir que houve um aumento de cerca de 6,2 vezes nos valores de "k" do corante azo RR2 pelo simples aumento da temperatura de incubação para condições termofílicas.

Na Figura 4B é mostrado que a completa descoloração do corante antraquinônico RB5 só foi alcançada sob condições termofílicas (o valor de k foi aumentado em até 11 vezes), o que enfatiza a vantagem do uso de tratamento termofílico em efluentes têxteis, os quais são normalmente compostos de diferentes tipos de corantes. Nossos resultados sob condições mesofílicas estão de acordo com as observações de Carliell et al, (1994), os quais citam que



**Figura 4 - Efeito da temperatura na remoção de cor de corantes azo RR2 (A) e antraquinônico RB5 (B) por lodo granular sob condições anaeróbicas**

comparado com os corantes azo, outros corantes como os antraquinônicos e os ftalocianinos são menos susceptível à redução e apresentam baixa capacidade de remoção de cor. Delée (1998) verificou em um reator UASB mesofílico em escala de bancada, que o corante antraquinônico *Disperse Blue 56* inibiu severamente o inóculo, chegando a causar o total colapso do processo de remoção de cor, o qual vinha se comportando muito bem na descoloração de outros tipos de corantes, incluindo os do tipo azo.

Verificou-se também um efeito marcante de concentrações catalíticas de mediadores redox nas taxas de descoloração do corante azo RR2 à 55°C (Figura 6A). A remoção de cor sob condições anaeróbias na presença dessas substâncias se dá em duas fases: a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; e a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a conseqüente regeneração dos mediadores redox, conforme mostrado na Figura 5.

Por exemplo, as taxas de descoloração do corante azo RR2 foram aumentadas em 6,1 e 2,7 vezes, devido à presença dos mediadores redox riboflavina e AQS, respectivamente, quando comparados com os controles livres desses compostos (Figura 6A).

O valor do potencial redox padrão ( $E_0'$ ) é uma boa indicação da capacidade de um composto funcionar como mediador redox. Entretanto, aparentemente outros fatores são também de importância já que riboflavina e AQS possuem próximos valores de  $E_0'$  (-208 mV e -225 mV, respectivamente) (Dos Santos et al, 2006c; Sober et al, 1970). Logo, outros fatores como as interações eletroquímicas entre os corantes e os mediadores redox também

influenciam nas distintas taxas de descoloração verificadas (Figura 6A).

Como postulado, os mediadores redox não foram efetivos como catalisadores da remoção de cor do corante antraquinônico RB5 (Figura 6B), muito provavelmente devido à inabilidade em transferir os elétrons da sua forma reduzida para o corante. Sob condições mesofílicas pôde-se constatar o mesmo valor de "k" nos experimentos que continham AQS e os livres desse mediador redox. Já sob condições termofílicas, houve um aumento de cerca de 1,8 vez devido à presença de AQS (Figura 6B). No entanto, para maiores concentrações do corante RB5, observou-se um insignificante impacto do AQS nas taxas de descoloração em ambas as temperaturas de 30°C e 55°C (resultados não apresentados). Assim, no caso de esgotos têxteis, os quais são normalmente compostos de uma mistura de corantes, os mediadores redox serão efetivos principalmente com os corantes azo, já que os corantes antraquinônicos se mostraram eletronicamente estáveis.

### Experimento de fluxo contínuo para comprovar o aumento de eficiência de remoção de cor devido ao emprego de mediadores redox

Operaram-se inicialmente os reatores mesofílicos e termofílicos por um período de 35 dias, sem qualquer contato com o corante RR2 e o mediador redox AQDS (Figura 7).

