

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO LARANJA REATIVO 16 POR OZÔNIO,
IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E METABOLIZAÇÃO EM
REATOR MBBR

Francine Duarte Castro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO LARANJA REATIVO 16 POR OZÔNIO,
IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E METABOLIZAÇÃO EM
REATOR MBBR

Francine Duarte Castro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^ª. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr.Ing.

Prof. Lídia Yokoyama, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

Castro, Francine Duarte

Degradação do corante azo Laranja Reativo 16 por ozônio, identificação dos intermediários e metabolização em reator MBBR/ Francine Duarte Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVI, 158 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 121-133.

1. Corante azo. 2. Remoção de cor. 3. Ozonização. 4. Identificação de intermediários. 5. MBBR. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado durante essa trajetória.

Aos meus pais e ao meu irmão Caio, que mesmo distantes se fizeram presentes. Obrigada pelo apoio incondicional. Sem vocês essa conquista não seria possível.

Ao Diego, pelo afeto, cumplicidade e compreensão no decorrer do trabalho.

A toda minha família e amigos, pelo carinho e apoio irrestrito.

Aos amigos da carona (Ariane, Daniel, Letícia, Marcel e Maurício), por tornarem minhas idas e vindas mais divertidas e prazerosas.

À Katherine e ao Héctor, pela amizade, apoio, pelas saídas e descontração.

À família LabPol (Ana Paula, André's, Ariana, Cáren, Débora, Diego, Dora, Eduardo, Gustavo, Jéssica, Leo, Maria, Morgana, Paula, Sandra, Vitor, Yasmin), por toda a ajuda, auxílio durante as análises e preparo dos efluentes, por compartilharem seus conhecimentos, pelas conversas, almoços e idas ao Outback. Vocês tornaram essa trajetória muito mais fácil de ser percorrida.

À professora Márcia Dezotti, por toda a dedicação, pelos conhecimentos passados, por estar sempre disponível para nos ajudar e por lutar para conseguir sempre o melhor pelos seus alunos.

Ao professor João Paulo Bassin, por todo o empenho, ajuda, pelas ideias, ótimas discussões, pela disponibilidade e por tentar sempre desenvolver excelentes pesquisas.

Ao professor Tito Lívio Moitinho Alves, por permitir a utilização do HPLC/MS e ao Kalil, pelo auxílio durante as análises.

A todos os professores e funcionários do PEQ/COPPE/UFRJ, que muito contribuíram com minha formação.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, contribuíram e me apoiaram durante a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO LARANJA REATIVO 16 POR OZÔNIO,
IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E METABOLIZAÇÃO EM REATOR
MBBR

Francine Duarte Castro

Fevereiro/2016

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, estudou-se a degradação do corante Laranja Reativo 16 (LR16), por ozonização, seguida por um MBBR aeróbio (R1). Avaliou-se, também, o desempenho de outro MBBR (R2), para a remoção do mesmo corante, sem nenhum pré-tratamento.

A ozonização se mostrou eficiente para a descoloração, atingindo mais de 97% de remoção de cor, em 5 min, para concentrações de LR16 de até 100 mg/L. Porém, o processo não levou à mineralização. Diversos intermediários de ozonização foram identificados e verificou-se que a presença deles não afetou de maneira significativa o desempenho das bactérias heterotróficas e nitrificantes. Esses intermediários, no entanto, não foram completamente metabolizados no R1.

O R2, por outro lado, não foi eficiente para a remoção do LR16, quando operado em condições aeróbias. Contudo, sob anaerobiose, a remoção de cor chegou a até 78%, para o TRH de 12 h e DQO afluente de 800 mg/L.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REACTIVE ORANGE 16 AZO DYE REMOVAL BY OZONATION, BYPRODUCTS
IDENTIFICATION AND MBBR DEGRADATION

Francine Duarte Castro

February/2016

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

In this work, the degradation of the Reactive Orange 16 (RO16) dye by ozonation, followed by an aerobic MBBR (R1), was investigated. The performance of another MBBR (R2) on removing the same dye, without any pretreatment, was also evaluated.

