

II-374 – IMPACTO DA ADIÇÃO DE SULFATO, SAL E MEDIADOR REDOX NO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO CONTENDO O CORANTE *REACTIVE BLACK 5*

José Kleber Sousa Oliveira Júnior ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (2017). Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (2020). Doutorando em Saneamento Ambiental pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará.

André Bezerra dos Santos ⁽²⁾

Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC). Possui Doutorado em Environmental Sciences (Wageningen University, Holanda, 2005), Mestrado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental (UFC, Brasil, 2001), Especialização em Ecological Sanitation (Stockholm Environment Institute, Suécia, 2008) e Graduação em Engenharia Civil com distinção Magna cum Laude (UFC, Brasil, 1998).

Marcos Erick Rodrigues da Silva ⁽³⁾

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (2003) e Mestrado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2006). Doutorado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) na Universidade Federal do Ceará (2011). Atualmente é Professor do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Paulo Igor Milen Firmino ⁽⁴⁾

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (2006), mestrado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2009) e doutorado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2013). Atualmente é Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Barão de Aracati, 1430, Bl. Aria, Ap.1002 – Aldeota- Fortaleza- CE - CEP: 60115-081 - Brasil - Tel: +55 (85) 98676-7596 - e-mail: kleberjunior23@hotmail.com

RESUMO

A descarga direta de águas residuais têxteis sem o devido tratamento em águas superficiais pode afetar a fauna, a flora e as comunidades microbianas. Particularmente, a presença de cor e sólidos em suspensão pode inibir os processos fotossintéticos, diminuindo a penetração da luz solar na água, perturbando assim o equilíbrio ecológico. No meio ambiente, os corantes (particularmente, os azo) podem se decompor ou reagir com outras substâncias produzindo uma série de substâncias tóxicas e nocivas. Logo, é evidente a necessidade de tratamento desses efluentes com o objetivo de remoção de cor. O tratamento anaeróbio é uma opção econômica e ecologicamente atrativa, entretanto, dependendo da estrutura do corante, o processo de descoloração pode ser lento. Porém, a adição de mediadores redox vem sendo utilizada para acelerar o processo de descoloração. Além dos corantes, sulfato e salinidade estão presentes em grandes quantidades nessas águas residuárias, o que pode comprometer o desempenho de remoção de cor nesses sistemas. Dessa forma, este trabalho buscou avaliar o impacto da presença de sulfato (600 mg L^{-1}), sal (6 g L^{-1}) e mediador redox AQS (*anthraquinone-2-sulfonate*) ($50 \mu\text{M}$) no processo de remoção de cor de efluente têxtil sintético contendo o corante azo RB5 (*Reactive Black 5*) (100 mg L^{-1}) e glicose (1 g DQO L^{-1}) em reatores anaeróbios. A adição de sulfato atrapalhou um pouco processo de redução de cor devido à competição entre o RB5 e o sulfato pelos elétrons gerados durante a oxidação da glicose. Por outro lado, o sal, na concentração testada, não apresentou grande impacto. Finalmente, a adição de AQS melhorou o desempenho de remoção de cor em todas as condições operacionais avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, tratamento anaeróbio, sulfato, sal, mediador redox

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil libera uma grande quantidade de efluentes oriundos de várias operações unitárias, como lavagem, branqueamento, tingimento e impressão. As águas residuárias da indústria têxtil contribuem com até

20% dos efluentes descartados em todo o mundo. De cada 1 milhão de toneladas de efluentes tóxicos com corantes e tintas gerados, cerca de 0,3 milhão de toneladas são descartados sem o devido tratamento (EWUZIE *et al.*, 2022).

A descarga direta de águas residuais têxteis sem o devido tratamento em águas superficiais pode afetar a fauna, a flora e as comunidades microbianas. As altas cargas orgânicas e de nutrientes normalmente associadas a esses efluentes podem promover o crescimento excessivo da flora aquática e consequente esgotamento do oxigênio dissolvido (OD), levando à eutrofização do corpo d'água. Além disso, a presença de cor e sólidos em suspensão pode inibir os processos fotossintéticos, diminuindo a penetração da luz solar na água, perturbando assim o equilíbrio ecológico. No meio ambiente, os corantes (particularmente, os azo) podem se decompor ou reagir com outras substâncias produzindo uma série de substâncias tóxicas e nocivas. Essas substâncias não só terão efeitos tóxicos em organismos ambientais, mas também neurotoxicidade e efeito teratogênico em pessoas que consomem água, produtos agrícolas, florestais e pesqueiros contaminados (EWUZIE *et al.*, 2022).