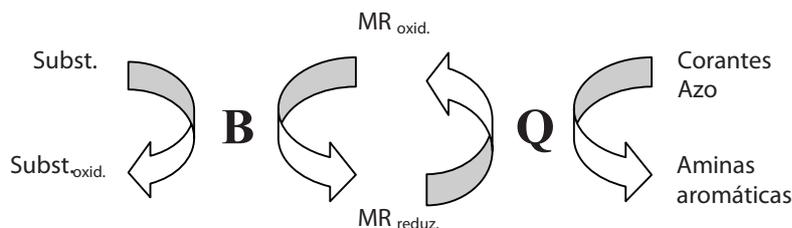
Após a obtenção de condições estáveis de operação, com eficiências de remoção de DQO em torno de 85%, os compostos RR2 e AQDS foram introduzidos no sistema. Pode-se comprovar através do experimento de fluxo contínuo que a remoção de cor foi quase que imediata em todos os reatores, indicando um processo

co-metabólico. Observou-se também uma adsorção inicial do corante à manta de lodo, mas que certamente não foi a principal razão da remoção inicial de cor nos reatores. Verificou-se também a excelente performance dos reatores termofílicos R3 e R4, comparados com os reatores mesofílicos R1 e R2 (Figura 7). Interessantemente, observou-se que o impacto do mediador redox AQDS era significativamente reduzido à 55°C, ao passo que um visível efeito era observado nos reatores mesofílicos. Obteve-se um valor médio de eficiência de remoção de cor em torno de 95% para os reatores termofílicos R3 e R4, e um valor médio de 56% e 88% para os reatores mesofílicos R1 (sem AQDS) e R2 (com AQDS), respectivamente.

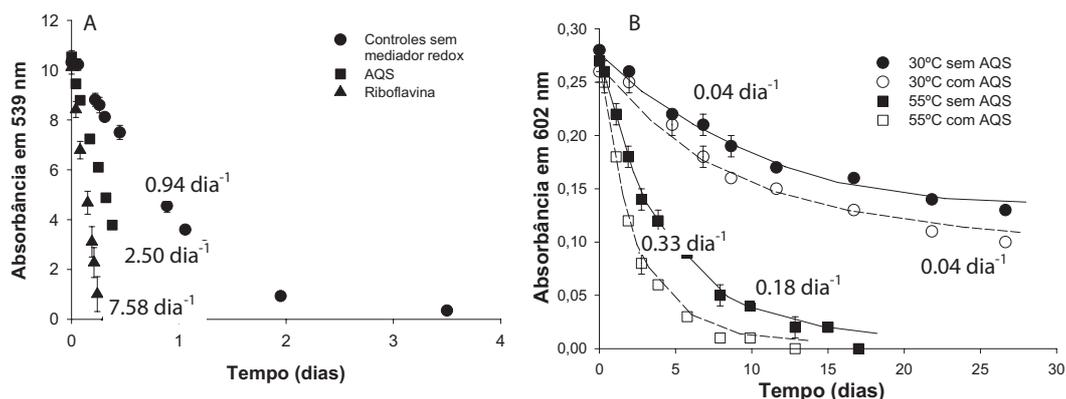
O efeito evidente do mediador redox AQDS à 30°C está em acordo com as observações de Cervantes et al (2001), durante a remoção do corante azo *Acid Orange 7* em um reator UASB. Quando AQDS não era suplementado, os valores de eficiência eram cerca de 86%, aumentando-se para aproximadamente 99%, quando uma concentração de 30µM de AQDS era introduzida no sistema. Outros experimentos mostraram uma alta estabilidade e altos valores de eficiência de remoção de cor nos bioreatores termofílicos suplementados ou não com mediadores redox, em comparação com os controles mesofílicos (Dos Santos et al, 2005c; Dos Santos et al, 2003).

Todos os reatores apresentaram capacidade similar de remoção de DQO (> 90%), em termos dos doadores de elétrons glicose e AGV, em que somente baixíssimas concentrações de AGV foram detectadas no efluente. Os produtos da oxidação da glicose piruvato, formiato, lactato e álcoois nunca se mostraram presentes no efluente. Assim sendo, a taxa de formação de elétrons era similar entre os reatores. Logo, o melhor desempenho dos reatores termofílicos era atribuído à melhor capacidade de transferência de elétrons dos mesmos, com o subseqüente aumento das taxas de remoção de cor.