The ozonation process was efficient for discoloration, reaching more than 97% color removal in 5 min, for RO16 at concentrations up to 100 mg/L. However, the process did not lead to complete mineralization. Several ozonation intermediates were identified and it was found that their presence did not significantly affect the performance of nitrifying and heterotrophic bacteria. These intermediates, however, were not completely metabolized in R1.

R2, on the other hand, was not effective on RO16 removal, particularly when operated under aerobic conditions. However, under anaerobic conditions, color removal reached up to 78% for a HRT of 12 hours and influent COD of 800 mg/L.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Objetivos.....	5
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....	6
3.1) Corantes.....	6
3.1.1) Breve histórico	6
3.1.2) Classificações dos corantes	7
3.2) A indústria têxtil.....	10
3.2.1) Os efluentes da indústria têxtil e principais problemas ambientais	10
3.2.2) A indústria têxtil no Brasil	17
3.3) Principais métodos empregados no tratamento de efluentes têxteis	20
3.3.1) Processos físico-químicos.....	20
3.3.2) Processos oxidativos avançados	23
3.3.3) Ozonização.....	28
3.3.4) Processos biológicos.....	37
3.3.5) Associações de processos oxidativos e biológicos	54
Capítulo 4 – Materiais e métodos	57
4.1) Reagentes	57
4.2) Processos de tratamento empregados.....	57
4.3) Ozonização.....	58
4.4) Meio sintético.....	62
4.5) Tratamento biológico.....	62
4.6) Métodos analíticos e procedimentos de cálculo	65
4.6.1) COT, NT, DQO, nitrogênio amoniacal e análise de íons	65
4.6.2) Remoção de cor e espectro de absorção	66
4.6.3) Espectro de absorção.....	67
4.6.4) Análise dos intermediários	67
4.6.5) Teor de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis (SST, SSF e SSV)	67
4.6.6) Teor de sólidos aderidos totais (SAV), fixos (SAF) e voláteis (SAV)	68
4.6.7) Carga orgânica volumétrica (COV)	69
4.6.8) Taxa específica de desprendimento (<i>td</i>).....	69
4.6.9) Proteínas totais	69
4.6.10) Polissacarídeos totais.....	70
4.6.11) Testes cinéticos de remoção de cor no R2	70

