

ANA ISABEL BATISTA DA MOTA BAÍA

***DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO EM REACTORES
ANAERÓBIOS TERMÓFILOS***

Dissertação apresentada para a obtenção do
grau de Mestre no ramo de Química pela
Universidade da Beira Interior

Orientador: Professora Doutora Isolina Maria Silva Cabral Gonçalves
Professora Auxiliar da Universidade da Beira Interior

Todo o estudo científico é simples aproximação à verdade, nunca o seu esgotamento:

“Face à realidade, o que julgamos saber claramente ofusca o que deveríamos saber”

(Gaston Bachelard, filósofo e poeta francês)

Ao João

Agradecimentos

À Professora Doutora Isolina Gonçalves pela orientação, rigor científico e dedicação manifestadas ao longo do trabalho, fundamentais para a sua conclusão.

À Professora Doutora Maria José Pacheco pelo testemunho de trabalho, pela incondicional disponibilidade e sobretudo pela coragem transmitida.

À D. Ana Brás, D. Isabel Aibéu e a todos os funcionários do Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, que directa ou indirectamente colaboraram na realização deste trabalho.

À Fitecom SA, na pessoa do Exmo. Eng.º João Carvalho, pela compreensão evidenciada face à necessidade de alteração do meu horário de trabalho, a fim de poder concretizar este estudo.

A todos, muito obrigado!

Resumo

O presente trabalho centra-se no desempenho dos reactores termófilos no tratamento de efluente têxtil simulado. Foi avaliada a influência de um bioadsorvente (dreche) na descoloração anaeróbia de corantes azo. Dois reactores *UASB* operaram a uma temperatura de $55 \pm 2^\circ\text{C}$, com um tempo de retenção hidráulico de 7 horas, alimentados com glucose, o substrato. O reactor termófilo, RT, foi inoculado com biomassa anaeróbia mista e no outro foi incorporada dreche, RT-DC, na razão de 1:4 bioadsorvente / biomassa anaeróbia mista (v/v). Os resultados indicam, no global, uma melhor performance para o RT-DC relativamente ao RT. Em média a taxa de remoção de CQO foi de $3,8 \pm 1,6$ e de $4,3 \pm 1,7$ g CQO removido/L.d, para uma concentração de corante de 60 mg/L, no RT e RT-DC respectivamente. A percentagem de remoção de cor foi, para o corante Reactive Orange 16, de $76 \pm 1\%$ no RT e para o corante Acid Orange 7 foi de $81 \pm 1\%$ no RT-DC.

Embora se tenham obtido bons resultados foi registada alguma instabilidade no sistema, causada sobretudo por variações no caudal e no pH de alimentação, conduzindo a um decréscimo na taxa de remoção de CQO. Ambos os corantes foram removidos, contudo algumas aminas aromáticas geradas como metabolitos anaeróbios continuam presentes na descarga dos reactores. Estes resultados foram confirmados através de espectros de UV-visível. A presença da dreche no RT-DC parece também contribuir para a eliminação de, pelo menos, um dos metabolitos do AO7, o 1-amino-naftol, pois não foi detectada a sua presença nos cromatogramas de HPLC. Sob condições termófilas o agente liposomal (fosfolípidos) foi testado como alternativa de co-substrato à glucose. Em ambos os reactores registaram-se aumentos das taxas de remoção de CQO e de remoção de cor. A integração do adsorvente anaeróbio no reactor (RT-DC) parece contribuir para um aumento dos parâmetros de eficiência, tais como CQO, COT e remoção da cor. Assim, a dreche (um resíduo da indústria cervejeira) pode ser aplicada na condição de agente modificador e adsorvente em reactores anaeróbios, representando um papel importante na performance do sistema. Seria importante a realização de estudos complementares neste tipo de degradação, para se compreender melhor a descoloração anaeróbia nestas circunstâncias.

Abstract

The present work is focused on the performance of thermophilic anaerobic reactors treating a simulated textile effluent. The influence of a biosorbent (spent brewery grains) on anaerobic decolourization of azo dyes was evaluated. Two upflow anaerobic sludge blanket reactors operating at $55 \pm 2^\circ\text{C}$, with a hydraulic retention time of 7h and fed with glucose as co-substrate were followed. The thermophilic reactor, TR, was inoculated with mixed anaerobic biomass and the integrated biosorption-anaerobic thermophilic reactor, TR-B, was inoculated with a 1:4 biosorbent /mixed anaerobic biomass ratio (v/v). Results indicate an overall better performance for the TR-B system relatively to TR. In average a COD removal rate of 3.8 ± 1.6 and 4.3 ± 1.7 g COD removed/L.d for a dye concentration of 60 mg/L could be achieved for TR and TR-B respectively. The percentage of colour removal was in average, for dye Reactive Orange 16, of $76 \pm 1\%$ in TR and for the dye Acid Orange 7 of $81 \pm 1\%$ in the TR-B system. Although these good results have been obtained, some instability of both systems were registered, caused mainly by flowrate and pH feed variations, leading to a decrease of the COD removal rates. Both dyes were removed, however some aromatic amines generated as anaerobic metabolites still remained in the out of the reactors. These results were checked by UV-visible spectra. The presence of spent brewery grains in the reactor TR-B seems also to contribute for the elimination of, at least, one of the AO7 metabolites, the 1-amino-naphthol, since its presence was not detected in the HPLC chromatograms. Under thermophilic regime a liposome agent (phospholipids) tested as an alternative co-substrate to glucose in both reactors for decolourization tests depicted an increase of both COD and colour removal rates. The integrated anaerobic-biosorption reactor (TR-B) seems to display an improvement of the efficiency parameters, such as COD, TOC and colour removal. This shows that spent brewery grains (a by-product of brewery industry) could be applied as a conditioning along with as an adsorbent agent in anaerobic reactors, playing an important role in the performance of the system. Some complementary studies on its degradation are also necessary in order to have a better understanding of the anaerobic decolourization under these circumstances.

Abreviaturas

AO7	<i>Acid Orange 7</i>
C.I.	<i>Colour Index</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta
RO16	<i>Reactive Orange 16</i>
rpm	Rotações por minuto
RT	Reactor termófilo
RT-DC	Reactor termófilo com dreche
SBG	<i>Spent Brewer's Grains</i>
SBR	<i>Sequential Batch Reactor</i>
SS	Sólidos suspensos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TRH	Tempo de retenção hidráulico
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UV	Ultravioleta

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1 Aspectos da Indústria Têxtil	4
2.2 A cor no efluente têxtil	5
2.3 Processos de tratamento	11
2.3.1 Processos físicos	12
2.3.2 Processos químicos	13
2.3.3 Processos biológicos	13
2.4 Tratamento anaeróbio	13
2.4.1 Química e bioquímica do processo	16
2.4.2 Processos Termófilos	18
2.4.3 Tratamento Anaeróbio Aplicado à Remoção de Corantes Azo	20
2.4.4 Tratamento Anaeróbio na Europa	21
2.5 Valorização da dreche cervejeira	21
2.5.1 Processo de obtenção	22
2.5.2 Composição química e propriedades físico-químicas	23
2.5.3 Aplicações	24
2.5.4 Vias de metabolismo anaeróbio de componentes associados à Dreche	30
3. Material e métodos	32
3.1 Inóculo	32
3.2 Meio de cultura	32
3.3 Corantes	34
3.4 - Métodos analíticos	35
3.5 - Metodologia experimental	36

4. Degradação do corante por tratamento anaeróbio.....	38
4.1 - Fase de adaptação dos reactores.....	38
4.2 - Remoção de CQO	38
4.3 Descoloração	42
4.4 Remoção de COT	44
4.5 Comparação do comportamento do leito dos reactores.....	48
4.6 Influência do substrato principal no funcionamento do RT e RT-DC	52
5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro	55
Bibliografia.....	57

1. Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm-se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido, principalmente, ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da actividade industrial. As alterações na qualidade do solo, do ar e da água têm atingido proporções catastróficas. Sem dúvida que a contaminação das águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Neste contexto, a economia da água em processos produtivos deve receber especial atenção devido ao valor que se associa a este bem de primeira necessidade (Kunz *et al.*, 2002).

No sector têxtil, em particular os processos húmidos geram elevados volumes de efluentes, os quais não sendo correctamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (Kunz *et al.*, 2002).

Historicamente, a indústria têxtil sempre se localizou na proximidade de rios e ribeiras, que disponibilizavam a água necessária para o processo produtivo, recebendo em troca os efluentes gerados. Esta indústria caracteriza-se por requerer elevadas quantidades de água e de produtos químicos, produzindo assim, efluentes de grande variabilidade quanto ao volume e quanto á composição (Vandevivere *et al.*, 1998). O maior inconveniente da descarga indiscriminada destes resíduos, reside no facto destes conterem substâncias orgânicas e inorgânicas de difícil degradação, mesmo a longo prazo.

Os problemas ambientais associados à indústria têxtil derivam, entre outros, do uso de corantes orgânicos. Um grande número destes compostos é recalcitrante e apresenta carácter carcinogénico e mutagénico (Soares, 2000). Tendo em conta que a maioria dos resíduos são lançados em recursos naturais, sem qualquer tipo de tratamento, tornou-se urgente aprofundar a investigação nesta área. Estas visam a elaboração de métodos eficazes e económicos para a eliminação destes compostos dos rios de forma integral. Como processos de remoção deste tipo de compostos podem referir-se processos biológicos e físico-químicos como a coagulação – floculação, tecnologias de membrana em associação com processos de oxidação, nomeadamente electroquímica, oxidação avançada incluindo fotocatalise e ozonólise, entre outros. Nas últimas décadas tem-se assistido ao avanço significativo dos processos biotecnológicos, na remediação dos

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

ecossistemas. Neste âmbito, os fungos, as leveduras e microrganismos têm sido investigados na remoção da carga poluente têxtil. Relativamente aos bioprocessos, a sua aplicação na degradação de corantes azo tem sido efectuada quer por via anaeróbia, quer aeróbia. De acordo com a literatura os corantes, de uma maneira geral, são biodegradados. A susceptibilidade destes compostos à degradação biológica depende do tipo de grupo substituinte associado aos anéis aromáticos presentes na sua estrutura química (Camargo, 2002; Corso, 2002).

Em geral a quebra da ponte azo efectua-se por um processo redutivo, originando aminas aromáticas, as quais poderão ser posteriormente eliminadas por diferentes vias metabólica. Neste contexto, a integração de bioprocessos parece constituir uma alternativa viável à mineralização de corantes. Os produtos da descoloração resultantes de bioprocessos redutivos poderão ser eliminados via metabólica anaeróbia, desde que se desenvolva no sistema uma maior diversidade microbiológica, o que pode ser conseguido por adição de substratos mais complexos. Estes poderão simultaneamente funcionar nas suas diferentes etapas de degradação, como bioadsorventes e como transportadores de electrões, complementando as vias metabólicas associadas à descoloração e mineralização destes compostos. A adição de bioadsorventes à biomassa anaeróbia, pode ser conseguida valorizando-se um subproduto ou um resíduo de outro processo instalado, como a dreche resultante da produção cervejeira. Sendo a dreche constituída basicamente por celulose, arabinóxileno, lenhina, proteínas e lípidos, a bioeliminação simultânea desta permitirá obter, não apenas ganhos energéticos (produção de metano e hidrogénio), como também remover compostos xenobióticos como os corantes. Para além da poluição estética, estes podem contribuir para a carência química de oxigénio nas águas, contaminação de solos e originar mutações genéticas em espécies dos ecossistemas, sendo a sua eliminação uma preocupação pertinente e actual dos investigadores nesta área (Camargo, 2002; Corso, 2002).

Neste trabalho procurou desenvolver-se um processo integrado anaeróbio no qual se incorporou um bioadsorvente, dreche cervejeira, com o intuito de avaliar a sua aplicação na bioeliminação de corantes azo. Mais especificamente, pretendeu-se contribuir para o estudo de processos alternativos aos reactores anaeróbios termófilos convencionais “UASB - *upflow anaerobic sludge blank*”.

A influência do tipo de corante azo, ácido e reactivo no sistema integrado anaeróbio – biosorção operado em regime termófilo, bem como da presença do bioadsorvente no

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

processo de descoloração está descrita nos capítulos 3 e 4. Estes capítulos seguem-se ao capítulo 2, no qual se apresenta o estado da arte relativo à bioremoção de corantes têxteis. No último capítulo, capítulo 5, efectuou-se uma análise global à viabilidade do processo, tendo por base os resultados parciais obtidos na preparação da presente dissertação.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Aspectos da Indústria Têxtil

Estima-se que o sector têxtil tenha um consumo de água da ordem dos 90.000 a 800.000 m³/ano, o que representa uma utilização de cerca 50 a 250 m³ por tonelada de produto têxtil (APT, 2000).

Os efluentes têxteis podem apresentar elevadas cargas orgânicas, principalmente os provenientes da lavagem das lãs, com valores entre 30 a 150 g/L expressos em CQO (carência química de oxigénio). Este tipo de efluentes é essencialmente constituído por gorduras, sujidades orgânicas e inorgânicas, detergentes, álcalis, pesticidas (organofosfatos) e insecticidas. Apresentam uma razão CQO/CBO₅ (carência bioquímica de oxigénio) entre 2,5 e 3, elevado teor de sólidos suspensos (SS), entre 18 e 80 g/L e valores de pH entre 8 e 10 (Brás, 2003).

A ultimação têxtil engloba o conjunto de operações a que um “tecido” é submetido após a sua fabricação até estar pronto para a sua confecção. Essas operações, às quais se pode aplicar também a designação de **enobrecimento têxtil**, podem ser subdivididas da seguinte forma:

- Tratamento prévio ou preparação, conjunto de operações necessárias para preparar o material para ser tingido, estampado ou receber um dado acabamento; estas operações são por vezes designadas genericamente apenas por branqueamento.
- Tingimento, operação de coloração uniforme do material têxtil.
- Acabamentos propriamente ditos, efectuados sobre o tecido já branqueado, tingido ou estampado, conforme o caso, de forma a torná-lo mais adequado para o fim em vista (Araújo e Castro, 1986).

Nas fases de ultimação têxtil intervém como matérias-primas não só o material têxtil como também diversos produtos, desde a água, resinas, corantes, detergentes, entre outros. A água é, em termos de quantidade, a principal matéria-prima na ultimação

têxtil. É um factor determinante na localização de fábricas: em locais onde a água é mole e na proximidade de cursos de água (Araújo e Castro, 1986).

Estima-se que mais de 50% do corante utilizado, dependendo do tipo, é rejeitado no efluente durante o processo de tingimento. Este tipo de efluentes industriais deveria ser tratado antes da descarga para o meio ambiente (Supaka *et al.*, 2004).

Os efluentes provenientes do processo de enobrecimento têxtil apresentam um pH que pode variar desde valores ácidos a alcalinos, dependendo do tipo de fibra, do tipo de corante utilizado e da quantidade de base usada nas operações de ultimação (Brás, 2003).

2.2 A cor no efluente têxtil

A cor é um dos factores de sucesso comercial dos produtos têxteis. Cada vez mais os consumidores exigem produtos de elevada qualidade. Consequentemente, estes produtos têm de apresentar, entre outras características, solidez à luz e à lavagem. Assim, para além da optimização dos processos, os corantes usados devem ser estáveis, para resistirem aos vários tratamentos usados no processo têxtil, sendo para isso utilizadas substâncias cada vez mais difíceis de degradar (Soares, 2000). As moléculas de corante e alguns produtos resultantes da sua degradação podem ser tóxicos ou conter metais pesados que, uma vez libertados, podem inibir a actividade biológica (Brás, 2003).

A cor é o primeiro sintoma de contaminação visível no efluente. A remoção de cor nos efluentes têxteis é hoje uma prioridade, constituindo um sério desafio à indústria têxtil e a organismos e empresas dedicadas ao tratamento de águas residuais (Soares, 2000).

A fracção de corante rejeitada nas águas residuais têxteis, depende do tipo de fibra processada, do tipo de corante aplicado e da tecnologia de tingimento. A tabela 2.1, apresenta os valores médios para os diferentes parâmetros que constituem um efluente após tingimento.

Tabela 2.1 Características de um efluente após processo de tingimento (adaptado de Figueiredo, 2006).

Parâmetro	Valores Médios	Unidades
CQO	1100 – 4600	mg O ₂ /L
CBO ₅	10 – 1800	mg O ₂ /L
ST	500 – 14100	mg/L
STD	≈ 50	mg/L
pH	5 – 10	
Cor	1450 – 4750	mg/L
Água	8 - 300	L/Kg

Até meados do século XIX apenas eram utilizados corantes naturais, cujo nome estava relacionado com a planta (ou animal ou mineral) donde eram extraídos. Com o aparecimento dos corantes sintéticos, a nomenclatura começou a complicar-se; os inúmeros nomes comerciais existentes encontram-se sistematizados no conhecido “*Colour Index*” (C.I.), espécie de dicionário dos corantes editado pela *Society of Dyes and Coulorists* e pela *Americ Association of Textile Chemists and Clorists* (Araújo e Castro, 1986).