A descoloração reductiva é composta de uma parte biológica, ou seja, os equivalentes reduzidos são biologicamente gerados; e de uma parte química, em que os elétrons gerados são transferidos para o corante em uma reação puramente química. Uma reação química normalmente segue a equação de Arrhenius, a qual indica



**Figura 5 – Reação co-metabólica da redução anaeróbica de corantes azo por bactéria, na presença de mediadores redox. As letras B e Q correspondem às reações biológicas e químicas, respectivamente**

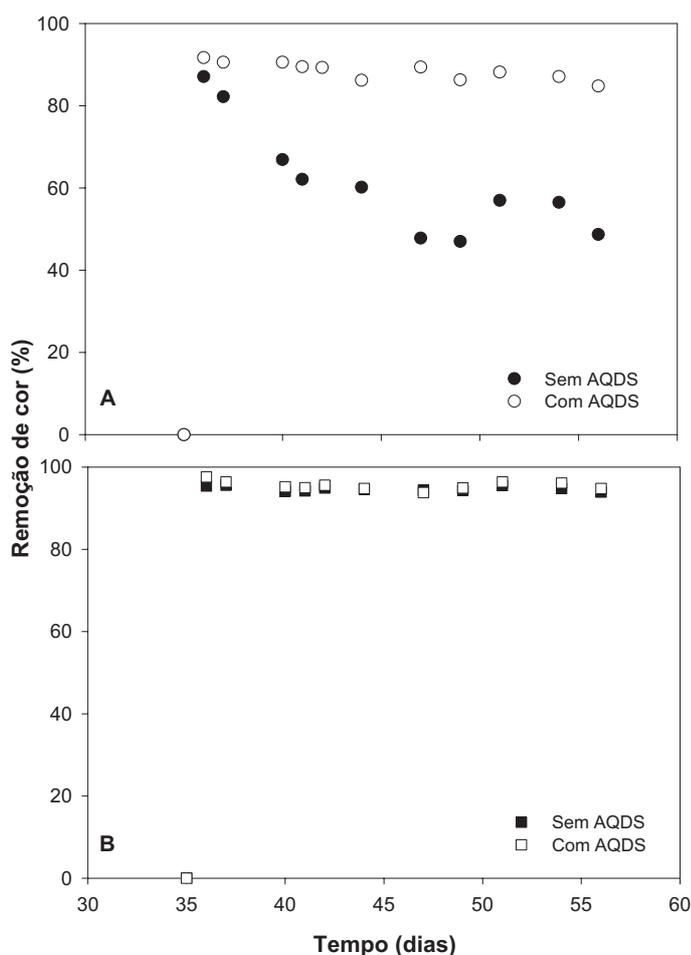


**Figura 6 – Efeito dos mediadores redox AQS e riboflavina nas taxas de descoloração do corante azo RR2 a 55°C (A); e da temperatura e AQS na remoção de cor do corante antraquinônico RB5 (B) por lodo granular sob condições anaeróbias. Utilizou-se uma concentração de 0,012mM dos mediadores redox riboflavina e AQS**

que um aumento na temperatura irá aumentar a frequência de colisão dos reagentes, neste caso, corantes e equivalentes reduzidos, assim melhorando a cinética da reação. Portanto, o uso de tratamento termofílico seria vantajoso para essa parte química da reação (Dos Santos, 2005b).

Ainda não é possível dar uma completa explanação para a melhor performance do tratamento termofílico comparado com o tratamento mesofílico, nessa complicada bioquímica da redução de corantes (Dos Santos et al, 2006b). Entretanto, é provavelmente uma combinação de fatores químicos e biológicos. Por exemplo, na presença de lodo granular anaeróbio, hidrogênio se mostrou o melhor doador de elétrons para sustentar a redução do corante comparado com outros doadores de elétrons como glicose, acetato metanol e formiato (Dos Santos et al, 2006d; Dos Santos et al, 2005b). Considerando o aumento da importância do H<sub>2</sub> em altas temperaturas na conversão anaeróbia de compostos carbonáceos (Van Lier et al, 1993), o tratamento termofílico parece ser mais vantajoso.