Capítulo 5 – Resultados e Discussão	71
5.1) A escolha do corante	71
5.2) Ozonização.....	72
5.2.1) Remoção de cor por ozonização.....	72
5.2.2) Remoção de DQO e COT por ozonização.....	76
5.2.3) Variação do pH ao longo da ozonização	79
5.2.4) Teores de amônio, nitrito, nitrato e nitrogênio total ao longo da ozonização ...	80
5.2.5) Níveis de sulfato durante a ozonização.....	82
5.2.6) Identificação dos produtos de ozonização.....	83
5.3) Reatores biológicos.....	89
5.3.1) Remoção de matéria orgânica	90
5.3.2) Remoção de nitrogênio amoniacal.....	95
5.3.3) Remoção de cor pelo R2	101
5.3.4) Teor de sólidos aderidos e suspensos.....	107
5.3.5) Polissacarídeos e proteínas	112
5.3.6) Metabolização dos produtos de ozonização no R1.....	115
Conclusões.....	118
Sugestões para trabalhos futuros.....	120
Referências Bibliográficas.....	121
Apêndice I.....	134
AI.1) Curvas cinéticas de descoloração do LR16 por ozônio	134
AI.2) Compostos identificados por HPLC/MS.....	135
AI.2.1) Concentração inicial de LR16 igual a 100 mg/L.....	135
AI.2.2) Concentração inicial de LR16 igual a 500 mg/L.....	137
AI.3) Curvas cinéticas do processo biológico (R2).....	139
AI.3.1) Curvas cinéticas de remoção de DQO	139
AI.3.2) Curvas cinéticas de remoção do LR16	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Índigo.....	6
Figura 2 – Púrpura.....	6
Figura 3 – Alizarina	7
Figura 4 – Reações químicas envolvidas em um processo de tintura de fibra celulósica com um corante contendo a sulfatoetilsulfonila como grupo reativo	9
Figura 5 - Operações da indústria têxtil	11
Figura 6 - Número de empresas do segmento têxtil e de confecções	17
Figura 7 - Número de trabalhadores na indústria têxtil e de confecções	18
Figura 8 - Maiores exportadores de fibras de algodão em 2014	19
Figura 9 - Maiores produtores mundiais de algodão em fevereiro de 2015	19
Figura 10 - Esquema de oxidação e redução em um fotocatalisador, sendo A a espécie oxidada e D a espécie reduzida.....	27
Figura 11 - Estruturas ressonantes do ozônio	28
Figura 12 - Geração do ozônio por descarga Corona	29
Figura 13 - Mecanismo de reação do ozônio com o poluente M.....	30
Figura 14 - Mecanismos de reação do ozônio em água, em presença do soluto M	31
Figura 15 - Mecanismo de degradação do corante Laranja Reativo 16 por ozônio, proposto por Tizaoui e Grima (2011).....	36
Figura 16 - Mecanismo de degradação do Laranja Reativo 16 por ozônio, proposto por Turhan e Ozturkcan, 2013.....	37
Figura 17 - Mecanismos de degradação do corante azo.....	40
Figura 18 - Mecanismo proposto para a redução de corantes azo via mediadores redox	40
Figura 19 - Fluxo de elétrons preferencial, em função dos diferentes pares aceptores (MR=mediador redox).....	42
Figura 20 - Corantes azo e aminas aromáticas sob as condições anaeróbia e aeróbia	42
Figura 21- Formação do biofilme	50
Figura 22 - Perfil de concentração ao longo da posição no biofilme	50
Figura 23 - Suporte utilizado no MBBR	51
Figura 24 - a) MBBR em condições aeróbias; b) MBBR em condições anóxicas.....	52
Figura 25- Esquema do tratamento composto por ozonização e MBBR (R1)	58
Figura 26 - Esquema do tratamento composto apenas pelo MBBR (R2)	58
Figura 27 - Configuração experimental da ozonização.....	59
Figura 28 - Aparato utilizado para a calibração do gerador de ozônio.....	61
Figura 29 - Curva de calibração do ozonizador	62
Figura 30 - Esquema do processo de tratamento envolvendo a ozonização e um MBBR(R1)....	64

Figura 31 - Esquema do processo sem pré-tratamento, envolvendo apenas o MBBR (R2).....	64
Figura 32 - Configuração experimental dos reatores biológicos R1 e R2 (Em detalhe, é mostrado um suporte do R2 colonizado pelo biofilme)	65
Figura 33 - Configuração experimental do R2, durante a fase 2 de operação.....	65
Figura 34 - Curva de calibração relacionando a absorbância do LR16 no comprimento de onda de 493 nm com a concentração	66
Figura 35 - Laranja Reativo 16	72
Figura 36 - Espectro de absorção do LR16, para diferentes tempos de ozonização, concentração inicial de corante de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L	73
Figura 37 - Remoção de cor do LR16 em uma concentração de 50 mg/L, pH inicial da solução de 7,0 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L	74
Figura 38 - Remoção de cor do corante LR16 por ozonização, para concentrações iniciais de corante de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	74
Figura 39 - Efeito da concentração inicial de LR16 na constante aparente de reação.	76
Figura 40 - Perfis de remoção de COT ao longo da ozonização, para as concentrações de LR16 de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L 77	
Figura 41 - Perfis de remoção de DQO ao longo da ozonização, para concentrações de LR16 entre 25 e 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L	78
Figura 42 - Remoção de DQO e COT ao longo da ozonização, para 100 mg/L de LR16, pH inicial da solução de 7,8 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	78
Figura 43 - Variação do pH ao longo da ozonização para as concentrações de LR16 de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	80
Figura 44 - Evolução dos íons amônio, nitrito e nitrato e do nitrogênio total ao longo da ozonização, para uma concentração inicial de LR16 de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	82
Figura 45 -Mecanismo proposto para a ozonização do LR16.	87
Figura 46 – DQO afluente e efluente e remoção de DQO ao longo do período de operação do R1, para os regimes 1 a 6.	91
Figura 47 – DQO afluente e efluente e remoção de DQO ao longo do período de operação do R2, para os regimes 1 a 5.	91
Figura 48 - Amônio afluente e efluente no R1 e percentual de remoção	96
Figura 49 - Amônio afluente e efluente no R2 e percentual de remoção	96