Relativamente à classificação dos corantes, se para os químicos interessa fundamentalmente a constituição química, para os têxteis interessa mais o seu comportamento tintorial, relacionado com as condições de aplicação. Na tabela 2.1 encontram-se, por ordem alfabética, os diferentes tipos de corantes, de acordo com a classificação por utilização, bem como a sua aplicação às diferentes fibras têxteis.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Tabela 2.2 Corantes de acordo com a sua aplicação às diferentes fibras (Araújo e Castro, 1986).

Tipo de Corante \ Tipo de Fibra	Proteica (lã, seda)	Celulósica (algodão, viscose)	Acetato e Triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Ácido	XX	-	-	XX	-	-
Azóico	-	XX	X	X	X	X
Básico (ou catiónico)	-	-	-	-	-	XX
de Cuba	X	XX	-	-	-	-
de Cuba solubilizado	X	XX	-	-	X	-
Directo	X	XX	-	X	-	-
Disperso	-	-	XX	XX	XX	XX
Ftalocianina	-	XX	-	-	-	-
Metalífero	XX	-	-	XX	-	-
a Mordente	XX	-	-	-	X	-
de Oxidação	-	X	-	-	-	-
Pigmento(*)	X	X	X	X	X	X
Reactivo	XX	XX	-	X	-	-
Sulfuroso	-	XX	-	-	-	-

XX Muito adequado

X Adequado

(*) Não pode ser considerado um verdadeiro corante – pigmentos

Os corantes também podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química, tendo em conta o grupo cromóforo responsável por lhe conferir cor. A cor resulta da absorção de radiação visível pela molécula de corante, devida à presença desses mesmos grupos. Estes são constituídos por um sistema de electrões com ligações duplas conjugadas, e do grupo funcional ou auxocromo, que é um substituinte, doador ou aceitador de electrões que intensifica a cor do cromóforo, alterando a energia global do sistema de electrões. Os grupos cromóforos mais frequentes são: -C=C-; -C=N-; -C=O-; -N=N-; -NO₂; os grupos auxocromos são: -NH₃; -COOH; -SO₃H e -OH (Correia *et al.*, 1994; Van der Zee, 2001).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Esta classificação define um grande número de classes estruturais diferentes de corantes e pigmentos. À classe mais importante pertencem os corantes azo (monoazo, diazo, triazo e poliazo, consoante o número de ligações azo, -N=N-, existentes na molécula do corante). Este grupo de corantes constitui cerca de dois terços dos corantes orgânicos listados. Os corantes antraquinónicos possuem um grupo cromóforo antraquinónico, podendo este estender-se a outras estruturas policíclicas de quinonas. Os corantes triarilmetanos constituem a classe comercial mais representativa, vulgarmente aplicados em meio ácido, básico e a mordente (Kunz *et al.*, 2002).

Em seguida descrevem-se de forma mais pormenorizada as diferentes classes de corantes em função do grupo cromóforo.

Corantes Antraquinónicos – dentro desta classe de corantes encontram-se corantes ácidos, mordentes, dispersos, básicos, directos, reactivos, entre outros.

Os corantes reactivos possuem um grupo electrófilo capaz de formar uma ligação covalente com grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e com grupos amino das poliamidas. Com este tipo de corantes, a reacção química processa-se directamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxilo da celulose. Como exemplo temos o Reactive Orange 16 (figura 2.1). Considerando os corantes dispersos, insolúveis em água, aplicam-se geralmente no tingimento de fibras celulósicas e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante hidrolisa-se e a forma, inicialmente, insolúvel precipita lentamente na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Normalmente, estes processos ocorrem na presença de agentes dispersantes, com longas cadeias, que estabilizam a suspensão do corante, facilitando assim, o contacto entre o corante e a fibra (Guaratini, 1999; Zanoni, 1999).

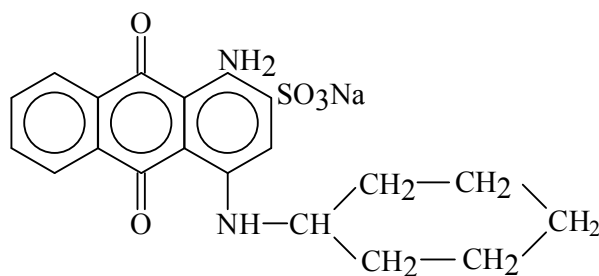


Figura 2.1 Corante antraquinónico, *Reactive Orange 16*.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Corantes Triarilmetanos - são corantes aniônicos portadores de um ou mais grupos sulfônicos.

Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água; aplicam-se no tingimento de fibras proteicas (lã, seda) bem como em fibras de poliamida sintética. Após neutralização do corante, este liga-se à fibra através de uma troca iônica que envolve o par de electrões livre dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas na forma não protonada (Guaratini, 1999; Zanoni, 1999).

Importantes no tingimento de fibras proteicas e poliamida. Têm a característica de possuir um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição *orto* relativamente ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com iões metálicos. Neste caso, o processo de tingimento explora a capacidade de interacção entre o metal e os grupos funcionais portadores de pares de electrões livres, como os que se encontram nas fibras proteicas (Guaratini, 1999; Zanoni, 1999).

Corantes Ftalocianinas – corantes direccionados para o tingimento de fibras de celulose (algodão, viscosa, etc), através de interacções de Van der Waals.

A afinidade do corante pela fibra aumenta pela presença de electrólitos, pela planaridade da configuração da molécula do corante ou pela dupla ligação conjugada, que permite um aumento da adsorção do corante sobre a fibra. Este grupo de corantes contém, normalmente, mais do que um grupo azo (Guaratini, 1999; Zanoni, 1999).

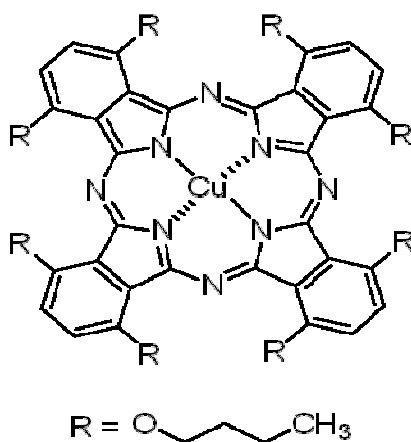


Figura 2.2 Corante Ftalocianina, *Copper(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine*.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Corantes azo – os corantes azo constituem o maior grupo de corantes usados mundialmente, representando cerca de 50% da produção total (*Eropean IPPC*, 2002).

Quimicamente são caracterizados por um ou mais grupos azo (-N=N-). Em conjunto com as estruturas aromáticas adjacentes formam um sistema conjugado de electrões, que facilita a sua deslocalização das orbitais π , possibilitando a absorção de diferentes níveis de energia, na zona do visível.

A reacção de síntese destes corantes, mais generalizada, é denominada de diazotação: consiste no acoplamento de um sal de diazónio, resultante de uma amina aromática diazotada, com um anel de benzeno ou naftaleno, substituído por grupos aceitadores ou dadores de electrões, como os grupos amino, hidroxilo, cloro, nitro, metilo e sulfónico. Jogando com o número de grupos azo, tipo de anel aromático e tipo de posição dos substituintes, conseguem sintetizar-se muitos corantes azo, com uma enorme variedade de cores e intensidades. Estas características e o facto de serem moléculas quimicamente estáveis, sintetizadas com relativa facilidade, tornam estes corantes os mais usados industrialmente. Estima-se que existam mais de 10000 corantes azo comercializados, não só na indústria têxtil, mas na indústria do papel, alimentar e farmacêutica (Brás, 2003).

Pela sua elevada diversidade ao nível de cores e intensidades, os corantes azo têm a particularidade de poderem ser aplicados nos mais diversos materiais: fibras têxteis (naturais como a lã, seda, algodão e não naturais, viscose, poliésteres, polivinílicos e outras); plásticos; papel; curtumes; óleos minerais; ceras; alimentos; cosméticos; produtos farmacêuticos (Figueiredo, 2006).

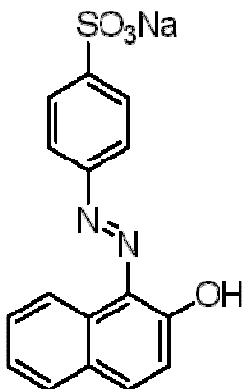


Figura 2.3 Exemplo de corante azo, *Acid Orange 7*.

2.3 Processos de tratamento

As técnicas de tratamento baseadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de partículas materiais. No entanto, a remoção de cor e a remoção de compostos orgânicos dissolvidos, apresenta algumas deficiências. Os processos de adsorção em carvão activado são mais eficientes, contudo, sendo a superfície química do carvão positiva, a adsorção de corantes de carácter catiónico torna-se uma limitação. Tendo em conta alguns destes inconvenientes, a utilização de processos que realmente degradem as substâncias de interesse, tem vindo a aumentar. Dentro destes processos destrutivos, os processos biológicos têm particular interesse, principalmente por causa da relativa facilidade que se encontrou na implementação de sistemas que operam em grande escala. Os processos biológicos utilizados mais frequentemente são os sistemas de lamas activadas: agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e, ao mesmo tempo, flocular grande parte da matéria orgânica. Mas este processo têm um grande inconveniente, para além de ser bastante susceptível à composição do efluente, produz um grande volume de lamas (Kunz *et al.*, 2002). Na tabela 2.3 encontram-se exemplos de tecnologias físico-químicas que podem ser aplicadas, quer como tratamento primário e/ou secundário, quer como afinação na depuração das águas residuais têxteis.

Tabela 2.3 – Tecnologias fisico-químicas utilizadas na remoção de corantes das águas residuais têxteis (adaptado de Figueiredo, 2006).

Tecnologia	Características
Filtração por membrana	<ul style="list-style-type: none">• Necessita de tratamento posterior relativamente ao concentrado.• Custos de implementação elevados.
Adsorção	<ul style="list-style-type: none">• Aplicação de carvão activado como adsorvente.• Custos elevados relativamente ao carvão activado (dificuldade de desorção do corante).
Coagulação/Floculação	<ul style="list-style-type: none">• Aplicação como tratamento primário.• Aplicação como tratamento secundário.• Aplicação como tratamento de afinação.• Obtenção de elevado volume de lamas químicas.
Troca iónica	<ul style="list-style-type: none">• Aplicação baseada na adsorção electrostática.• Remoção efectiva de corantes reactivos.• Custos elevados associados à regeneração do permutador iónico.
Processos electroquímicos	<ul style="list-style-type: none">• Possibilidade de formação de subprodutos desconhecidos.• Formação de espumas.• Elevados custos associados ao processo.

2.3.1 Processos físicos

Os processos físicos têm como principal função separar os sólidos em suspensão existentes nas águas residuais. Estes sólidos são eliminados por ordem crescente de tamanho. As operações mais importantes que fazem parte deste tipo de tratamento são: flotação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e centrifugação (Alonso *et al.*, 2004).

2.3.2 Processos químicos

Os processos químicos procuram a eliminação da matéria orgânica não metabolizada totalmente, após a aplicação de um processo biológico, ou que não é biodegradável. Estes processos incluem operações de oxidação química, adsorção, permuta iónica, processos de membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, etc), entre outros (Alonso *et al.*, 2004).

2.3.3 Processos biológicos

O principal objectivo do tratamento biológico é eliminar a matéria orgânica biodegradável presente nos efluentes. Criam-se as condições necessárias para que um grupo de microrganismos seja capaz de assimilar o substrato orgânico, transformando-o em dióxido de carbono e água, no caso de microrganismos aeróbios, ou dióxido de carbono e metano, quando se trata de microrganismos anaeróbios. Este tipo de tratamentos supõe a aplicação dos processos naturais de auto-depuração, levados a cabo em condições controladas. Ao reduzir a matéria orgânica consegue-se baixar a carência de oxigénio, tanto biológica como química, bem como a toxicidade da vida aquática dos efluentes. Também se incluem nestes processos biológicos, aqueles processos cujo principal objectivo é a eliminação de nutrientes (nitrogénio e fósforo) (Alonso *et al.*, 2004).

Como tecnologia de tratamento os bio-reactores anaeróbios têm sido dos mais implementados no tratamento de efluentes industriais. Estes sistemas apresentam uma elevada diversidade de aplicação, operando quer em regime termófilo, quer mesófilo (Alonso *et al.*, 2004).

2.4 Tratamento anaeróbio

Foi em 1977, na Holanda, que surgiu o primeiro reactor anaeróbio em grande escala. Com a capacidade de 1000 m³ este reactor de manto de lamas e fluxo ascendente ou reactor *UASB* (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), era utilizado no tratamento de efluentes provenientes da produção de açúcar de beterraba (Lettinga *et al.*, 1980). Este

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

reactor foi o principal impulsionador da digestão anaeróbia como processo de tratamento de efluentes líquidos industriais.

Este tipo de reactor possibilita a obtenção de uma biomassa anaeróbia de morfologia granular, de baixo índice volumétrico de lamas, conseqüentemente, boas propriedades de sedimentação, sem necessidade da presença de um suporte inerte (Lettinga *et al.*, 1980; Van Lier *et al.*, 2001).

Os reactores *UASB*, conseguem operar a baixos tempos de retenção hidráulico, praticamente independentes do tempo de retenção de sólidos, pois possuem uma elevada capacidade de retenção de biomassa sem necessitar de reciclagem externa. Estas características hidrodinâmicas permitem a diminuição do volume do reactor, ou seja, há uma redução de custos de implementação e manutenção. Para além disso, conseguem depurar cargas orgânicas na ordem dos 10 a 15 Kg CQO/(m³.d) (Lettinga., 1992). Comparando-os com os sistemas anaeróbios convencionais, toleram melhor os compostos tóxicos ou inibitórios, pois a biomassa presente em elevada concentração está protegida pela estrutura granular (Dolon *et al.*, 1997).

Calcula-se que estejam em funcionamento mais de 1000 reactores *UASB* em todo o mundo, utilizados no tratamento de efluentes industriais e municipais. A formação e a estabilidade dos grânulos da biomassa, com elevada actividade biológica e boas propriedades de sedimentação, são características que determinam e justificam o sucesso de aplicação destes reactores. O mecanismo e a velocidade de granulação bem como as características da lama granular formada dependem das espécies dos microrganismos envolvidos. Ou seja, dependem das suas velocidades de crescimento e de morte, da afinidade pelo substrato e da sua capacidade para produzir polímeros específicos e das condições de operação de cada reactor. Estudos anteriores propõem um modelo para a distribuição estrutural das espécies de microrganismos nos grânulos. Estes são constituídos por três camadas concêntricas: a camada externa contém uma grande variedade de bactérias anaeróbias facultativas tais como acidogénicas, sulfatoredutoras e metanogénicas hidrogenotróficas; a segunda camada ou intermédia, contém bactérias acetogénicas e metanogénicas hidrogenofílicas; na terceira camada e última, no centro do grânulo, existem bactérias metanogénicas acetoclásticas. Este modelo pode representar a conformação geral de um grânulo com actividade metabólica em condições nutricionais óptimas para todos os grupos de bactérias presentes. Nesta estrutura os microrganismos acidotróficos dominam a região interna dos grânulos e

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

utilizam metabolitos produzidos pelas espécies acidogénicas (Buitton, 1994; Fang *et al.*, 1994).

Nas últimas duas décadas foi extensa a bibliografia publicada por vários autores relacionada com a viabilidade de aplicação do reactor *UASB* no tratamento de uma vasta variedade de efluentes (McCarty, 2001), na remoção de alguns componentes tóxicos presentes em efluentes industriais, mais especificamente na remoção de sulfatos aos quais estão associados fenómenos de competição entre bactérias sulfatoredutoras e metanogénicas, por substratos orgânicos e à toxicidade do produto resultante da sua redução, o sulfureto (Lens *et al.*, 1998).

Investigações recentes demonstram que alguns compostos orgânicos não biodegradáveis sob condições aeróbias são transformados por via anaeróbia. Estes sistemas apresentam benefícios ecológicos e económicos globais muito favoráveis relativamente a tecnologias alternativas, como é o caso dos tratamentos aeróbios ou físico-químicos. Para além dos custos operacionais serem reduzidos, os custos de investimento são também inferiores devido à menor dimensão do equipamento (Figueiredo, 2006).