O tratamento biológico desses efluentes, principalmente o anaeróbio, é uma opção bastante atrativa, pois costuma ser mais barato em comparação aos processos físico-químicos e mais ecológico, pois os poluentes são biotransformados ou mineralizados (ZHANG *et al.*, 2018). Dependendo da estrutura do corante, o processo de descoloração pode ser lento. Logo, mediadores redox (MRs) vem sendo introduzidos no tratamento biológico para intensificar a transferência de elétrons do cossustrato (doadores de elétrons) para os corantes azo (classe de corante mais usada na indústria), o que aumenta a sua biodegradação (JIN *et al.*, 2022).

O sulfato está normalmente presente em efluentes têxteis em grande quantidade, pois é o ânion usado como aditivo do banho de tingimento para ajuste da força iônica. Vale ressaltar que a remoção de cor pode ser prejudicada, pois pode haver uma disputa por elétrons entre as bactérias redutoras de sulfato e as bactérias redutoras do corante azo (JIN *et al.*, 2022). Além disso, grandes quantidades de sais são usadas para aumentar a fixação, o que aumenta a salinidade das águas residuais têxteis. Portanto, as águas residuais têxteis são salinas, podendo inibir os microrganismos convencionais de descolorir eficientemente os corantes azo (TIAN *et al.*, 2021).

Assim, este trabalho visa avaliar o impacto da presença de sulfato e sal, de forma isolada e conjunta, no tratamento biológico anaeróbio, através de reator UASB (*up-flow anaerobic sludge blanket*), de efluente têxtil sintético, contendo o corante RB5 (*Reactive Black 5*). Em paralelo, foi avaliada a influência do mediador redox AQS (*anthraquinone-2-sulfonate*) nas eficiências de remoção de cor durante as diferentes condições operacionais testadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Água residuária:

O afluente sintético consistia em uma solução aquosa contendo o corante RB5 (*Sigma Aldrich, EUA*) na concentração de 100 mg L⁻¹, meio basal com macro e micronutrientes, preparado de acordo com Dos Santos (2005) e glicose como cossustrato (1 g DQO L⁻¹). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada 1 g DQO (FIRMINO *et al.*, 2011).

Nas fases em que estava presente sulfato, usou-se sulfato de sódio (Na₂SO₄) (0,6 g SO₄²⁻ L⁻¹). Nas fases em que o sistema foi operado com sal, foi adicionado cloreto de sódio (NaCl) (6 g L⁻¹).

Inóculo:

O inóculo utilizado nos reatores anaeróbios veio de um reator UASB de uma barraca de praia com restaurante e parque aquático localizado em Cumbuco/CE, que tratava efluente sanitário. As concentrações do inóculo, em termos de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT), foram, respectivamente, 97,43 g ST L⁻¹ e 51,80 g SVT L⁻¹.

Sistema experimental:

O experimento foi realizado em dois reatores UASB, confeccionados com tubos e conexões de PVC, operados em paralelo, com volume útil de 3,3 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10 h cada um.

Os reatores eram alimentados por meio de bombas peristálticas (Miniplus 3, Gilson, EUA) através de tubos flexíveis de Tygon® (Cole-Parmer, EUA) e operados à temperatura ambiente, aproximadamente 30°C. Os tanques de alimentação foram mantidos refrigerados a 5°C para evitar degradação prematura do afluente.

Procedimento experimental:

O experimento foi realizado com os dois reatores operados em paralelo em cinco fases. Um dos reatores foi operado na ausência de AQS (R1), e o outro foi suplementado com 50 µM de AQS (R2) a fim de observar o impacto desse mediador redox, principalmente na remoção de cor, ao longo das diferentes condições operacionais (Tabela 1).

Inicialmente (Fase I), os reatores foram operados apenas com o efluente contendo corante, cossustrato, meio basal e tampão. Na Fase II, foi adicionado o SO_4^{2-} (0,6 g L⁻¹) em ambos os sistemas. Na fase seguinte, Fase III, sal (6 g L⁻¹) foi adicionado às alimentações juntamente com o SO_4^{2-} nas mesmas condições da fase anterior (Fase II). Na Fase IV, o SO_4^{2-} foi retirado dos sistemas, mas o sal (6 g L⁻¹) foi mantido. Por fim, na Fase V, as condições iniciais, Fase I, foram reestabelecidas.