Figura 50 - Teores de amônio afluente e de nitrito, nitrato e amônio efluente (R1).....	97
Figura 51 - Teores de amônio afluente e de nitrito, nitrato e amônio efluente (R2).....	97
Figura 52 - Percentuais médios de perda de nitrogênio em cada regime, calculados pelo balanço para o R1 entre amônio, nitrito e nitrato	100
Figura 53 - Percentuais médios de perda de NT em cada regime do R1	100
Figura 54 - Remoção de cor pelo R2	101
Figura 55 - Espectro de absorção do efluente antes e após o tratamento anaeróbio (regime 2, R2)	103
Figura 56 - Teores de sólidos aderidos, para cada regime do R1	108
Figura 57 - Teores de sólidos aderidos, para cada regime do R2	109
Figura 58 - Teores de sólidos suspensos, para cada regime do R1	111
Figura 59 - Teores de sólidos suspensos, para cada regime do R2	111
Figura 60 - R2 em operação durante o regime 5.....	112
Figura 61 - Teores de polissacarídeos e de proteínas do R1	113
Figura 62 - Teores de polissacarídeos e de proteínas do R2.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resíduos produzidos pela indústria têxtil.....	11
Tabela 2 - Quantidade de água utilizada em uma indústria têxtil por processo.....	13
Tabela 3 - Consumo de água em indústrias de tecidos sintéticos.....	13
Tabela 4 - Substâncias recalcitrantes utilizadas em cada etapa do processamento de tecidos.....	14
Tabela 5 - Porcentagem de corantes não fixos.....	15
Tabela 6 - Concentração de metais em corantes.....	15
Tabela 7 - Características de um típico efluente têxtil não tratado.....	16
Tabela 8 - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes.....	24
Tabela 9- Solubilidade do ozônio em água, em função da temperatura.....	32
Tabela 10 - Aplicação de sistemas biológicos integrados, do tipo anaeróbio/aeróbio.....	43
Tabela 11 - Remoção de cor para os sistemas com biomassa fixa e em suspensão.....	48
Tabela 12 – Ilustração de alguns suportes desenvolvidos pela Anox-Kaldnes.....	52
Tabela 13 - Características do Laranja Reativo 16.....	57
Tabela 14- Grau de fixação de cada classe de corante.....	71
Tabela 15 - Valores de pH das soluções de LR16 não ozonizadas, de acordo com a concentração de corante.....	72
Tabela 16 - Valores obtidos para as constantes aparentes da reação entre o ozônio e o LR16, de acordo com a concentração inicial de corante.....	75
Tabela 17 - Variação da razão DQO/COT com o aumento do tempo de ozonização, para a concentração inicial de LR16 de 100 mg/L.....	79
Tabela 18 - Teores de amônio para as amostras ozonizadas, contendo concentrações iniciais de LR16 de 25 a 100 mg/L.....	80
Tabela 19 - Concentração de íons sulfato durante a ozonização, para uma concentração inicial de LR16 de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	83
Tabela 20 - Produtos de ozonização identificados para a concentração inicial de LR16 igual a 100 mg/L, pH inicial da solução de 7,8 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	84
Tabela 21 - Produtos de ozonização identificados para a concentração inicial de LR16 igual a 500 mg/L, pH inicial da solução de 7,1 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO ₃ /L.....	85
Tabela 22 - Condições empregadas nos diferentes regimes do R1.....	89
Tabela 23 - Condições empregadas nos diferentes regimes do R2.....	90
Tabela 24 - Remoção média de DQO por regime empregado no R1.....	92
Tabela 25 - Remoção média de DQO por regime empregado no R2.....	94