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo que tem por objectivos a remoção da matéria orgânica, a formação de biogás e a produção de biofertilizantes ricos em nutrientes. Assim constitui uma alternativa de tratamento para determinados efluentes industriais e sanitários. A baixa produção de lamas, a baixa necessidade de nutrientes, o facto de poder trabalhar com altas e baixas taxas orgânicas, são algumas das vantagens que caracterizam este tipo de sistemas.

Um digestor anaeróbio é um reactor biológico, onde a biomassa é mantida ao abrigo do ar e da luz. A metabolização anaeróbia é assegurada por biomassa bacteriana complexa (Edeline, 1988). Durante algum tempo, a digestão anaeróbia era aplicada no tratamento de resíduos industriais concentrados e da forma mais simples possível. Um pouco mais tarde, uma reestruturação do processo permitiu o desenvolvimento de reactores com outras configurações, bem como o tratamento de águas ou suspensões mais diluídas (Edeline, 1988).

2.4.1 Química e bioquímica do processo

De uma forma simplificada, pode dizer-se que o processo anaeróbio ocorre em quatro etapas. Numa primeira etapa, a matéria orgânica complexa é transformada em compostos mais simples (aminoácidos, açúcares), pela acção de microrganismos que a hidrolisam. Na segunda etapa, as bactérias acidogénicas transformam, por sua vez, os aminoácidos e os açúcares em compostos mais simples (ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono). Estes produtos são transformados novamente, numa terceira etapa, por acção de bactérias acetogénicas. Finalmente, os microrganismos acetogénicos transformam estes substratos em CH_4 e CO_2 .

Hidrólise – o primeiro passo da degradação anaeróbia, consiste na hidrólise ou liquefação dos biopolímeros, por meio de enzimas extracelulares, dado que as bactérias não têm capacidade para assimilar material orgânico na forma particulada. É normalmente um processo lento, sendo os lípidos, no geral, hidrolisados mais lentamente que as outras macromoléculas. A velocidade da hidrólise é afectada por um grande número de factores, entre os quais a superfície específica e varia com o tipo de substrato. Embora no caso de um substrato complexo e heterogéneo a cinética de hidrólise possa ser considerada de 1ª ordem, outras cinéticas podem descrever mais adequadamente a hidrólise de substratos simples e homogéneos. No caso de substratos complexos esta etapa pode limitar a velocidade do processo de degradação anaeróbia (Alves, 1998).

Fermentação - os substratos utilizados no processo fermentativo são os monómeros resultantes da hidrólise que, após serem transportados através da membrana celular para o interior da célula, são transformados numa variedade de produtos, entre os quais acetato, propionato e butirato. Geralmente, a população fermentativa representa cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios. O número e a diversidade das espécies bacterianas fermentativas envolvidas no processo depende largamente da composição do substrato e o comportamento da fase acidogénica afecta a metanogénese. Estudos microbiológicos da população fermentativa (ou acidogénica) em digestores anaeróbios mostram que a maioria das bactérias fermentativas são anaeróbias obrigatórias, sendo algumas anaeróbias facultativas. Estas últimas permitem manter o

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

potencial redox do meio em níveis baixos, consumindo o oxigénio que, de alguma forma, possa entrar no digester. As bactérias fermentativas têm tempos de duplicação curtos, verificando-se que a fermentação nunca é limitante no processo global da degradação anaeróbia (Alves, 1998).

Acetogénese e Metanogénese - Durante esta etapa, os produtos da fermentação são transformados em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio por acção das chamadas bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio. Exemplo de uma transformação acetogénica:



As bactérias metanogénicas, que têm uma elevada afinidade para o hidrogénio transformam-no, juntamente com o dióxido de carbono, em metano, de acordo com a seguinte estequiometria:



A metanogénese, a etapa final do processo e responsável directa pela produção de metano constitui, em muitos casos, o passo controlador do processo. As bactérias metanogénicas pertencem ao reino das *Arqueobactérias*. São anaeróbias estritas requerendo para o seu desenvolvimento um potencial redox entre -250 e -300 mv. Possuem coenzimas e cofactores específicos e degradam apenas um número limitado de substratos com baixo número de carbonos: acetato, metanol, metilaminas, formato e hidrogénio + dióxido de carbono. As equações a seguir apresentadas exemplificam algumas das transformações que ocorrem durante esta etapa:



De salientar que, em digestores anaeróbios tenta-se maximizar a conversão directa de metanol a metano relativamente às transformações acetogénicas, uma vez que a estas está associada menor remoção de carência química de oxigénio (CQO) (Alves, 1998).

2.4.2 Processos Termófilos

Foi em 1776 que Volta reconheceu que os processos biológicos anaeróbios resultavam na conversão da matéria orgânica em metano (Barker, 1956). Mais tarde, Metcalf e Eddy (1915) descrevem um sistema anaeróbio híbrido construído em 1890 por Moncrieff. Este consistia num tanque com um espaço vazio em baixo e um leito de pedra em cima. Um dos primeiros filtros anaeróbios descritos foi um leito de areia na estação experimental de Massachusetts, que se deduz ter começado a operar em 1887, com um tempo de retenção de 8 dias (McCarty, 2001).

Em Inglaterra, em 1895, Donald Cameron implementa com grande sucesso um outro processo anaeróbio, o tanque séptico. Este sistema, amplamente utilizado no tratamento de efluentes domésticos, transportava no efluente de saída matéria sólida não digerida. Facto que levantava problemas aos sistemas de tratamento a operar a jusante. A solução encontrada, estruturada por W. O. Travis em 1904, consistia num processo de tratamento composto por duas fases em que os sólidos suspensos sedimentavam num tanque, à qual deu o nome câmara de hidrólise, para fermentação autónoma. Por forma a otimizar a separação da matéria sólida do efluente, Karl Imhoff introduziu alterações neste sistema. Segundo Imhoff a matéria sólida permanecia no tanque de hidrólise por um período de tempo que ia de algumas semanas até vários meses, sendo posteriormente retirada e acondicionada (Metcalf e Eddy, 1915). Apesar de resolver alguns problemas o processo de Imhoff não mostrou ser a solução adequada para o tratamento completo de efluentes. A resolução do problema surgiu quando foi instalado em Essen-Rellinghausen o primeiro sistema aquecido de digestão de lamas num tanque de digestão em separado (McCarty, 2001). O sucesso deste sistema adveio da elevada eficiência de tratamento e do crescente reconhecimento do valor energético do metano que, para além de ser utilizado no aquecimento de digestores, foi também usado em outras aplicações (Imhoff, 1938).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

As primeiras experiências desenvolvidas com vista à aplicação de processos anaeróbios no tratamento de efluentes industriais são atribuídas a Arthur Buswell na década de 20 (McCarty, 2001). As suas pesquisas centraram-se no estudo dos processos anaeróbios e na sua aplicação ao tratamento de efluentes industriais e resíduos agrícolas. Um passo igualmente importante para o desenvolvimento dos processos anaeróbios foi dado por G. J. Stander que, ao separar as bactérias anaeróbias da corrente de saída, mantendo-as no sistema, concluiu que o tempo de retenção hidráulico podia ser reduzido até 2 dias, em vez das duas semanas ou mais utilizadas nos digestores convencionais. Esta alteração consistia num tanque de sedimentação colocado sobre o tanque de digestão, na base do qual o fluente era alimentado. Esta disposição, ao contrário da usada por Imhoff, permitia a sedimentação das bactérias entre outros sólidos, que continuamente eram reintroduzidos no tanque de digestão por gravidade, aumentando o tempo de retenção dos microrganismos no sistema. Esta evolução foi validada por aplicações à escala real, nomeadamente no tratamento de efluentes resultantes da produção e tratamento de vinho, tornando-se numa mais valia para a redução do tamanho dos reactores (Frankin, 2001).

O reactor de leito de lamas de fluxo ascendente (UASB), concebido por G. Lettinga (1980), tornou-se no reactor anaeróbio de aplicação mais bem sucedida em tratamento de efluentes industriais e municipais. As suas primeiras publicações descreviam este tipo de reactor através de duas ideias básicas. A primeira determinava que a agitação mecânica no reactor devia ser mínima para otimizar a sedimentação dos sólidos biológicos e a segunda determinava que o sistema de separação do biogás, bem como a sedimentação de sólidos, deveria ser instalado no topo do reactor (McCarty, 2001).

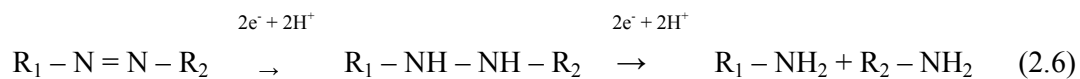
Considerando que os efluentes têxteis são descarregados a elevadas temperaturas (40-70°C), a opção por processos anaeróbios termófilos parece ser promissora, pois estes para além de serem eficazes na biodescoloração de corantes azo, favorecem a produção de biogás como fonte de energia. O metabolismo anaeróbio associado ao consórcio microbiano apresenta velocidades de reacção mais elevadas do que a dos processos mesófilos, tendo-se obtido velocidades de descoloração até seis vezes mais elevadas do que a observada em processos mesófilos (Santos, 2006).

2.4.3 Tratamento Anaeróbio Aplicado à Remoção de Corantes Azo

De uma forma geral é assumido pela maioria dos investigadores que os corantes azo são resistentes à degradação bacteriana por via aeróbia (Shaul *et al.*, 1991; Ganesh *et al.*, 1994; Pagga e Taeger, 1994). Nestas condições o mecanismo predominante de bioeliminação está dependente da adsorção do corante à biomassa (Laing, 1991; Churchley *et al.*, 1997). A degradação anaeróbia dos corantes azo ocorre por quebra redutiva da ligação azo, tendo sido propostos diversos mecanismos, nomeadamente por via enzimática, por vias metabólicas envolvendo transportadores de electrões e por via química directa entre outros (Haug *et al.*, 1991; Bumpus, 1995; Delée *et al.*, 1998). Por redução da ligação azo geram-se como produtos intermediários, aminas aromáticas, que são geralmente compostos de baixa coloração, excepto algumas aminas com grupos substituintes hidroxil e carboxil (Razo-Flores *et al.*, 1997). Dependendo do tipo de grupo substituinte presente no anel aromático, as aminas são mais ou menos susceptíveis à mineralização por via anaeróbia ou por via aeróbia. Deste modo, vários dos mecanismos propostos na literatura para o metabolismo dos corantes azo por via bacteriana envolvem duas etapas. A primeira refere-se à redução da ligação azo com formação das aminas aromáticas e a segunda permite a mineralização dessas aminas por processos oxidativos ou redutivos.

Desta forma, a aplicação de sistemas anaeróbios combinados, sequenciais ou em fase, poderá ser a solução para a resolução dos problemas ambientais causados pela descarga directa dos corantes nos ecossistemas (Lourenço *et al.*, 2001; Lourenço *et al.*, 2003).

O processo de redução da ponte azo pode ser representado pela seguinte equação:



R_1 e R_2 são os substituintes e, geralmente, correspondem a derivados de fenil e naftol (Sangaletti *et al.*, 1995).

2.4.4 Tratamento Anaeróbio na Europa

Atendendo à crescente utilização das tecnologias anaeróbias existem estudos detalhados relativos à quantidade e tipo de sistemas anaeróbios a operar em todo o mundo aplicados ao tratamento de efluentes industriais (Frankin, 2001). De acordo com este autor, num total de 2000 unidades de tratamento de efluentes cerca de 1215 unidades referem-se ao tratamento de efluentes por via anaeróbia, o que corresponde a aproximadamente 60% do total.

Nos anos 70, a preocupação com a energia permite uma alteração dos antigos digestores anaeróbios, transformando-os em reactores de alto desempenho, tendo como principal objectivo a produção de gás, bem como a diminuição da poluição.

Actualmente, como método de tratamento de efluentes, a digestão anaeróbia oferece um número de vantagens significativas, como já foi referido, tornando-se numa tecnologia de grande interesse para grande parte da indústria química. Os sistemas de tratamento anaeróbios modernos, em associação com processos biológicos e físico-químicos, são sistemas que se apresentam bastante flexíveis permitindo tratar cargas orgânicas baixas e elevadas; podem ainda operar a diferentes temperaturas, desde o regime psicrófilo (0 – 20°C) até ao regime termófilo (50 – 70°C), possibilitando a degradação desde os substratos mais simples aos mais complexos (Lettinga, 2001). De salientar a degradação de compostos xenobióticos e persistentes efectuada por bactérias metanogénicas, as quais se julgava serem mais sensíveis a este tipo de poluentes comparando com as bactérias aeróbias.

2.5 Valorização da dreche cervejeira

Actualmente existe uma grande pressão política e social, para reduzir a poluição proveniente das diversas actividades industriais. Quase todos os países em crescimento tentam adaptar-se a esta realidade, modificando os processos, de forma a reciclar os resíduos. Consequentemente, a maioria das empresas jamais deveria considerar os resíduos como desperdícios, mas sim como matéria-prima para outros processos.

A fabricação da cerveja gera grande quantidade de resíduos, contudo, a maioria destes produtos agrícolas pode ser reutilizada. Assim, comparando com outras indústrias, a fabricação da cerveja “cuida” do meio ambiente. O *spent grain* (grão da

cevada), contribui em média para 31% do peso do malte original, aproximadamente 20Kg por 100L de cerveja produzida. A sua produção em elevadas quantidades ocorre ao longo de todo o ano, a um custo moderado, não só em grandes cervejeiras como também nas pequenas (Mussatto *et al*, 2006).

2.5.1 Processo de obtenção

A cevada é o cereal mais importante no mundo, depois do trigo, milho e arroz. É usado principalmente em alimentos para animais ou como matéria-prima na produção de cerveja. O grão da cevada é rico em amido e proteínas e é composto por três partes principais: germe (embrião); endosperma (inclui o aleurona e o endosperma amiláceo) e o invólucro da semente. Este último pode dividir-se em três fracções: o tegumento (interior das camadas que rodeiam o aleurona); o revestimento do tegumento (camada do pericarpo) e a própria casca. O pericarpo é um pouco parecido com cera e é ligeiramente à prova de água e o tegumento actua como uma membrana semi-permeável. A interface pericarpo-tegumento define efectivamente o exterior e o interior da parte central, ou seja, do núcleo. As paredes da célula são compostas, principalmente, por linhocelulose mas também contém pequenas quantidades de proteínas, resinas e taninos (Mussatto *et al*, 2006).

Na preparação da fabricação da cerveja, após a colheita, a cevada é limpa e escolhida classificando-se conforme o seu tamanho. Após um período de descanso de 4 -6 dias, a cevada torna-se malte, num processo controlado de germinação que proporciona o aumento do conteúdo enzimático do grão. O processo de formação do malte inclui três etapas fundamentais: impregnação, germinação e secagem. A figura 2.4 é uma representação esquemática, não só do processo de obtenção do malte como também da produção do “grão cervejeiro” (SBG – *Spent Brewery Grain*).

O processo de fabrico da cerveja é selectivo, removendo apenas aqueles nutrientes do malte necessários para produzir a cerveja não fermentada: desperdícios lavados, proteínas insolúveis em água e os resíduos das paredes das células da casca (Mussatto *et al*, 2006).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

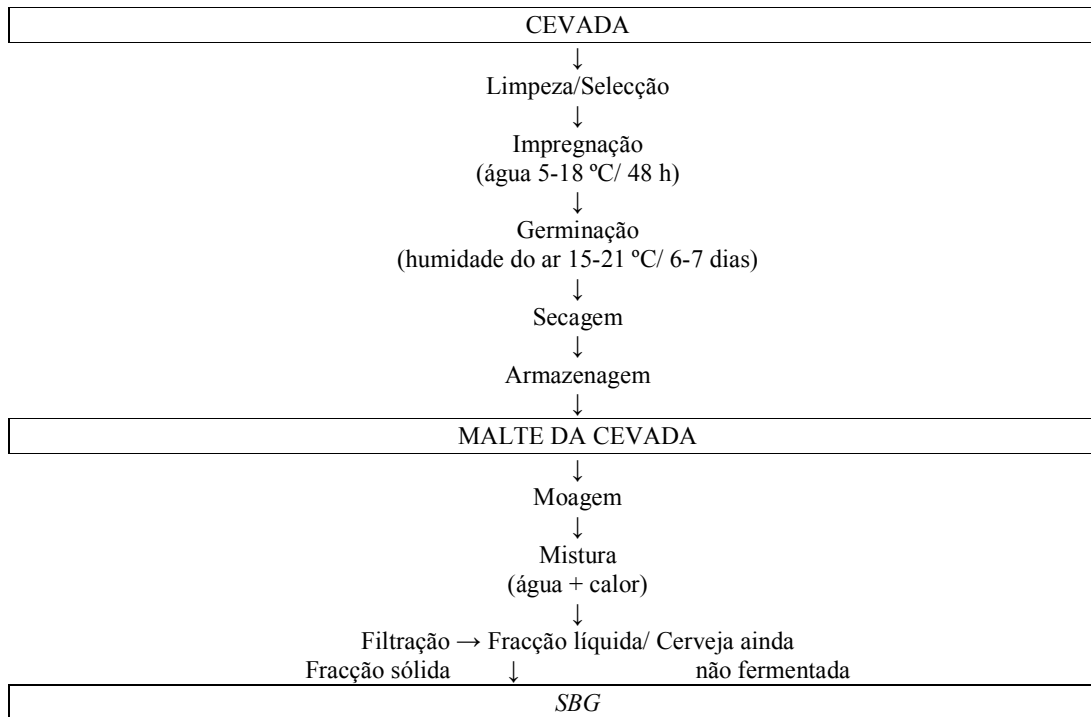


Figura 2.4 - Representação esquemática do processo de obtenção da SBG a partir da cevada (adaptado de Mussatto *et al*, 2006).