Métodos analíticos:

A DQO foi determinada de acordo com APHA (2012). A concentração de RB5 foi determinada espectrofotometricamente (DR6000, Hach, EUA) no comprimento de onda máximo de absorção (598 nm) (SILVA et al., 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As remoções médias iniciais de corante na Fase I foram de 68,83% e 74,56% para R1 e R2, respectivamente. Após a adição de SO_4^{2-} na Fase II, as eficiências de ambos os sistemas caíram, 61,45% em R1 e 67,68% em R2. Na Fase III, quando sal e SO_4^{2-} foram adicionados simultaneamente, não ocorreram grandes variações nas eficiências médias de remoção, 60,18% para R1 e 65,21% para R2. Em seguida, após a interrupção da suplementação de SO_4^{2-} no afluente, mas mantendo o sal, na Fase IV, as eficiências de remoção de cor aumentaram em ambos os sistemas, 67,72% para R1 e 71,17% para R2. Por fim, ao serem reestabelecidas as condições iniciais na Fase V, as taxas de remoção retornaram a valores próximos dos encontrados inicialmente na Fase I, 68,08% em R1 e 73,37% em R2 (Tabela 1).

Tabela 1- Parâmetros operacionais e eficiências de remoção dos reatores

Fase	I		II		III		IV		V	
Duração (dias)	39		14		14		20		18	
TDH (h)	10		10		10		10		10	
Reator	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
AQS (µM)	–	50	–	50	–	50	–	50	–	50
SO_4^{2-} (mg L ⁻¹)	–	–	600	600	600	600	–	–	–	–
NaCl (g L ⁻¹)	–	–	–	–	6	6	6	6	–	–
Remoção RB5 (%)	68,83 (1,69)	74,56 (1,89)	61,45 (1,24)	67,68 (1,03)	60,18 (1,12)	65,21 (1,36)	67,72 (0,71)	71,17 (0,72)	68,08 (1,38)	73,37 (0,41)
Remoção DQO (%)	59,58 (6,13)	48,95 (5,73)	50,60 (3,49)	39,53 (1,00)	54,12 (3,42)	46,41 (1,01)	38,22 (1,46)	34,65 (1,63)	48,31 (1,87)	40,26 (4,11)

Nota: Os desvios padrões estão mostrado entre parênteses.

As eficiências de remoção do corante RB5 na fase inicial (Fase I) não foi tão alta quanto a encontrada por outros autores para o mesmo corante usando reatores anaeróbios contínuos. Sponza e Isik (2002), utilizando um reator UASB suplementado com 3000 mg L⁻¹ de DQO (glicose) e 100 mg L⁻¹ de corante RB5 (com TDH variando de 3 a 30 h), obtiveram eficiências entre 82 e 97%. Silva et al. (2013) avaliaram o desempenho de um reator UASB, com TDH de 12 h, tratando efluente com o corante *Reactive Black 5* a 200 mg L⁻¹ e com DQO de 1000 mg L⁻¹ (etanol). Os autores obtiveram eficiências de remoção de 75% para o RB5. Essas diferenças de remoção em relação às alcançadas no experimento podem estar relacionadas ao TDH, ao tipo de substrato e à concentração deste utilizado como também às características do inóculo.

Na Fase II, com a adição do SO_4^{2-} , observou-se uma queda das taxas de remoção nos dois reatores. Amaral et al. (2014) observaram comportamento semelhante em seus experimentos com sistemas anaeróbios tratando

efluente têxtil real, cujas eficiências de remoção de sulfato foram de 41-54%, semelhantes às encontradas neste trabalho (43-55%). Os autores atribuem essa queda de remoção de cor ao fato de tanto os corantes azo quanto o sulfato serem aceptores de elétrons e acabam competindo pela fonte de matéria orgânica nos reatores anaeróbios. A ocorrência de redução de sulfato depende da capacidade da população microbiana e da disponibilidade de matéria orgânica facilmente degradável.

Com a adição do sal na Fase III, não foram verificadas grandes alterações nas remoções cor. O sal em elevadas concentrações costuma interferir na remoção de cor devido à sua influência negativa na permeabilidade da membrana celular para os íons de corante e a competição relativa entre cloreto e moléculas de corante pelos sítios ativos (OGUGBUE *et al.*, 2011).