Tabela 26 - Percentuais de remoção de amônio do R1	98
Tabela 27 - Remoção média de cor para cada regime	102
Tabela 28 - Percentuais de remoção de cor encontrados na literatura, de acordo com o tipo de sistema biológico e TRH empregados.	104
Tabela 29 - DQO e concentração inicial de LR16 empregada nos testes cinéticos	106
Tabela 30 - Taxas de remoção de DQO e do LR16 e coeficientes de correlação linear, para os três testes cinéticos realizados	106
Tabela 31 - Valores da taxa específica de desprendimento do biofilme, para cada regime do R1 e do R2	110
Tabela 32 - Razões PS/PT encontradas na literatura	115
Tabela 33 - Compostos identificados na entrada e na saída do R1, durante o regime 3	116
Tabela 34 - Compostos identificados na entrada e na saída do R1, durante o regime 5	117

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AOB: Bactérias oxidadoras de amônio
- ATP: Trifosfato de adenosina
- BC: Banda de condução
- BV: Banda de valência
- CG: Cromatografia gasosa
- COT: Carbono orgânico total
- COV: Carga orgânica volumétrica
- DBO: Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO: Demanda química de oxigênio
- DTPA: Dietilenotriaminapentaacetato
- EDTA: Etilenodiaminatetraacetato
- EPS: Substâncias poliméricas extracelulares
- FADH: Hidrogeno flavina adenina dinucleotídeo
- HPLC: Cromatografia líquida de alta resolução
- k_0 : constante de reação de ordem zero
- k_1 : constante de reação de primeira ordem
- k_2 : constante de reação de segunda ordem
- K_s : Constante de saturação
- LR16: Laranja Reativo 16
- MF: Microfiltração
- MBBR: Reator de leito móvel com biofilme

MB-SBBR: Reator de batelada sequencial de leito móvel com biofilme

MR: Mediador redox

NADH: Hidrogeno niacina adenina dinucleotídeo

NADPH: Hidrogeno fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina

NF: Nanofiltração

NH_4^+ -N: Nitrogênio amoniacal

NH_3^- -N: Nitrogênio-nitrato

NO_2^- -N: Nitrogênio-nitrito

NOB: Bactérias oxidadoras de nitrito

NT: Nitrogênio Total

OD: Oxigênio dissolvido

OI: Osmose inversa

PEAD: Polietileno de alta densidade

POA: Processos oxidativos avançados

PS: Polissacarídeos

PT: Proteínas

PS/PT: Razão polissacarídeos/proteínas

Q: Vazão

R1: Reator do tipo MBBR, operado aerobiamente, ao qual foram adicionados os produtos da ozonização