2.5.2 Composição química e propriedades físico-químicas

Os principais componentes do grão seco são a casca, o pericarpo e o tegumento. Este conjunto é rico em celulose, polissacáridos não – celulósicos e lenhina; também pode conter algumas proteínas e lípidos. A casca contém consideráveis quantidades de sílica e muitos dos compostos polifenólicos do grão da cevada. Estima-se que 25% dos minerais presentes na cevada apresentam-se como silicatos.

A composição química do grão varia de acordo com a variedade da cevada, a altura da colheita, as condições em que ocorre a formação do malte e com a quantidade e o tipo de complementos adicionados no processo de fabrico da cerveja. O grão da cevada seco é considerado um material linhocelulósico rico em proteína e fibra, cerca de 20% e 70% da sua composição, respectivamente. Examinação microscópica mostrou a presença de numerosos tecidos fibrosos oriundos da superfície das camadas do grão de cevada original. Os principais constituintes destes tecidos fibrosos são: arabinóxileno,

lenhina (macro molécula polifenólica) e celulose (um homopolímero linear composto por unidades de glucose). Na tabela 5.1 encontram-se os principais constituintes químicos do *SBG* (Mussatto *et al.*, 2006).

Tabela 2.4 Composição química da dreche (Mussatto *et al.*, 2006)

COMPONENTE	<i>SBG</i> (% peso seco)
Celulose	16,8
Arabinóxileno	28,4
Lenhina	27,8
Proteínas	15,2
Lípidos	Nd
Cinza	4,6

A dreche contém, além destes constituintes, minerais, vitaminas e aminoácidos. O cálcio, o cobalto, o cobre, o ferro, o magnésio, o fósforo, o potássio, o selénio, o sódio são alguns dos minerais que fazem também parte da sua composição e estão presentes em concentrações abaixo de 0,5% (Mussatto *et al.*, 2006).

2.5.3 Aplicações

Embora a dreche seja o principal desperdício no processo de fabrico da cerveja, tem recebido pouca atenção como um produto vendável. Este tipo de resíduos é, frequentemente, um problema ambiental. Contudo, devido à sua composição química pode ter valor como matéria-prima noutros processos. De seguida citam-se alguns sectores de actividade que podem incorporar a dreche para valorização.

Alimentação animal - até agora, a principal aplicação do grão seco da cevada tem sido na alimentação animal (principalmente para gado) devido ao elevado teor de proteínas e fibra. Alguns estudos demonstraram que o grão seco é um excelente ingrediente na alimentação de ruminantes, desde que combinado com uma fonte de nitrogénio barata, tal como a ureia, fornecendo todos os aminoácidos essenciais. Sendo

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

um suplemento com elevado valor nutricional, estimula o aumento da produção de leite, sem afectar a fertilidade animal.

Se o grão seco é incorporado nas dietas alimentares do gado, o conteúdo total sólido de leite e a gordura aumentam. Contudo, a concentração de glucose, proteína, albumina, ureia, triglicéridos, colesterol, fosfolípidos, sódio, potássio, cálcio, fósforo e magnésio, no plasma sanguíneo, não é afectada.

Até há algum tempo, o principal mercado para a drecche cervejeira era a alimentação do gado leiteiro, como já foi referido. No entanto, o facto de ser uma fonte de proteínas, fibras e energia, alargou o seu consumo para uma série de animais, incluindo aves domésticas, porcos e peixes.

Alguns investigadores avaliaram o *SBG* como uma possível substituição do farelo de arroz no regime alimentar dos peixes e observaram que aqueles que se alimentavam com farelo de arroz e 30% de grão de cevada tinham um aumento do peso corporal, quando comparados com aqueles que apenas ingeriam o farelo de arroz. De acordo com estes autores, o melhor desempenho no crescimento deveu-se ao aumento do conteúdo de proteínas e aminoácidos essenciais, fornecidos pelo grão seco da cevada (Mussatto *et al*, 2006).

Alimentação humana - devido ao seu relativo baixo custo e elevado valor nutritivo, o grão de cevada seco tem sido alvo de estudo por parte de empresas de flocos, biscoitos e aperitivos. Contudo, o grão é demasiado granular para adição directa na alimentação, sendo por isso necessário convertê-lo primeiro a farinha. Farinha com elevado teor de proteína, preparada a partir do grão seco da cevada, foi incorporada, com êxito, num grande número de produtos de padaria, incluindo pão, bolos, biscoitos, mistura de cereais, etc. A adição do grão seco da cevada melhora o valor nutricional do pão. A adição de 10% do grão seco aumenta o teor de proteínas e de aminoácidos essenciais em 50 e 10%, respectivamente, e duplica o conteúdo de fibra relativamente aos valores obtidos para o pão tradicional, sem o grão seco da cevada. Estes pães têm menos 7% de calorias. A densidade calórica é cerca de metade da maioria dos cereais.

A ingestão do grão de cevada seco, ou produtos derivados, pode trazer benefícios para a saúde, como por exemplo, propiciam a diminuição de pedras vesiculares.

Quando se adicionou o grão seco da cevada à dieta dos ratos verificou-se uma diminuição da prisão de ventre e da diarreia. Estes resultados foram atribuídos ao

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

conteúdo de proteína rica em glutamina e ao elevado conteúdo de polissacarídeos não celulósicos (arabinoxileno 20-47%) (Mussatto *et al*, 2006).

Produção de energia - outro importante sector de utilização da dreche, ou grão seco de cevada, é na produção de energia, efectuada ou por combustão directa, ou por fermentação. No processo de combustão, a dreche sofre desumidificação para que o teor de humidade seja inferior a 55%. Durante a combustão há emissão de poeiras, gases tóxicos que contêm óxidos de azoto e SO₂.

O biogás é uma mistura de metano, 60-70%, dióxido de carbono e pequenas quantidades de nitrogénio e monóxido de carbono, que se pode recolher através da fermentação anaeróbia da semente da cevada. Divide-se em duas etapas, uma etapa hidrolítica e outra metanogénica. A primeira etapa ou seja, a hidrólise do material da fibra da dreche é em geral o passo controlador do metabolismo da degradação da dreche. A hidrólise é facilitada por um tratamento alcalino, conseguindo-se uma conversão de 86% de matéria seca, para um tempo de retenção no reactor de 8 dias. Pode ainda ser melhorada por um tratamento químico e térmico, com solução 0,2 M NaOH a 70⁰C, ou por tratamento enzimático com fungos produtores de celulasas, ou simplesmente por moagem.

Ezeonu e Okaka (1994) avaliaram o processo cinético e a eficiência da digestão anaeróbia, após a fermentação da dreche e obtiveram um rendimento total de 3476 cm³ de biogás /100g de dreche cervejeira, após 15 dias de digestão. Durante a etapa fermentativa e metanogénica, os organismos acidogénicos convertem macromoléculas complexas em ácidos gordos voláteis: acetato, butirato, propionato e álcoois. Posteriormente, as bactérias metanogénicas convertem estes compostos em metano (Mussatto *et al*, 2006).

A produção de biogás, permite a sua utilização nos processos industriais, como fonte de energia. Devido à crise energética mundial, a utilização de dreche na produção de biocombustíveis, constitui uma alternativa considerável, visto que é uma fonte de energia renovável. O metano, o seu principal constituinte, tem a propriedade de ser combustível e ter baixa solubilidade em água (Ezeonu, 1994; Okaka, 1994).

Bioadsorção – A dreche cervejeira pode funcionar como adsorvente, num mecanismo no qual ocorre transferência de massa de um composto de uma fase fluida

(adsorvato), para uma sólida (adsorvente). Neste caso o adsorvido pode ser retido à superfície do sólido por interacções moleculares, nomeadamente forças de van der Waals e forças hidrofóbicas, dando-se a adsorção física. Se as interacções envolverem uma ligação química entre as moléculas do adsorvido e as moléculas da superfície do sólido, a adsorção ocorre por via química (Nunes, 2004).

Os adsorventes são normalmente utilizados na forma de pó ou de pequenos grânulos, de modo a proporcionarem uma elevada área específica de adsorção e consequentemente uma maior capacidade de remoção do adsorvato. Sendo a dreche um adsorvente de baixo custo, têm sido feitas investigações sobre a possibilidade de utilização quer na adsorção de metais pesados, quer de corantes (Low *et al.*, 2000; Nunes, 2004).

As experiências mais utilizadas em adsorção relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente (q) e a concentração de equilíbrio de adsorvato (C), a temperatura constante (Kennedy e Cabral, 1993). Quando o equilíbrio termodinamico (da concentração de adsorvato) entre a solução e o adsorvente é alcançado não ocorre mais adsorção. Este equilíbrio é definido pelas concentrações de adsorvente e adsorvato no sistema tendo em conta as condições de temperatura e pH (Proctor e Toro-Vasquez, 1996).

De seguida são apresentados os dois modelos mais utilizados na explicação do processo de adsorção isotérmica, o modelo de Freundlich e o modelo de Langmuir. O primeiro modelo é empírico enquanto o segundo apresenta uma expressão teórica resultante do pressuposto de que as moléculas de adsorvato formam uma monocamada (Nunes, 2004).

Isotérmica de Langmuir – com o objectivo de interpretar o fenómeno de adsorção de gases Langmuir propôs um modelo baseado nos seguintes pressupostos (Atkins, 1986; Geankoplis, 2001):

- Todos os locais de adsorção são equivalentes entre si e a superfície é uniforme;
- As moléculas adsorvidas estão localizadas em locais específicos ou seja só se observa a formação de uma monocamada;

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

- A capacidade de uma molécula ser adsorvida num determinado local é independente da ocupação dos locais vizinhos;
- No equilíbrio, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção.

Então, o equilíbrio dinâmico é dado por:



K_a representa a constante de velocidade para a adsorção e K_d representa a constante de velocidade para a desorção. A velocidade de adsorção é proporcional à pressão parcial (p) de A e ao número de locais vagos $N(1-\Theta)$, em que N é o número total de locais e Θ designa a fracção de posições ocupadas na superfície.

$$d\Theta/dt = K_a p N(1-\Theta) \quad (2.8)$$

A velocidade de modificação de Θ na desorção é proporcional ao número de locais ocupados, $N\Theta$:

$$d\Theta/dt = -K_d N\Theta \quad (2.9)$$

No equilíbrio a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção, assim, resolvendo a equação resultante desta soma resulta a expressão da isotérmica de Langmuir (Atkins, 1986):

$$\Theta = K_p / (1 + K_p) \quad \text{em que } K = K_a / K_d \quad (2.10)$$

Como se trata da adsorção de uma substância em solução a equação anterior assume a forma (Geankoplis, 2001):

$$q = (q_{\text{máx}} C) / (K + C) \quad (2.11)$$

onde:

q – concentração de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente

$q_{m\acute{a}x}$ – concentração máxima de soluto adsorvido

C – concentração de equilíbrio do soluto em solução

K – constante de equilíbrio para a adsorção

Após tratamento matemático da equação (2.11) obtém-se a expressão,

$$1/q = (K/Cq_{Max}) + (1/q_{m\acute{a}x}) \quad (2.12)$$

Esta expressão permite construir o gráfico $1/q$ versus $1/C$ de forma a obter-se o coeficiente angular e a ordenada na origem que permite determinar $q_{m\acute{a}x}$ e K . Estes parâmetros indicam, respectivamente, a área superficial do adsorvente e a intensidade do adsorvente (Nunes, 2004).

A isotérmica de Langmuir representa a adsorção ideal. Pois é bastante frequente os casos em estudo distanciarem-se desta equação. Tendo em conta as condições dadas para a aplicação deste modelo, a mais importante visa o facto de se poderem formar várias camadas de adsorção e os locais de adsorção serem energeticamente heterogéneos. Contudo, o modelo assume a existência da saturação do adsorvente, o que realmente parece acontecer na prática (Kennedy e Cabral, 1993).

Isotérmica de Freundlich – em 1924, Freundlich descreveu a adsorção de um adsorvato numa solução aquosa como sendo um equilíbrio reversível quando este era estabelecido em poucos segundos ou minutos a uma determinada temperatura (Proctor e Toro-Vasquez, 1996). A isotérmica de Freundlich é derivada da equação (2.10) por modificação das suposições de Langmuir:

$$\Theta = K_f p^n \quad (2.13)$$

K_f e n são constantes empíricas e p é a pressão parcial do adsorvato. O parâmetro n pode traduzir o tipo de interacção soluto-adsorvente que depende dos grupos funcionais

envolvidos. Tratando-se da adsorção de uma substância em solução, a pressão é substituída pela concentração. Logo, a expressão anterior assume a forma:

$$Q = K_f C^n \quad (2.14)$$

A equação de Freundlich obriga a que, a uma temperatura constante, a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q – eficiência de adsorção do adsorvente) seja uma função logarítmica da concentração de adsorvato na solução no equilíbrio:

$$\log q = \log K_f + n \log C \quad (2.15)$$

Com o gráfico $\log q$ versus $\log C$ obtêm-se os valores de n e K_f a partir do coeficiente angular e da ordenada na origem, respectivamente. Estes parâmetros reflectem a capacidade do adsorvente para se ligar ao adsorvato (n) e a energia de adsorção (K_f) (Atkins, 1986).

2.5.4 Vias de metabolismo anaeróbio de componentes associados à Dreche

As proteínas, os glúcidos e os lípidos integram a constituição do substrato adicionado às lamas mistas, ou seja a dreche cervejeira. Assim torna-se essencial perceber de que forma actuam estes elementos durante o processo de biodegradação.

A celulose, em particular, requer especial atenção, tendo em conta que é o glúcido que existe em maior percentagem (16,8%) na dreche cervejeira. É um dos compostos orgânicos mais abundantes na biosfera e a principal substância responsável pela estrutura das paredes celulares dos vegetais. Não é hidrolizável pelas enzimas presentes no aparelho digestivo do homem ou de outros mamíferos, que não dispõem de celulasas. A celulose é constituída por cadeias muito longas, formadas por unidades de D-glucose ligadas por ligações glucosídicas β -1,4. O monómero estrutural é a celobiose. Para além da celulose, a lenhina é igualmente importante, atendendo à sua percentagem em peso seco (27,8%), presente na dreche. A lenhina é um pigmento dos derivados fenólicos que

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

intervém no endurecimento da parede celular e na protecção química contra os herbívoros, os insectos ou os fungos (Campos, 2002).

O metabolismo energético depende de múltiplas proteínas, principalmente das enzimas.

Metabolismo dos glúcidos - as ose, em particular a glucose, devem a sua importância ao facto de a sua oxidação fornecer aos organismos vivos grande parte da energia de que necessitam. Os glúcidos presentes nos alimentos dos animais ou dos microrganismos são geralmente di-holósidos (lactose e sacarose), e poliósidos (amido e glicogénio), que têm de ser hidrolisados antes de poderem atravessar as membranas celulares (Campos, 2002).

No intestino dos mamíferos a hidrólise dos di- e poli-holósidos é catalisada por exoenzimas, enzimas libertadas pelas células nas quais foram sintetizadas. Os restantes poliósidos são geralmente hidrolisados por enzimas produzidas por microrganismos, como é o caso da celulose, hidrolisada pela celulase nos ruminantes. Este polissacárido, que não é digerido pela generalidade dos mamíferos, contribui, no entanto, juntamente com outros polissacáridos dos vegetais, para o componente alimentar designado “fibra”, que desempenha uma função importante na acção intestinal (Campos, 2002).

Metabolismo dos lípidos - os lípidos eram definidos como compostos insolúveis na água mas solúveis em solventes orgânicos. No entanto, existem compostos que são relativamente solúveis em água e menos solúveis em solventes orgânicos. Podem distinguir-se os lípidos simples, que por hidrólise originam um álcool e um ou mais ácidos gordos, e os lípidos complexos, que por hidrólise libertam, não apenas um álcool e ácidos gordos, como também ácido fosfórico, oses, etc (Campos, 2002).