Além do mais, os microrganismos termofílicos são caracterizados pelas altas taxas metabólicas e taxas de modificação do lodo (*sludge turn-over rates*), os quais são cerca de 2-3 vezes maiores do que os mesofílicos homólogos. Portanto, é esperado que a produção natural de mediadores redox, os quais são associados com a degradação da matéria orgânica, seja superior sob condições termofílicas (Dos Santos et al, 2006b).



**Figura 7 – Desempenho dos reatores mesofílicos R1 e R2 (A), e reatores termofílicos R3 e R4 (B), em termos de eficiência de remoção de cor. Os reatores R2 e R4 foram dosados com 0,025 mM do mediador redox AQDS**

Newman & Kolter (2000) encontraram que, durante a incubação com o microrganismo *Shewanella putrefaciens* na presença de lactato, um composto parecido com a menaquinona era naturalmente produzido no meio de cultura, o qual possibilitava a transferência de elétrons para uma variedade de aceptores finais de elétrons. Além dessa possibilidade não podemos descartar que, compostos redutivos e com propriedades mediadoras, previamente inabilitados de atravessar a membrana, poderiam ativamente atuar na descoloração reductiva dos corantes devido à lise celular. Durante a degradação aeróbia do composto *naphthalene-2-sulfonate* (2NS) à 30°C por *Sphingomonas xenophaga* tipo BN6, mediadores redox eram naturalmente produzidos, os quais aumentaram a eficiência do organismo em reduzir o corante azo *Amaranth* anaerobiamente (Stolz, 2001; Keck et al, 2002). Provou-se que a redução do corante azo RR2 pelo redutor sulfeto na ausência de qualquer biomassa, seguiu a equação de Arrhenius, o que comprovou o efeito da temperatura na contribuição química (abiótica) da redução do corante (Dos Santos et al, 2004).

## CONCLUSÃO

Comprovou-se que tratamento termofílico por lodo granular sob condições anaeróbicas apresenta uma cinética de remoção de cor superior à do tratamento mesofílico na remoção de cor de dois corantes comumente empregados em indústrias têxteis.

O impacto de mediadores redox foi marcante com o corante azo, mas desprezível com o corante antraquinônico. Neste caso o efeito da temperatura foi bastante significativo, cuja completa descoloração somente foi possível à 55°C.

Portanto, a aplicação conjunta de tratamento termofílico e mediadores redox parece ser uma alternativa viável como pré-tratamento não somente na remoção de cor de esgotos têxteis, mas também outros de esgotos industriais altamente coloridos.