Na Fase IV, após a interrupção da suplementação de sulfato, mas mantendo-se o sal, verificou-se um aumento das eficiências de remoção de cor, que se aproximaram do valor obtido na Fase I. Essa observação é mais um indicativo de que o sal, na concentração utilizada, não impactou o processo de remoção de cor. Taxas de remoção semelhantes foram obtidas na Fase V, indicando que a exposição do lodo ao sulfato e ao sal não geraram grandes impactos.

Em todas as fases, o reator com AQS, R2, obteve melhores eficiências de remoção de cor do que o outro sistema, R1. Como esperado o AQS atuou como mediador redox auxiliando na transferência eletrônica entre substrato e corante, melhorando o desempenho na remoção de cor.

Com relação à DQO, na Fase I, as remoções foram de 59,58% e 48,95% para R1 e R2, respectivamente. Com a adição do SO_4^{2-} na Fase II, as taxas de remoção caíram para 50,60% em R1 e 39,53% em R2. Na presença de sal e SO_4^{2-} na Fase III, as remoções de DQO foram de 54,12% em R1 e 46,41% em R2. Na fase IV, as taxas de remoção foram as menores de todo o experimento para ambos os sistemas, 38,22% para R1 e 34,65% para R2. Na última etapa, Fase V, com o reestabelecimento das condições iniciais, os sistemas não conseguiram retornar as eficiências de remoção de DQO encontradas na Fase I, ficando em 48,31% em R1 e 40,26% em R2.

No geral, os sistemas apresentaram baixas eficiências de remoção de DQO. Esses valores reduzidos podem estar relacionados à toxicidade do corante ou de seus subprodutos a alguns microrganismos. Silva *et al.* (2013) também encontraram baixos valores de remoção de DQO, cerca de 37%, operando reatores UASB, TDH de 12 h, tratando efluente com o corante RB5, 100 e 200 mg L⁻¹.

CONCLUSÕES

A adição do sulfato impactou negativamente o processo de redução de cor. Essa redução, provavelmente, está relacionada à disputa por substrato entre o sulfato e o corante. O sal, na concentração utilizada, não apresentou grande impacto nas taxas de remoção de cor. Ao longo do experimento, os sistemas não foram impactados pela exposição a esses compostos, conseguindo assim reestabelecer as condições iniciais. Como esperado, o sistema operado com o mediador redox AQS apresentou maiores eficiências de remoção de cor.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro das seguintes instituições: CNPq (por meio do Edital Universal CNPq Processo 431583/2018-8), Capes (pela bolsa de doutorado) e INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, F. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Bioresource Technology*, v. 163, 2014.
2. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-second ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 2012.

3. DOS SANTOS, A. B. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005.
4. EWUZIE, U.; SALIU, O.; DULTA, K.; OGUNNIYI, S.; BAJEH, A. O.; IWUOZOR, K. O.; IGHALO, J. O. A review on treatment Technologies for printing and dyeing wastewater (PDW). *Journal of Water Process Engineering*, 50, 2022.
5. FIRMINO, P. I. M., DA SILVA, M. E. R., MOTA, F. S. B., & DOS SANTOS, A. B. Applicability of Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) to enhance colour removal in mesophilic UASB reactors treating textile wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 2011.
6. JIN, Z.; ZHAO, Z.; LIANG, L.; ZHANG, Y. Effects of ferrous oxide on azo dye degradation in a sulfate-containing anaerobic reactor: From electron transfer capacity and microbial community. *Chemosphere*, 286, 2022.
7. OGUGBUE, C.J.; SAWIDIS, T.; ORANUSI, N. A. Evaluation of colour removal in synthetic saline wastewater containing azo dyes using an immobilized halotolerant cell system. *Ecological Engineering*, 37, 2011.
8. SILVA, M. E. R. da; FIRMINO, P. I. M.; DOS SANTOS, A. B. Reductive decolourisation of sulphonated mono and diazo dyes in one- and two-stage anaerobic systems. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.170, 2013.
9. SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 31, 2002.
10. TIAN, F.; WANG, Y.; GUO, G.; DING, K.; YANG, F.; WANG, H.; CAO, Y.; LIU, C. Enhanced azo dye biodegradation at high salinity by halophilic bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 326, 2021.
11. ZHANG, W., LIU, F., WANG, D., JIN, Y. Impact of reactor configuration on treatment performance and microbial T diversity in treating high-strength dyeing wastewater: Anaerobic flat-sheet ceramic membrane bioreactor versus upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 269, 2018.