Metabolismo das proteínas - o metabolismo das proteínas requer energia. Assim, uma limitação do contributo energético reduz o equilíbrio azotado. Os glúcidos e os lípidos têm um efeito de economia de azoto sensivelmente igual mas com mecanismos de acção diferentes. O metabolismo das proteínas é assim influenciado pelos glúcidos e pelos lípidos. O metabolismo das proteínas participa directamente, com gasto energético, na oxidação dos aminoácidos e indirectamente após a conversão em glucose (Campos, 2002).

3. Material e métodos

3.1 Inóculo

Parte I

Os dois reactores estavam em pleno funcionamento no início do trabalho experimental. A sua inoculação foi efectuada com biomassa anaeróbia desenvolvida em laboratório.

Num dos reactores adicionou-se uma parte de dreche (substrato), por cada quatro partes de lamas mistas (23g SSV/L), no outro apenas lamas mistas (23g SSV/L). Estas foram desenvolvidas em condições termófilas ($55 \pm 2^\circ \text{C}$), utilizando como substrato glucose. Nesta primeira parte os reactores trabalharam durante 75 dias.

Parte II

Após um período de inactividade de 2 meses, os reactores iniciam uma segunda fase nas mesmas condições. Contudo, o reactor sem dreche é re-inoculado ao fim de 170 dias de trabalho e o reactor com dreche ao fim de 184 dias de trabalho. Esta operação obriga a uma paragem dos reactores durante, pelo menos, 24 horas.

3.2 Meio de cultura

Os compostos inorgânicos que fazem parte da solução de micronutrientes têm como principal objectivo fornecer os nutrientes necessários ao bom desenvolvimento da biomassa. A tabela 2.5 mostra a sua composição (Lopes, 2005).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Tabela 3.1 – Composição da solução de micronutrientes (Brás, 2003; Wiegnot e Lettinga, 1985).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO
H ₃ BO ₃	0,1 g/L
FeCl ₂ .4H ₂ O	4,0 g/L
ZnCl ₂ .4H ₂ O	0,1 g/L
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,06 g/L
HCl (37%)	1,0 mL/L
(NH ₄) ₆ MoO ₇ .4H ₂ O	0,18 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,1 g/L
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,2 g/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5 g/L
EDTA*	2,0 g/L

* EDTA – ethylenediaminetetracetic acid

Durante todo o trabalho, ambos os reactores foram alimentados em contínuo. A composição da alimentação está indicada na tabela 2.6, tendo utilizado como substrato glucose. A alcalinidade e o controlo do pH foram efectuados por adição de bicarbonato de sódio. No final da preparação do efluente simulado adicionaram-se os corantes em estudo, em teores próximos dos existentes em efluentes reais (60 – 300 mg/L) (Laing, 1991; Brás, 2003).

Tabela 3.2 – Composição da alimentação dos reactores termófilos (Brás, 2003; Wiegnot e Lettinga, 1985).

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO
Bicarbonato de sódio	1,0 g/L – 3,0 g/L
NH ₄ Cl	0,17 g/L
MgCl ₂	0,011 g/L
KCl	0,025 g/L
CaCl ₂	0,058 g/L
NH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0,037 g/L
Solução de Micronutrientes	0,5 mL/L
Glucose	1,8 g/L

3.3 Corantes

Os corantes utilizados no estudo de remoção anaeróbia foram corantes azo, o Acid Orange 7, AO7 e o Reactive Orange 16, RO16, ambos com a concentração de 60 mg/L.

O corante AO7 é um corante ácido utilizado na coloração de fibras proteicas e de fibras celulósicas. O termo ácido resulta das condições do banho de tingimento das fibras proteicas, por forma a protonar o grupo amino da proteína (figura 3.1). O corante Reactive Orange 16 é um corante reactivo usado em fibras proteicas e celulósicas. Contém na sua estrutura um grupo reactivo vinilsulfona que forma uma ligação covalente com os grupos -OH, -NH e -SH das fibras celulósicas ou proteicas. A estrutura química do corante está representada na figura 3.2.

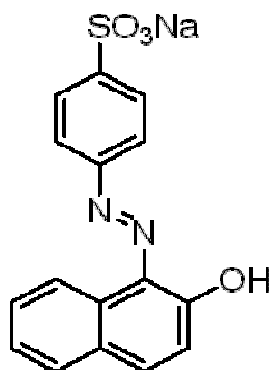


Figura 3.1 – Estrutura química do *Acid Orange 7*.

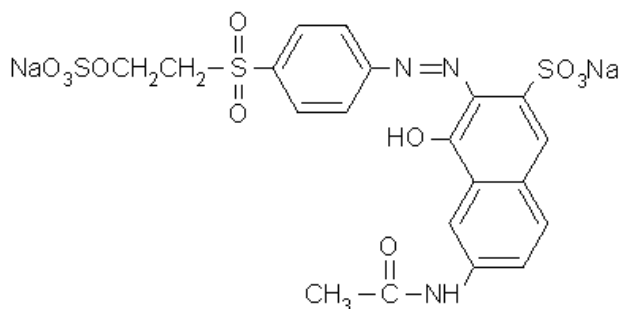


Figura 3.2 – Estrutura química do *Reactive Orange 16*.

3.4 - Métodos analíticos

Quando se tratam efluentes num digestor anaeróbio é importante manter o valor de pH próximo de 7,0, pois está em causa o desenvolvimento de uma biomassa. O controlo de pH foi realizado após a recolha das amostras, com o auxílio do aparelho *Methrom* (Suíça), sendo o valor ajustado com adição de bicarbonato de sódio.

A Carência Química de Oxigénio (CQO) foi determinada de acordo com o procedimento apresentado no *Standard Methods* (APHA, 1992): reacção entre um agente oxidante forte, dicromato de potássio, e a matéria orgânica. A digestão dá-se pelo método do refluxo fechado em meio ácido (H_2SO_4), a $150 \pm 2^\circ C$, na presença de um catalisador (Ag_2SO_4). O excesso de dicromato de potássio foi titulado com uma solução aferida de sulfato ferroso amoniacal, sendo a ferroína o indicador.

Após a recolha, as amostras foram filtradas sob vácuo com membranas de microfibras de vidro *Whatmann GF/C* de 90mm, para determinação de sólidos suspensos e sólidos voláteis, de acordo com o procedimento descrito no *Standard Methods* (APHA, 1992). Na determinação de sólidos suspensos utilizou-se uma estufa entre $103-105^\circ C$; para a determinação dos sólidos voláteis utilizou-se uma mufla a $550 \pm 50^\circ C$.

As amostras filtradas permitiram ainda traçar os espectros num espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 6* (E.U.A.). Como branco utilizámos água destilada. A absorvância, (Abs.), foi medida espectrofotometricamente ao comprimento de onda correspondente à máxima absorvância, para o corante AO7 ($\lambda_{m\acute{a}x.} = 482 \text{ nm}$) e para o RO16 ($\lambda_{m\acute{a}x.} = 506 \text{ nm}$). A concentração de corante, em mg/L, foi calculada de acordo com a lei de Lambert-Beer dada pela equação 3.1, para o AO7:

$$\text{Abs} = (0,0590 \pm 0,0008) \cdot C_{482} + (0,00 \pm 0,02) \quad (3.1)$$

Em que C_{482} corresponde à concentração de corante AO7, medida a 482 nm, em mg/L.

Para o RO16 obteve-se a equação da recta também a partir da lei de Lambert-Beer:

$$\text{Abs} = 0,0086 \cdot C_{506} \quad (3.2)$$

Em que C_{506} corresponde à concentração de corante RO16, medido a 506 nm, em mg/L.

A determinação de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada de acordo com o método descrito no *Standard Methods* (APHA, 1992), no aparelho *Shimadzu*, modelo TOC – V_{CPH/CPN}. Esta técnica permite determinar a totalidade de carbono orgânico presente numa amostra: este valor é obtido através da diferença entre o valor total de carbono presente na amostra e o valor de carbono inorgânico.

3.5 - Metodologia experimental

A figura 3.3 ilustra um exemplar dos reactores utilizados no decorrer do trabalho. As setas indicam cada uma das portas de amostragem.

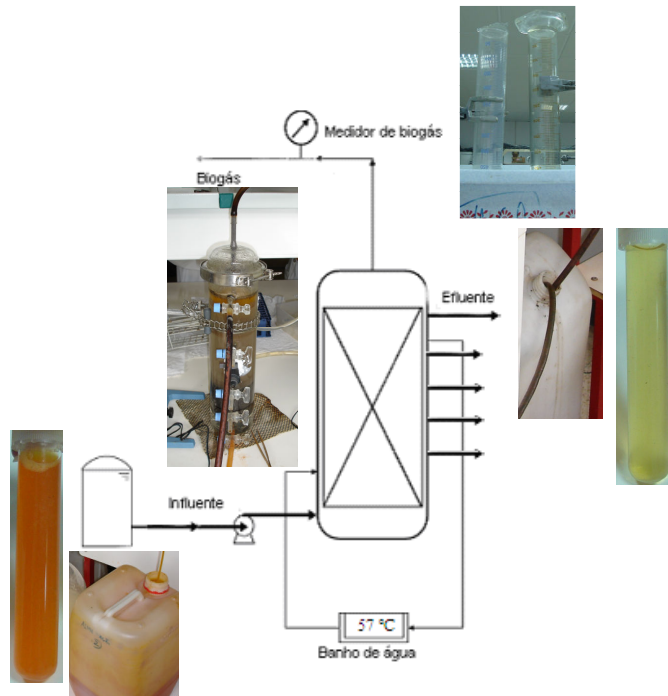


Figura 3.3 – Fotografia de um dos reactores.

Os dois reactores biológicos usados no trabalho, são de vidro com forma cilíndrica, vedados com tampas também em vidro. Estas possuem um separador gás-líquido em forma de funil invertido. No interior e numa segunda parede, também em vidro, estão

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

equipados com uma chicana em forma de anel situada 2 a 3 cm abaixo do funil. Esta estrutura proporciona a passagem do efluente tratado, facilita a separação do biogás produzido e possibilita a sedimentação de partículas de biomassa arrastada para esta zona pelo fluxo ascendente de líquido ou pelas bolhas de gás (Lettinga, 1992).

Como se pode observar pela figura 3.3, a entrada do efluente a tratar é feita pela parte inferior do reactor, subindo através do leito, acabando por sair já na parte superior do reactor. Neste caso em concreto, pode ver-se o efluente de entrada com cor alaranjado e o efluente de saída já sem coloração visível. No topo as duas provetas invertidas e cheias de água são utilizadas para controlar o biogás libertado.

Para alimentar os reactores foram utilizadas bombas peristálticas (*Ismatec Ecoline VC 360* e *Watson Marlow 101 U/R*), sendo o caudal de alimentação de aproximadamente 130 mL/h controlado periodicamente (duas vezes por semana). Ao longo da parede de cada um dos reactores existem torneiras ou portas de amostragem, que permitiram a recolha de amostra essencial à elaboração do perfil. Ambos os reactores estão associados a banhos termostatzados (*Grant W22 type GD 120*), para garantir a manutenção da temperatura na zona termófila ($55 \pm 2^\circ\text{C}$). As características específicas destes reactores encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características do reactor UASB.

Características	Reactor
Altura	40 cm
Capacidade útil	1200 mL
Diâmetro interno	7,5 cm
Diâmetro externo	9,5 cm
Portas de amostragem	5, 10, 15, 20 (cm a contar da base)

4. Degradação do corante por tratamento anaeróbio

4.1 - Fase de adaptação dos reactores

Na fase inicial do trabalho experimental, os reactores foram alimentados com efluente sem corante. Após um período de 22 dias de trabalho, adicionou-se o corante RO16, 60 mg/L, ao reactor termófilo sem dreche e o corante AO7, também 60 mg/L, ao reactor termófilo com dreche. . O período durante o qual os reactores laboraram com corante foi de 27 dias. A esta fase de funcionamento dos reactores chamou-se **Parte I**.

Posteriormente e após uma paragem de 60 dias foram necessárias algumas semanas, até se obter a estabilidade do sistema O reactor termófilo sem dreche estabilizou ao final de 240 dias de trabalho, sendo importante referir o facto de este ter sido sujeito a re-inoculação ao fim de 170 dias de trabalho. Em relação ao reactor termófilo com dreche, ao fim de 204 dias de trabalho consegue-se a estabilidade do sistema, tendo em conta que sofreu re-inoculação após 184 dias de trabalho. Em ambos os sistemas o facto de ser necessário re-inocular implica a paragem de pelo menos 24 horas, dos reactores. O reactor sem dreche (RT), após um período com alguns problemas na bomba de alimentação, permitiu ajustar o tempo de retenção hidráulico a 6 horas. O reactor termófilo com dreche (RT DC) mantinha um tempo de retenção hidráulico de 9 horas. A esta fase de funcionamento dos reactores chamou-se **Parte II**.

Para acompanhar o processo de degradação biológica dos corantes, foram atentamente analisados vários parâmetros, tais como: cor, CQO e COT.

4.2 - Remoção de CQO

Na figura 4.1 (a) observa-se a variação da CQO em ambas as fases de trabalho (Partes I e II), com e sem o corante, em amostras de saída e de entrada. É de referir a ocorrência de alguns problemas durante a fase de adaptação na Parte II, obrigando, por exemplo, à paragem durante dois dias, após re-inoculação. As oscilações nos valores de CQO reflectem as condições de funcionamento do reactor, e o aumento súbito de alguns valores de saída podem-se atribuir a diversos factores, nomeadamente a variações súbitas de caudal (problemas com a tubagem ou bomba de alimentação), de pH (quando o sistema tampão da alimentação não é suficiente), ou ainda a factores inibitórios

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

possivelmente introduzidos pela presença do corante e respectivos metabolitos anaeróbios. Associada a estes factores, poderá eventualmente ocorrer alguma perda de biomassa na descarga, contribuindo para a diminuição da eficiência dos sistemas.

Durante a primeira etapa do trabalho experimental (Parte I) e durante os 27 dias em que se adicionou o corante RO16, 60 mg/L, a eficiência de remoção de CQO foi em média de $62 \pm 2\%$ no reactor termófilo sem dreche (figura 4.2 (a)). A partir dos 127 dias de trabalho, observou-se um ligeiro aumento da percentagem de remoção da CQO, em média, para $63 \pm 1\%$. Voltou-se a adicionar o corante RO16 (60 mg/L) a partir do dia 237 de trabalho, não se tendo observado alterações na eficiência de remoção de CQO até ao dia 241.

A eficiência de remoção da CQO no reactor termófilo com dreche foi significativamente afectada pela alteração do caudal de alimentação. Esta variação, causada por problemas com a bomba de alimentação, condicionou, de certa forma, o equilíbrio do sistema. Para além disso, oscilações no pH da alimentação provocaram inibição das bactérias. Tendo em conta que o pH óptimo das bactérias anaeróbias termófilas se encontra entre 7 e 8, uma variação brusca neste intervalo de valores, para além da inibição, implica desestabilização no sistema. Em ambas as fases do processo, a primeira fase referente à adição de corante ao final de 22 dias de trabalho (Parte I) e a segunda referente também à adição de corante ao final de 204 dias de trabalho (Parte II), se observa uma diferença significativa da CQO entre a entrada e a saída (figura 4.1 (b)), indicando uma operação estável do sistema. O RT-DC registou uma percentagem de remoção de CQO significativa na primeira fase de adição de corante, em média de $71 \pm 1\%$, valor mais elevado do que o obtido para o sistema RT na mesma etapa de operação ($62 \pm 2\%$). Na segunda fase (Parte II) o valor médio foi mais baixo, de $52 \pm 1\%$, revelando uma estabilização mais precária, possivelmente devido aos factores já enumerados. Foi necessário re-inocular o sistema após 184 dias de trabalho devido à perda de biomassa. (figura 4.2 (b)). Tendo em conta que, após a introdução de corante no efluente de alimentação é necessário algum tempo de estabilização e adaptação dos reactores à presença de um composto xenobiótico, considera-se que o reactor com dreche respondeu de forma positiva.