## REFERÊNCIAS

- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington D.C.: American Public Health Association. 1998
- CARLIELL, C. M. et al. *Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes*. Water SA, v.20, n.4, p.341-344. 1994.
- CERVANTES, F. J., et al. *Enhanced decolorisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators*. Water Science and Technology, v.44, n.4, p.123-128. 2001.
- CHRISTIE, R. *Colour Chemistry*. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry. 2001
- DELÉE, W., et al. *Anaerobic treatment of textile effluents: a review*. Journal of chemical technology and biotechnology, v.73, n.4, p.323-335. 1998.
- DOS SANTOS, A. B. *Fundamentos da biotecnologia aplicada à remoção de cor de esgotos têxteis*. Revista Tecnologia, v.26, n.1, p.80-90. 2005a.
- DOS SANTOS, A. B. *Reductive decolorisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge*. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, p.176. 2005b.
- DOS SANTOS, A. B., BISSCHOPS, I. A. E. e CERVANTES, F. J. *Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment*. In: F. J. Cervantes, A. C. Van Haandel, et al (Ed.). *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters*. London: International Water Association, v.1, 2006a. *Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment*, p.298-320
- DOS SANTOS, A. B., et al. *Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolorisation of textile wastewaters*. Chemosphere, v.55, p.1149-1157. 2004.
- DOS SANTOS, A. B., et al. *The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55°C) and mesophilic (30°C) anaerobic treatments*. Journal of Biotechnology, v.15, p.345-353. 2005a.
- DOS SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J. e VAN LIER, J. B. *Potentials of high-temperature anaerobic treatment and redox mediators for the reductive decolorisation of azo dyes from textile wastewaters*. Water Science and Technology, v.54, n.2, p.151-156. 2006b.
- DOS SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J. e VAN LIER, J. B. *A review on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology*. Bioresource Technology, v.Accepted for publication. 2006c.
- DOS SANTOS, A. B. et al. *Effect of redox mediator, AQDS, on the decolorisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor*. Enzyme and Microbial Technology, v.33, n.7, p.942-951. 2003.
- DOS SANTOS, A. B., et al. *The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by thermophilic anaerobic consortium*. Enzyme and Microbial Technology, v.39, n.1, p.38-46. 2006d.
- DOS SANTOS, A. B., et al. *Azo dye reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic consortia*. Biotechnology Progress, v.21, n.4, p.1140-1145. 2005b.
- DOS SANTOS, A. B., et al. *Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators*. Biotechnology and Bioengineering, v.89, n.1, p.42-52. 2005c.
- DUNNIVANT, F. M., SCHWARZENBACH, R. P. e MACALADY, D. L. *Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter*. Environmental Science and Technology, v.26, p.2133-2141. 1992.
- FONTENOT, E. J., et al. *Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinone dyes under methanogenic conditions*. Water Science and Technology, v.45, n.10, p.105-111. 2002.
- FREDRICKSON, J. K., et al. *Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by Deinococcus radiodurans R1*. Applied and Environmental Microbiology, v.66, n.5, p.2006-2011. 2000.
- GINGELL, R. e WALKER, R. *Mechanism of azo reduction by Streptococcus faecalis II. The role of soluble flavins*. Xenobiotica, v.1, n.3, p.231-239. 1971.
- HAO, O. J., KIM, H. e CHANG, P. C. *Decolorization of wastewater*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.30, n.4, p.449-505. 2000.
- KECK, A., et al. *Identification of quinoide redox mediators that are formed during the degradation of naphthalene-2-sulfonate by Sphingomonas xenophaga BN6*. Applied and Environmental Microbiology, v.68, n.9, p.4341-4349. 2002.
- LOVLEY, D. R., et al. *Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction*. Acta hydrochimica et hydrobiologica, v.26, n.3, p.152-157. 1998.
- O'LOUGHLIN, E. J., BURRIS, D. R. e DELCOMYN, C. A. *Reductive dechlorination of trichloroethene mediated by humic-metal complexes*. Environmental science and technology, v.33, n.7, p.1145-1147. 1999.
- SOBER, H. A., HARTE, R. A. e SOBER, E. K. *Handbook of biochemistry: selected data for molecular biology*. Cleveland, Ohio, USA: The Chemical Rubber Co. 1970
- STOLZ, A. *Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes*. Applied Microbiology and Biotechnology, v.56, p.69-80. 2001.
- VAN LIER, J. B., et al. *Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: Implications for reactor start-up and operation*. Bioresource Technology, v.43, n.3, 1993, p.227-235. 1993.
- YOO, E. S. *Kinetics of chemical decolorization of the azo dye C.I. Reactive Orange 96 by sulfide*. Chemosphere, v.47, n.9, 6, p.925-931. 2002.

---

**Endereço para correspondência:**

**Endereço para correspondência:**

**André Bezerra dos Santos**  
**Campus do Pici, Bloco 713**  
**60451-970 Fortaleza - CE - Brasil**  
**Email: andre23@ufc.br**