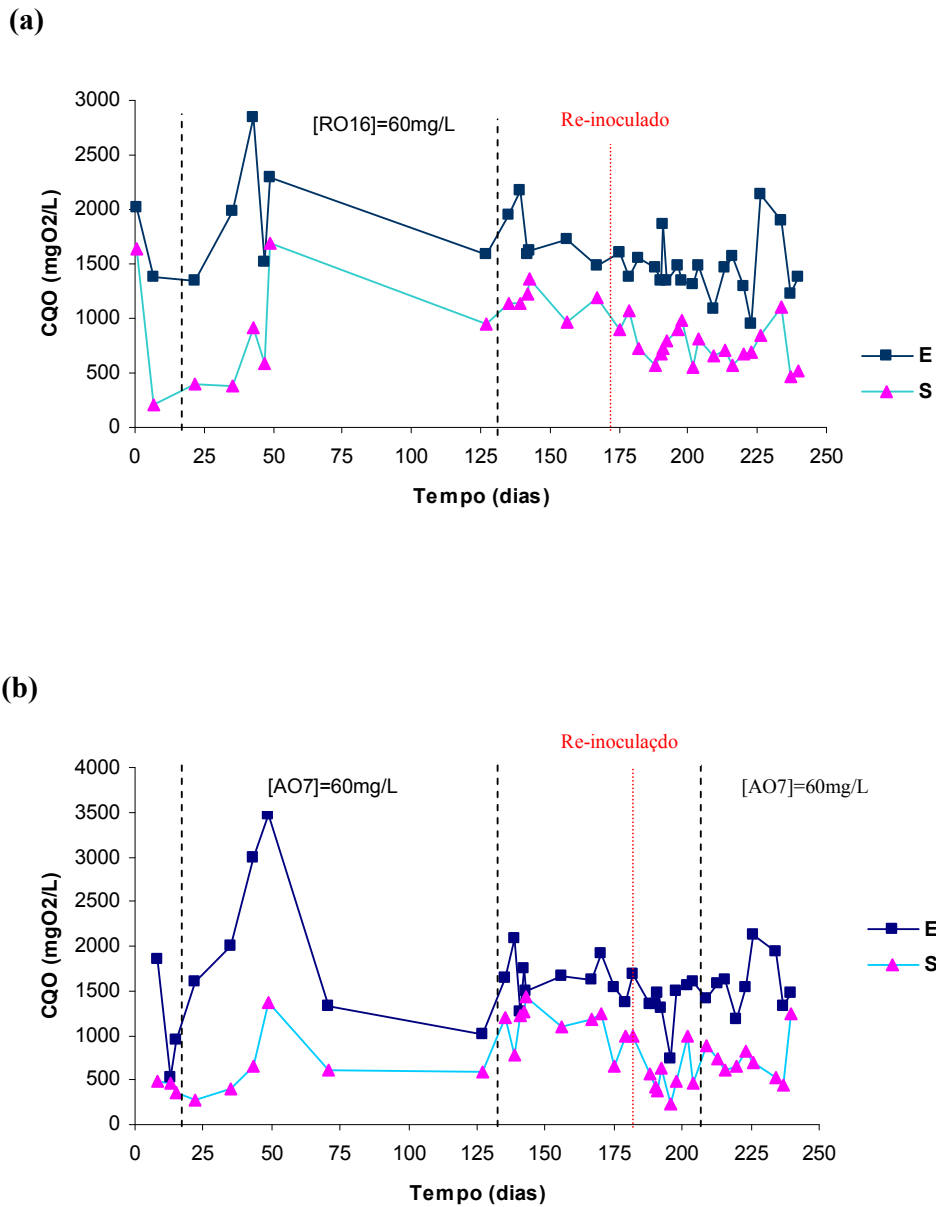


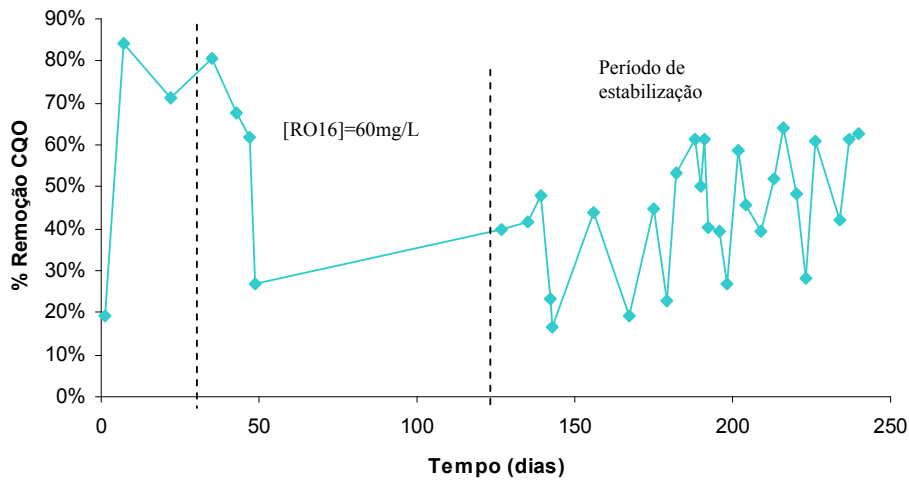
Figura 4.1 – Variação de CQO expressa em mg O₂/L no reactor sem dreche (a) e no reactor com dreche (b).

Ainda relativamente ao RT DC foi necessário re-inocular após 184 dias de trabalho devido à perda de biomassa. Depois de retomar a sua actividade e ajustado o tempo de retenção hidráulico para 9 horas, a eficiência de remoção é $62 \pm 0,12 \%$ (fig.4.2 (b)). O desempenho do reactor termófilo com dreche, no que se refere à eficiência de remoção

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

da CQO, não foi afectado significativamente após a adição do corante, quer na primeira como na segunda fase, observando-se percentagens de remoção na ordem dos 71% e dos 52%, respectivamente.

(a)



(b)

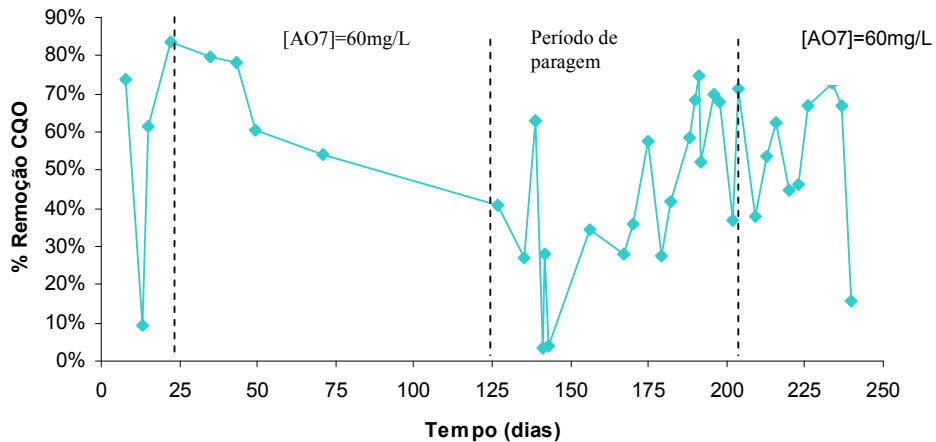


Figura 4.2 – Remoção de CQO em percentagem para o reactor sem dreche (a) e para o reactor com dreche (b).

Na Parte I a taxa de remoção da CQO foi em média de 3.8 ± 1.6 and 4.3 ± 1.7 g COD removido/L.d para uma concentração de corante de 60 mg/, no RT e RT-DC respectivamente.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Na Parte II a taxa de remoção da CQO na fase de adaptação (sem corante) e na fase de degradação de corante, em ambos os reactores, foi mais elevada no reactor sem dreche (RT). A esta discrepância de valores entre os sistemas RT e RT-DC relativamente aos valores obtidos na Parte I poderá estar associada alguma instabilidade do sistema (figura 4.3).

A presença de corante no teor em estudo (60 mg/L) parece não afectar negativamente os resultados obtidos, ocorrendo um aumento da taxa de remoção.

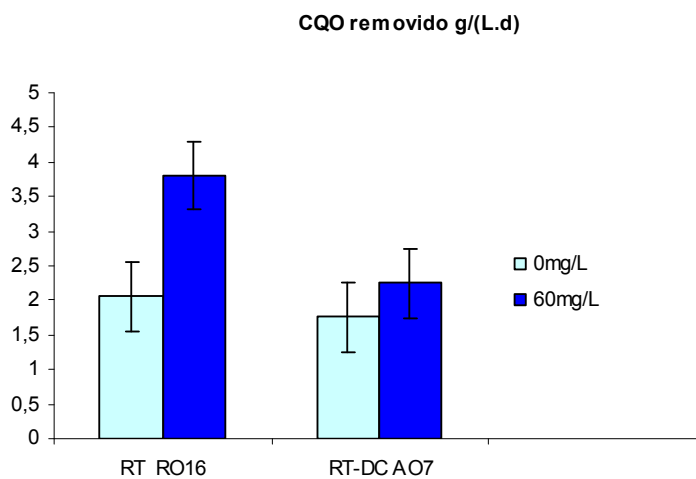


Figura 4.3- Remoção de CQO nos dois sistemas.

4.3 Descoloração

Verificou-se uma descoloração do RO16 de 76 ± 1 % no sistema RT e de 81 ± 1 %, no RT-DC para o corante AO7. A adição da dreche cervejeira permite o enriquecimento da diversidade microbiológica e aumenta a biosorção do corante, e portanto constitui uma mais-valia no processo de tratamento anaeróbio, em particular na remoção da cor. O facto de ambos os corantes serem azo relativamente solúveis pode ajudar a explicar os valores obtidos. Ambos contêm uma ligação azo, um grupo sulfónico e estruturas aromáticas similares, diferindo fundamentalmente nos grupos substituintes.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

A figura 4.5 apresenta as taxas de remoção de cor dos diferentes sistemas de trabalho. Apesar de se observar um intervalo bastante idêntico, consegue-se perceber um aumento do valor da taxa de remoção da cor no reactor termófilo com dreche. Como foi dito anteriormente, este facto deve-se ao carácter adsorvente da dreche e ao enriquecimento da diversidade biológica que ela proporciona.

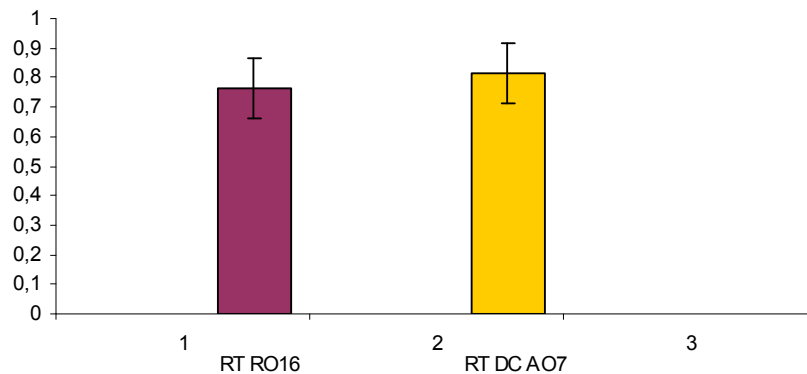
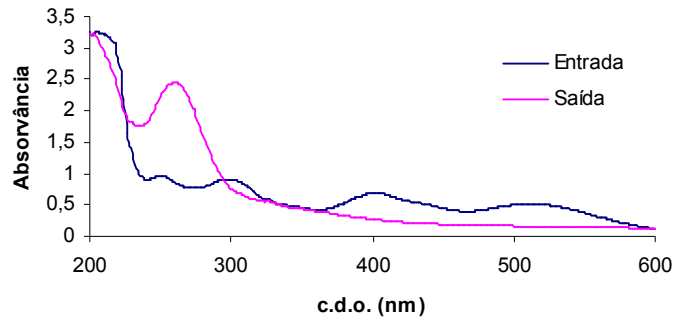


Figura 4.5 – Remoção de cor.

Analisando os espectros UV-Visível verifica-se, para o corante RO16, no reactor termófilo sem dreche (fig.8.5 (a)), que para o c.d.o. de 506 nm, ou seja c.d.o. de máxima absorvância, a amostra de saída não apresenta nenhum pico. Pode concluir-se que o corante foi realmente removido. Em relação ao reactor com dreche, com AO7 (fig. 8.5 (b)), a avaliação é feita da mesma forma. O espectro de absorção da amostra de entrada apresenta um pico para o c.d.o. máximo (482 nm), cujo valor da absorvância é de 2,744, ao contrário do espectro da amostra de saída que não apresenta nenhum pico para o mesmo c.d.o..

(a)



(b)

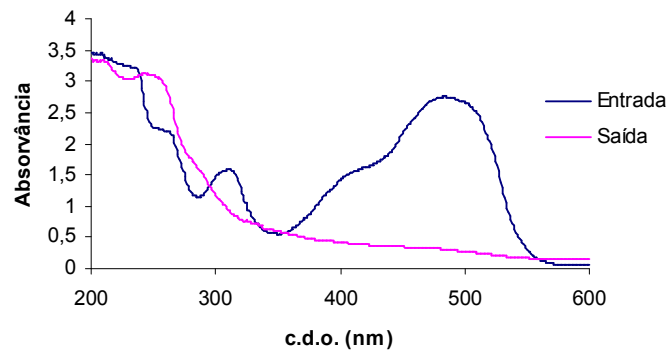


Figura 4.6 – Exemplos de espectros UV-Visível para o reactor sem dreche (a) e para o reactor com dreche (b).

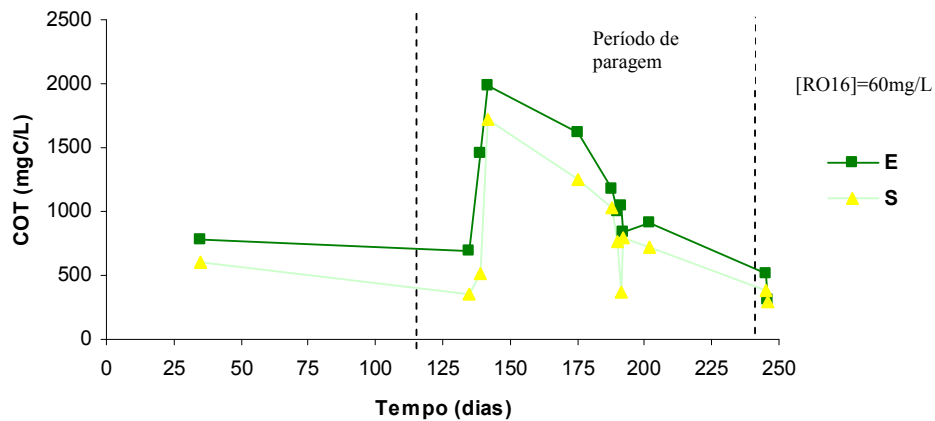
4.4 Remoção de COT

A figura 4.7 apresenta as variações relativas à concentração de carbono orgânico total ocorridas ao longo dos dias de trabalho, para ambos os reactores termófilos. Em ambos os sistemas, sem e com dreche, o COT na amostra de entrada é superior ao COT na amostra de saída. Contudo, verificam-se algumas oscilações: no caso do reactor sem

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

dreche (fig. 4.7 (a)), durante o período de adição de corante os valores não alteram, no entanto e após paragem do reactor os valores aumentam significativamente passando em média de 700 mgC/L para 1000 mgC/L na amostra de entrada, o que acontece de igual forma na amostra de saída. Ao final de 191 dias de trabalho, dá-se um decréscimo acentuado, para valores da ordem dos 360 mgC/L na amostra de saída.

(a)



(b)

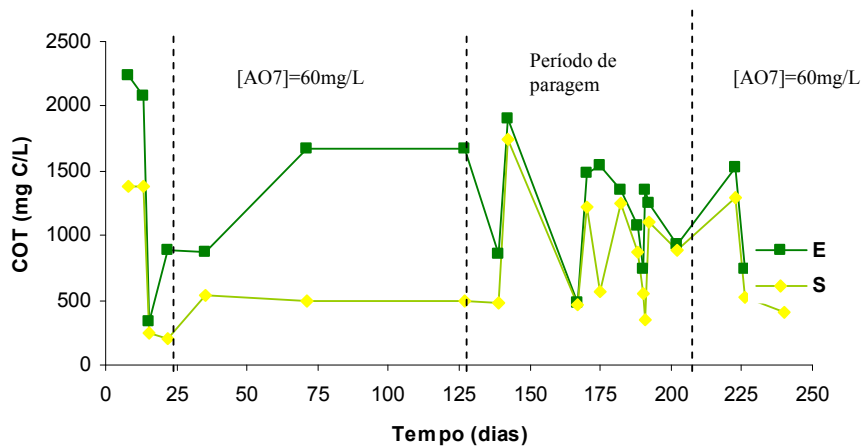


Figura 4.7 – Variação de COT expressa em mg C/L para o reactor termófilo sem dreche (a) e para o reactor termófilo com dreche (b).

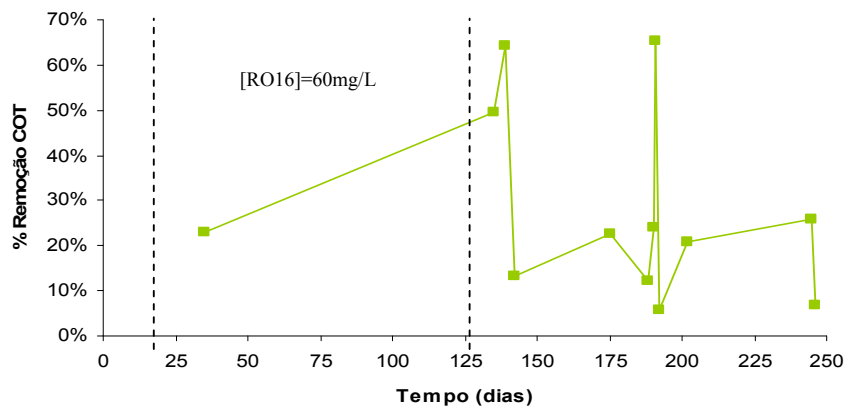
A figura 4.7 (b) apresenta também a variação da concentração de COT mas relativamente ao reactor termófilo com dreche. Quando se introduz o corante na primeira etapa do processo, observa-se um aumento significativo dos valores relativos

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

às amostras de entrada. Durante período de paragem as oscilações são nítidas devido às diferentes alterações a que o sistema esteve sujeito até conseguir estabilizar. Numa segunda etapa observa-se um decréscimo nas concentrações, quer para as amostras de entrada quer para amostras de saída.

As percentagens de remoção do COT, apresentadas na figura 4.8 (a) e (b), variam significativamente: os valores mais elevados encontram-se próximos de 65%, sendo que predominam valores de remoção da ordem do $28 \pm 0,2\%$, relativamente ao reactor sem dreche (fig. 8.7 (b)). Para o reactor com dreche as variações são bastante mais acentuadas. Da análise do gráfico da figura 8.7 (b) verifica-se, em média, valores de percentagem de remoção de $35 \pm 0,2\%$.

(a)



(b)

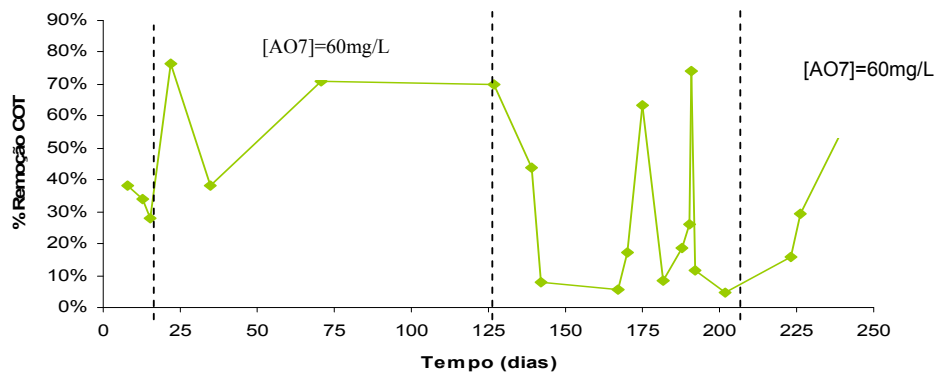


Figura 4.8 - Remoção do COT em percentagem para o reactor sem dreche (a) e para o reactor com dreche (b).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

A figura 4.9 permite avaliar ambos os sistemas de tratamento (Parte II) comparando duas fases, a fase de adaptação, ou seja, sem adição de corante, e posteriormente, já com a adição de corante à alimentação. No reactor sem dreche, com corante RO16, verifica-se uma diferença acentuada, em relação ao valor de COT removido por g/(L.d), durante a fase de adaptação do reactor e após o início de degradação de corante. É de salientar o menor número de dias de trabalho, deste reactor, com corante. Para o reactor com dreche, a taxa de remoção de COT durante a fase de adaptação é semelhante aos resultados obtidos após a adição de corante, neste caso o AO7. Em ambos os sistemas, RT e RT-DC, a taxa de remoção de COT (fracção solúvel) foi idêntica durante o período sem adição de corante na alimentação, mantendo-se a razão entre as taxas de remoção de CQO e COT. Na presença de corante os resultados parecem indicar um aumento do carbono removido no reactor com bioadsorvente (RT-DC), em detrimento do sistema sem bioadsorvente (figura 4.9). No entanto, a menor taxa de remoção de CQO observada neste caso (Parte II) não permite corroborar esta ideia (figura 4.3). Assim, são necessárias mais determinações a fim de se poderem esclarecer as diferenças nos resultados obtidos entre as taxas de remoção de CQO e COT nos sistemas RT e RT-DC entre a parte I e a Parte II de funcionamento.

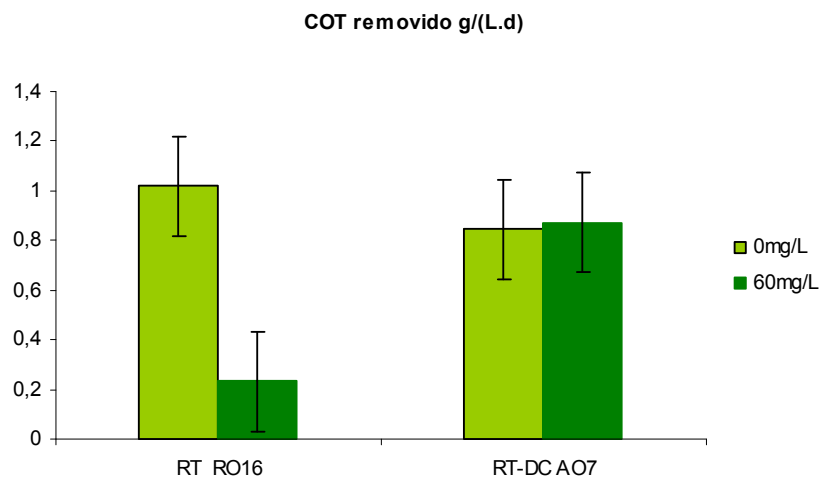


Figura 4.9 – Remoção de COT nos dois sistemas.

4.5 Comparação do comportamento do leito dos reactores

Foram efectuados estudos de perfis de reactores termófilos em termos de pH, SS, SSV, CQO, COT e cor. Os perfis do reactor RT foram traçados ao 49º dia de operação e os do reactor RT-DC ao 241º dia. Em ambos os sistemas alimentou-se corante durante o período em que foram recolhidas as amostras.

As variações de pH ao longo do leito dos reactores mantiveram-se entre os 6,5 e 8, indicando uma resposta típica dos sistemas anaeróbios (figura 4.10). Estes valores indicam um funcionamento correcto dos sistemas, verificando-se uma degradação acentuada da matéria orgânica, expressa quer em termos de CQO, quer em termos de COT, na primeira metade dos reactores (figuras 4.11 e 4.12). Nesta fracção dos reactores o teor de sólidos suspensos voláteis, parâmetro utilizado na determinação da concentração de biomassa, apresenta-se idêntico até à primeira porta de amostragem (a 5 cm de altura). Contudo, no RT os sólidos estão distribuídos apenas até 10 cm (2 primeiras portas), e no RT-DC até pelo menos aos 15 cm de altura (3 primeiras portas). Assim, observa-se uma diferença mais significativa nos valores dos sólidos suspensos, os quais são mais elevados no RT-DC do que no RT (figuras 4.13 e 4.15). O maior teor de sólidos (SS e SSV) no RT-DC relativamente a RT pode explicar, em parte, as eficiências de remoção mais elevadas obtidas neste sistema. No entanto, a contribuição dos produtos resultantes da degradação da dreche presente no leito (substrato mais complexo), pode, por outro lado levar a um aumento dos valores dos parâmetros (CQO e COT) na descarga, explicando algumas das oscilações encontradas nos resultados.

A descoloração ocorreu até à primeira porta de amostragem em ambos os reactores (figura 4.14), indicando um processo mais rápido do que o da remoção de CQO ou COT. O facto do processo de remoção de cor ser atribuído à redução da ligação azo presente no corante, quebrando a cadeia de ligações duplas conjugadas da molécula e responsável pela cor, sem contudo poder resultar na mineralização dos corantes em estudo, pode justificar esta diferença nos resultados. O teor de equivalentes redutores necessários à redução da ligação azo é em geral bastante baixo, quando comparado com o valor total gerado na degradação das fontes de carbono (durante a degradação da CQO), explicando assim a diferença nos resultados (Brás, 2003).

Não de efectuaram estudos cinéticos, pode se ter observado uma resposta quase constante dos diferentes parâmetros (CQO, COT e cor) a partir da primeira porta de

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

amostragem. No entanto, de acordo com alguns autores, o modelo cinético que traduz em geral adequadamente a evolução destes em reactores anaeróbios convencionais é o de pseudo-primeira ordem (Brás, 2003). Neste contexto, está a ponderar-se efectuar o controlo da degradação do substrato sólido (dreche) no leito do RT-DC num futuro próximo, para posteriormente se proceder a um ajuste de modelos cinéticos.

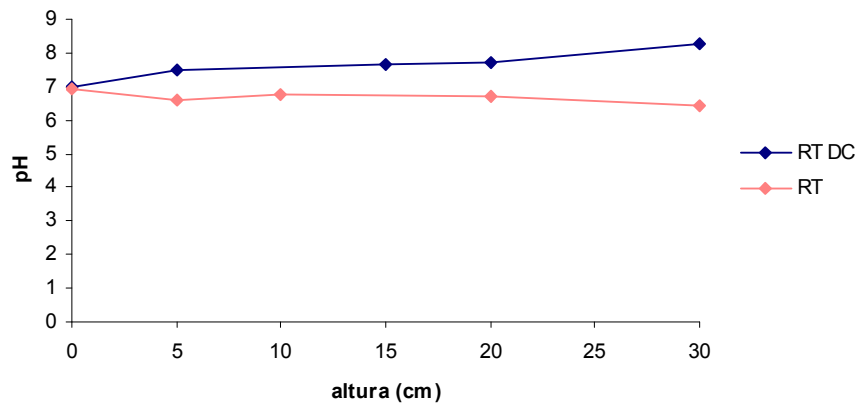


Figura 4.10 – Variação do pH ao longo das portas de amostragem.

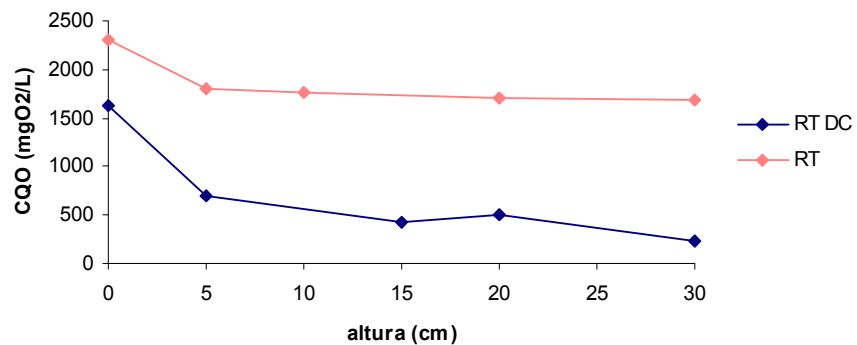


Figura 4.11 – Variação da CQO em função da altura do reactor.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

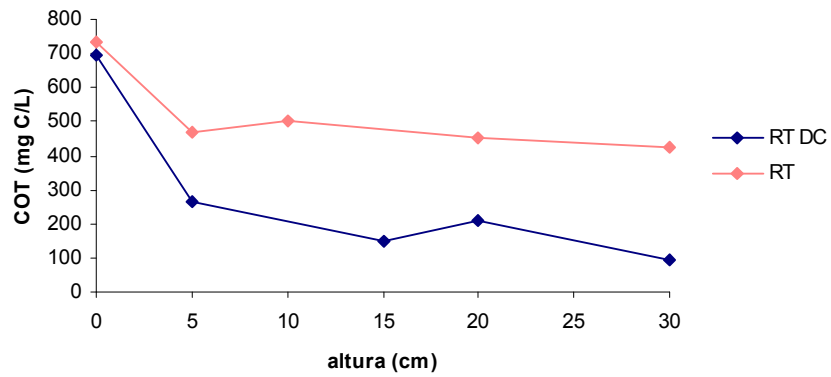


Figura 4.12 – Variação do COT ao longo do reactor.

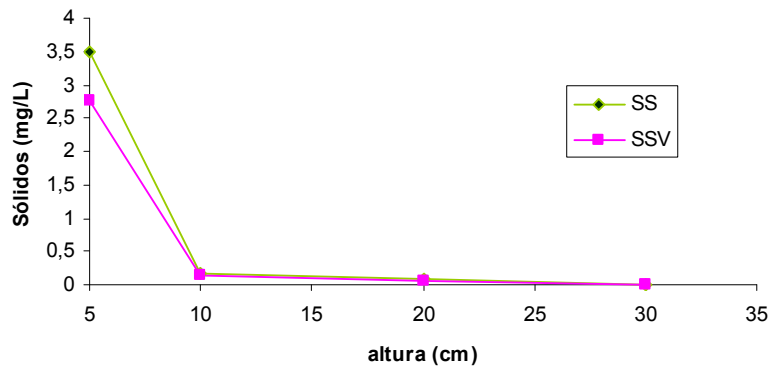


Figura 4.13 - Variação da concentração (g/L), dos Sólidos Suspensos e dos Sólidos Suspenso Voláteis para o RT.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

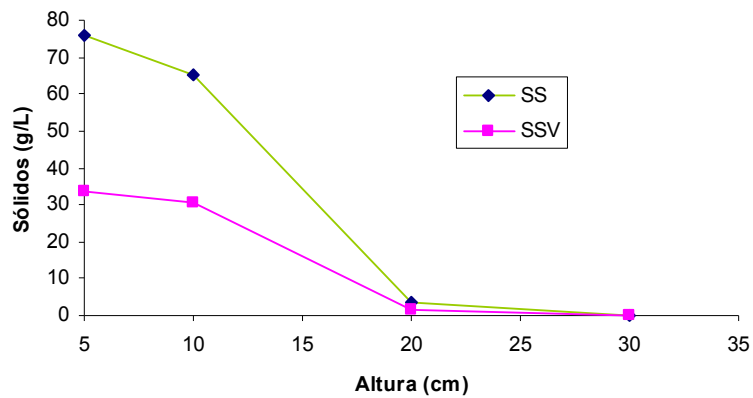


Figura 4.14 – Variação da concentração (g/L), dos Sólidos Suspensos e dos Sólidos Suspensos Voláteis para o RT DC.

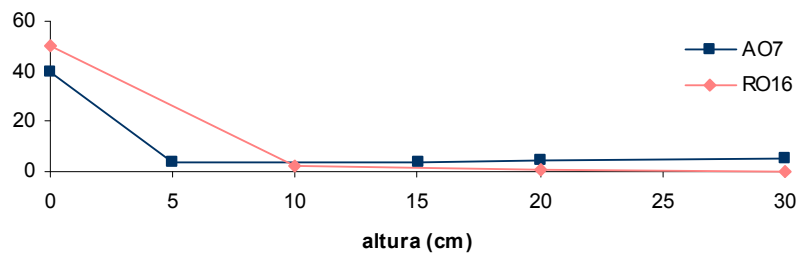


Figura 4.15 – Concentração do corante AO7 e RO16 nas diferentes portas de recolha de amostra.

4.6 Influência do substrato principal no funcionamento do RT e RT-DC

Com o intuito de se avaliar o comportamento dos reactores RT e RT-DC na presença de diferentes substratos, efectuou-se uma análise comparativa dos resultados obtidos para os principais parâmetros de funcionamento em sistemas a operar em idênticas condições hidrodinâmicas, mas alimentados com substratos à base de glucose (presente trabalho) e à base de lipossomas (produto biodegradável usado como agente igualizante no tingimento têxtil de lã). A carga orgânica foi mantida dentro dos mesmos intervalos em ambos os sistemas (entre 6 e 7 mgCQO/L.d).

Como se pode verificar na figura 4.16, para tempos de retenção hidráulico semelhantes, observou-se um aumento significativo da taxa de remoção de CQO no RT alimentado com lipossomas, quer na presença, quer na ausência de corante (teor idêntico em ambos os reactores). O facto de os lipossomas serem fosfolípidos poderá explicar a diferença nas respostas obtidas, pois a sua degradação parece ser favorecida relativamente à degradação da glucose em regime termófilo.

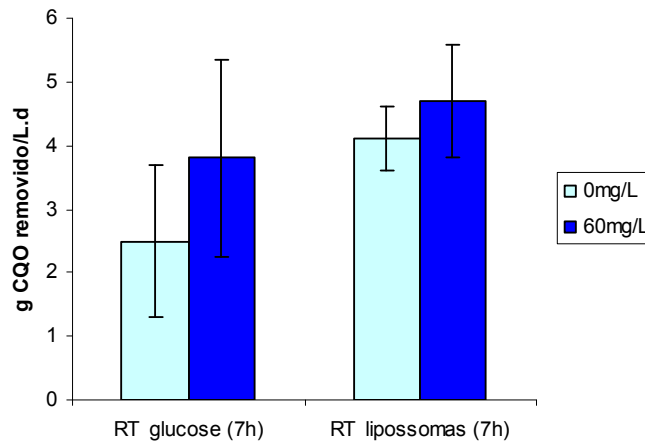


Figura 4.16 – Variação da taxa de remoção de CQO para sistemas termófilos (RT) a operar com diferentes substratos

Os resultados obtidos nos reactores com dreche incorporada no leito do reactor (RT-DC) parecem corroborar a ideia de que os lipossomas são preferencialmente

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

metabolizados em regime termófilo, verificando-se taxas de remoção de CQO mais elevadas no reactor alimentado com lipossomas, mas idênticas às obtidas em RT (figura 4.17). A presença de corante parece não alterar o funcionamento dos sistemas.

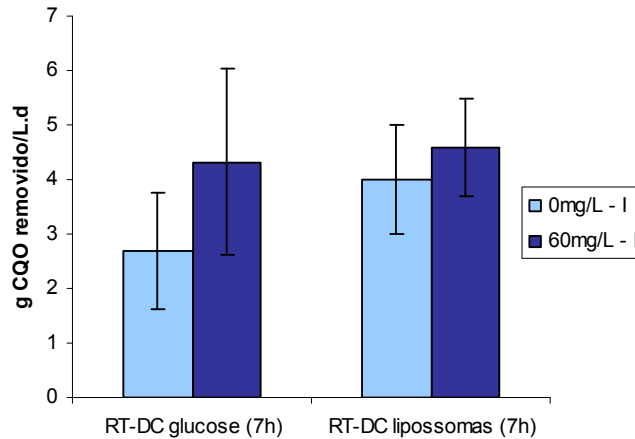


Figura 4.17 – Variação da taxa de remoção de CQO para sistemas termófilos com dreche (RT-DC) a operar com diferentes substratos

Considerando que os lipossomas encapsulam o corante permitindo uma maior velocidade de migração até às células, explicam-se os resultados mais elevados de descoloração obtidos nos sistemas alimentados com este substrato (RT e RT-DC). No entanto, o aumento mais significativo ocorreu no RT-DC, indicando que o bioasorvente pode ter um papel determinante no processo de descoloração, mesmo em regime termófilo. Também nesta condição a presença de lipossomas originou um maior incremento de percentagem de descoloração, indicando que os fosfolípidos ao serem mais facilmente metabolizados, permitem um acesso mais eficaz do corante à biomassa (figura 4.18)

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

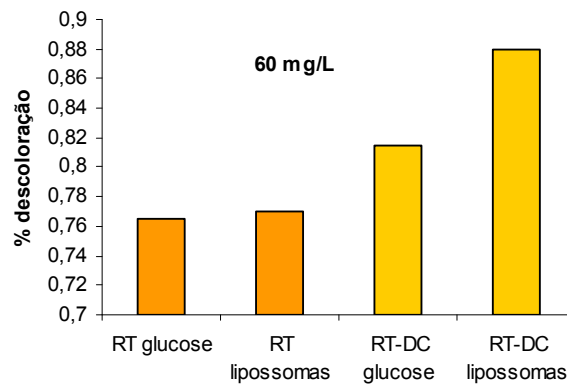


Figura 4.18 – Variação da percentagem de remoção de cor para sistemas termófilos (RT e RT-DC) a operarem com diferentes substratos

5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Verifica-se que o reactor termófilo (RT-DC) apresenta percentagens de remoção de CQO e TOC ligeiramente superiores a RT, quando operados com o mesmo θ_h (figuras 4.2 e 4.8). De acordo com a literatura (Ahring *e al.*, 2002), em regime termófilo predominam as metanogénicas hidrogenotróficas, estando as metanogénicas acetoclásticas em maioria em regime mesófilo. O consórcio microbiano, também depende do tipo de substrato fornecido ao sistema. O facto da fonte de carbono solúvel ser no presente estudo glucose e de no RT-DC existir um substrato adicional mais complexo (drecehe cervejeira), pode justificar esta diferença de resultados, devido à presença de uma comunidade microbiana diferente. Esta tendência é acompanhada por uma maior taxa de descoloração no RT-DC, confirmando assim, um melhor desempenho deste sistema (figura 4.5). Ambos os sistemas são eficientes na remoção da cor do efluente simulado, sendo o RT-DC o mais adequado ($81 \pm 1\%$) a este processo, para o teor de corante analisado (60mg/L). Observaram-se alterações significativas nos espectros de ultravioleta-visível, em amostras recolhidas na entrada e saída destes (figura 4.6 a e b). Embora não tenham sido efectuados cromatogramas por *HPLC-high performance liquid chromatography*, a fim de se poderem identificar alguns dos metabolitos presentes nas amostras de saída, resultados obtidos anteriormente apontam para a presença apenas do ácido sulfanílico na saída do reactor RT-DC. O outro metabolito anaeróbio do corante AO7, 1-amino-2-naftol, é eliminado no sistema, ou por biosorção, ou por mineralização deste por parte da população microbiológica presente. Os picos observados na região de UV do espectro (figura 4.6) podem ser atribuídos à presença de vários compostos que absorvem nesta região do espectro, nomeadamente alguns produtos metabólicos residuais. O facto de existir CQO ou COT residual ao longo da altura do reactor (perfis indicados nas figuras 4.11 e 4.12), corrobora a ideia da presença de intermediários na descarga dos reactores.

A análise efectuada ao funcionamento dos reactores com diferentes fontes de carbono, aponta para um melhor desempenho para os RT e RT-DC alimentados com substrato lipossomal. O facto da fonte de carbono se apresentar na forma de uma emulsão (o agente lipossomal é quimicamente um fosfolípido) e encapsular o corante, pode ajudar a explicar os resultados obtidos (figura 4.18).

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

A produção do biogás no RT foi em média de, valor mais baixo do que o esperado para um sistema termófilo alimentado com glucose (teoricamente de 700L de biogás/kg CQO removido), o que se pode explicar pelo sistema rudimentar de recolha implementado (tina hidropneumática) e por uma fraca eficiência do separador no topo do reactor.

Considerando no global a performance dos reactores RT e RT-DC em regime termófilo, e tendo por base a importância destes na mineralização de corantes azo, considera-se fundamental aprofundar alguns dos seguintes aspectos:

- Analisar a evolução da degradação do substrato complexo por via anaeróbia (drecche cervejeira) incorporado no leito do RT-DC. Esta análise deverá envolver a determinação das celuloses e hemiceluloses, bem como da lignina e açúcares.

- Avaliar a contribuição da biosorção dos corantes por parte da drecche incorporada no leito do RT-DC.

- Melhorar o sistema de recolha de biogás por exemplo, por implementação de um sistema em U (restrição) na mangueira de descarga e por um aumento da altura da coluna de líquido no separador colocado no topo do reactor, por forma a aumentar a perda de carga do sistema na saída do efluente tratado e evitar perdas por esta via.

- Analisar a comunidade microbiológica presente no RT e RT-DC por técnicas de microbiologia molecular e microscopia electrónica de varrimento, identificando possíveis diferenças.

- Por último, relacionar este conjunto de informação com a eficiência de eliminação de corantes e das respectivas aminas aromáticas geradas da degradação anaeróbia subjacente.

Bibliografia

APHA, (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC, USA.

APT, (2000). *Guia de Gestão Ambiental para as Indústrias Têxtil e do Vestuário*. Associação Portuguesa de Têxteis e Vestuário/Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário em Portugal, Guimarães, Portugal.

Alonso, Jesus B. De H., Joaquín T. A., Teresa G. M., (2004). *Experimentación en el tratamiento de aguas residuales*. Universidade de Extremadura, Cáceres.

Alves, Maria M. dos S., (1998). *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. Dissertação de Doutoramento, Escola de Engenharia, Departamento de Eng^a Biológica, Universidade do Minho.

Atkins, P. W., (1986). *Physical Chemistry*. 3^a edition, Oxford University Press, Oxford.

Araújo, M., Castro, E. M. de M., (1986). *Manual de Engenharia Têxtil – Vol II*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Barker, H. A., (1956). *Biological formation of methane in bacterial fermentation*. John Wiley and Sons. Inc, New York.

Bitton, G., (1994). *Wastewater Microbiology*. Eds Mitchel, R., Wiley-liss, New-York.

Brás, Rui M. M., (2003). *Biodegradação anaeróbia de corantes azo com culturas mistas e metanogénicas*. Tese de Doutoramento, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Bumpus, J. A., (1995). *Microbial degradation of azo dyes*. Biotransformations: Microbial Degradation of Health Risk Compounds, 157-174.

Camargo, Akemi T., Carlos R. C., (2002). *Adsorption of acid dye amaranth for the yeasts of the genus *Candida* in aqueous means*. Publicatio Universidade Estadual de Ponta Grossa. Biological and Health Sciences, 8 (1), 75-85.

Campos, L. S., (2002). *Entender a Bioquímica 3ª edição*. Escolar Editora, Lisboa.

Churchley, J. H., Upton, J., (1997). *Latest developments in textile colour removal studies*. In: Upgrading of Water and Wastewater Systems eds, Kalmar, Sweden, 1-9.

Color Index (2004). *Division of Pigments and Additives*, American Association of Textile Chemists and Colourists.

Correia, V. M., Stephenson, T., Simon, J., (1994). *Characterization of textile wastewaters*. Environmental Technology, 15, 917-929.

Delée, W., O'Neill, C., Hawkes, F. K., Pinheiro, H. M., (1998). *Anaerobic treatment of textile effluents*. Journal of Chemical technology and Biotechnology, 73, 323-335.

Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G., Field, J., (1997). *Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge blanket reactor*, 47, 83-90.

Edeline, F., (1988). *L'Épuration Biologique des Eaux Residuaires*. Theorie et Technologie, 3ª edition.

European IPPC Bureau, (2002). In: *Integrated Pollution in Prevention and Control (IPPC)- Reference Document On Best Available Techniques for the Textiles Industry* European Commission, Sevilha, Espanha.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Ezeonu, F.C., A. N. C. Okaka, (1994). *Process kinetics and digestion efficiency of anaerobic batch fermentation of brewer's spent grains (BSG)*. Department of Applied Biochemistry, Nnamdi Azikiwe University, Awka, Anambra State, Nigeria. Elsevier Science, 31 (1), 7-12.

Fang, H., Chui, H., Li, Y., (1994). *Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters*. Water Science and Technology, 30(12), 87-96.

Figueiredo, M. C., (2006). *Desenvolvimento de um sistema de biodegradação óxico-anóxico para águas residuais têxteis*. Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Frankin, R. J., (2001). *Full-scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater*. Water Science and Technology, 44 (8), 1-6.

Ganesh, R., Bordman, G. D., Michelsen, D., (1994). *Fate of azo dyes in sludges*. Water Research, 28, 1367-1376.

Geankopolis, C. J, (2001). *Transport processes and unit operations*. 3^a eds, Prentice-Hall.

Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V., (2000). *Corantes têxteis*. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, Brasil. Química Nova 23(1), 71-78.

Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D. C., Soltz, A., Knackmuss, H. J., (1991). *Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate – degrading bacterial consortium*. Applied and Environmental Microbiology, 57(11), 3144-3149.

Imhoff, K., (1938). *Sedimentation and digestion in Germany*. In L. Pearse ed., Modern Sewage Disposal, Lancaster Press, Lancaster, Pennsylvania, 47.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Kennedy, J. F., Cabral, J. M. S., (1993). *Recovery processes for biological materials*. John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P. (2002). *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Brasil, Química Nova, 25(1), 78-82.

Laing, I. G., (1991). *The impact of effluent regulations of dyeing industry*. Program Coloration, 21, 56-71.

Lens, P. N. L., Visser, A., Janssen, A. J. H., Hulshoff Pol, L. W., Lettinga, G., (1998). *Biotechnological treatments of sulphate-rich wastewaters*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 24, 41-88.

Lettinga, G., van Velsen, A. F. M., Hobma, S. M., de Zeeuw, W. e Klapwijk, A., (1980). *Use of upflow sluge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment*. Biotechnology and Bioengineering, 22, 699-734.

Lettinga, G., (1992). *UASB process design for various types of wastewaters*. In: Water Quality Management Library, vol. 7/ Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes. Eds Malina J. F. e Pohland F. G., Technomic Publishing Company, Lencaster, USA, 119-146.

Lettinga, G., (2001). *Digestion and degradation, air for life*. Water Science and Technology, 44(8), 157-176.

Lourenço, N. D., Novais, J. M., Pinheiro, H. M., (2001). *Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor*. Journal of Biotechnology, 89, 163-174.

Lourenço, N. D., Novais, J. M., Pinheiro, H. M., (2003). *Analysis of secondary metabolite fate during anaerobic-aerobic azo dye biodegradation in a sequential batch reactor*. Environmental Technology, 24(6), 679-686.

Low, K. S., Lee, C. K. and Liew, S. C., (2000). *Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by Spent grain*. Process Biochemistry, 36, 39-94.

Luís, M. L. L., (2005). *Biodegradação anaeróbia de poluentes têxteis em sistemas mesófilos e termófilos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Marque, Ana P., (1995). *Valorização da drecche cervejeira*. Tese de fim de curso, Universidade Lusófona, Central de Cervejas, S. A..

McCarty, P. L., (2001). *The development of anaerobic treatment in the future*. Water Science and Technology, 44 (8), 149-156.

Metcalf, L., Eddy, H. P., (1915). *American Sewerage Practice, III. Disposal of Sewage (1 ed)*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

Mussato, S. I., G. Dragone, I. C. Roberto, (2004). *Brewers Spent Grain: generation, characteristics and potential applications*. Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Eng.^a Química de Lorena, Brasil. Journal of Science – 43, 1-14.

Nunes, P., (2004). *Remoção de corantes azo por bioadsorção e tratamento anaeróbio*. Trabalho de Projecto da licenciatura de Química Industrial, Covilhã UBI.

Pagga, U., Taeger, K., (1994). *Development of a method for adsorption of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*. Chemosphere, 15(4), 479-491.

Proctor, A., Toro-Vasquez, J. F., (1996). *The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing*. Jaocs, vol. 73, nº12.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., Field, J. (1997). *Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions*. Water Science and Technology, 36, 65-72.

Sangaleti, L., Briski, F., Matanic, H., Juric, Z., (1995). *Removal of azo dye Reactive Red 120 by mixed bacterial culture*. Prehambero-telmol. biotelmol., 33, 25-29.

Santos A. B., de Madrid M. P., de Bok F. A. M., Stams A. J. M., van Lier J. B. & Cervantes F. J., (2006). *The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a termophilic anaerobic consortium*. Enzyme and Microbial Technology, 39, 38-46.

Shaul, G. M., Holsworth, T. J., Dempsey, C. R., Dostal, K. A., (1991). *Fate of water soluble azo dyes in activated sludge process*. Chemosphere, 22(1-2), 107-119.

Silva, Joaquim P., Sónia S., José R., Helena A., John J. P., Isolina G., Suzana F.-D., (2004). *Adsorption of acid orange 7 in aqueous solution by brewery grains*. Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã. Elsevier 40 (3), 309-315.

Soares, G. M. B., (2000). *Aplicação de sistemas enzimáticos à degradação de corante têxteis*. Dissertação de Doutoramento, Escola de Eng.^a, Departamento de Eng.^a Têxtil.

Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M., Strehaiano, P., (2004). *Microbial decolourization of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system*. Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University, Thailand. Elsevier 99, 169-176.

Van der Zee, F. P., Lettinga, G., Field, J. A., (2001). *Azo dye decolourization by anaerobic granular sludge*. Chemosphere, 44, 1169-1176.

Descoloração de Corantes Azo em Reactores Anaeróbios Termófilos

van Lier, J., Tilche, A., Ahring, B., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff-Pol, L., Lens, P., Verstraete, W., (2001). *New perspectives in anaerobic digestion*. Water Science and Technology, 43(10), 1-18.

Vandevivere, P. C., Bianchi, R. e Verstraete, W. (1998). *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 289-302.

Wiegant, W. M., Lettinga, G. (1985). *Thermofilic anaerobic digestion of sugars in upflow anaerobic sludge blanket reactors*. Biotechnology and Bioengineering, 27, 163-167.