R2: Reator do tipo MBBR, em que foi aplicado o corante sem nenhum pré-tratamento

R_{max} : Taxa máxima de remoção de substrato

RB5: Preto Reativo 5

RBC: Contactores biológicos rotativos

S: Concentração de substrato

SAT: Sólidos aderidos totais

SAV: Sólidos aderidos voláteis

SAF: Sólidos aderidos fixos

SBR: Reator de batelada sequencial

SBBR: Reator de batelada sequencial com biofilme

SST: Sólidos suspensos totais

SSV: Sólidos suspensos voláteis

SSF: Sólidos suspensos fixos

SVT: Sólidos voláteis totais

t_d : Taxa específica de desprendimento

TKN: Nitrogênio total Kjeldahl

TRH: Tempo de retenção hidráulica

UASB: Reator anaeróbio de fluxo ascendente

V: Volume

VA-151: Vermelho Ácido 151

CAPÍTULO 1

1) INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos naturais ou sintéticos, responsáveis por conferir cor a um determinado material. Em sua forma natural, são utilizados pelo homem desde a Antiguidade, para tingir tecidos, cerâmicas e couros. A produção dos corantes sintéticos, por outro lado, foi impulsionada apenas em meados do século XIX, após a Revolução Industrial e a síntese do primeiro corante orgânico por William Perkin, acontecimentos que, aliados, levaram a um grande desenvolvimento da indústria têxtil (MENDA, 2011).

A produção anual de corantes já era superior a 7×10^5 t em 1994 (SPADARO *et al.*, 1994), a fim de suprir o consumo de indústrias de diversos ramos, como: papel e celulose, plásticos, tintas, alimentos e têxtil, sendo esta última, a principal consumidora. Estima-se que a indústria têxtil utilize cerca de 10000 corantes e pigmentos mundialmente (WANG *et al.*, 2002), dentre os quais, aproximadamente 10 a 15% são liberados nos efluentes durante o processo de tintura, apresentando riscos à biota local, já que esses compostos levam a alterações dos ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese (SPONZA e ISIK, 2005).

Outro problema ambiental associado à indústria têxtil é a grande quantidade de água utilizada, principalmente no processo de tingimento, gerando, conseqüentemente, grandes volumes de efluentes. Como exemplo, a tintura de 1 kg de algodão (fibra mais utilizada mundialmente) requer de 70 a 150 L de água, além de 0,6 a 0,8 kg de NaCl e 30 a 60 g de corantes, cuja presença nos efluentes também representa uma grande ameaça ambiental (AL-GHOUTI *et al.*, 2003, ALLÈGRE *et al.*, 2006).

Os corantes são compostos altamente tóxicos a todas as formas de vida, são potencialmente mutagênicos e carcinogênicos e altamente visíveis, mesmo em baixas concentrações (KABRA *et al.*, 2013, ROBINSON *et al.*, 2001). Além disso, possuem estruturas orgânicas aromáticas complexas, responsáveis pela fixação e durabilidade da cor, características que também fazem deles substâncias de difícil biodegradação (CALVETE *et al.*, 2010).

Em um corante, a cor é dada pela transição eletrônica entre vários orbitais moleculares. Esses compostos possuem um grupo cromóforo (-N=N-, -C=C-, -C=O-), responsável pela cor através da excitação dos elétrons, e um auxocromo (-OH, -NH₂, -NR₂), grupo auxiliar que ajuda na fixação da cor (GHALY *et al.*, 2014).

Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com as classes químicas (azóicos, antraquinônicos, indigóides, etc.) ou de acordo com o modo de fixação na fibra, sendo reativos, diretos, ácidos, à cuba, dispersivos e outros (GUARANTINI e ZANONI, 2000). Dentre todas as classes, os corantes azo são os mais utilizados, representando cerca de 60-70% de todos os corantes e fornecem cores mais intensas do que as outras classes (GHALY *et al.*, 2014). Eles possuem como cromóforo o grupamento azo (-N=N-), ligado a pelo menos um, mas geralmente dois grupos aromáticos, que confere a esses corantes resistência à biodegradação (WANG *et al.*, 2002).

Os corantes reativos também são de grande importância, já que são a classe mais utilizada no Brasil para a tintura de algodão, fibra que constitui cerca de 70% da matéria-prima da indústria têxtil brasileira (GUARANTINI e ZANONI, 2000). Além disso, o aumento do uso do algodão tem levado ao crescimento da utilização de corantes reativos e, conseqüentemente, os maiores problemas ambientais enfrentados pela indústria têxtil estão relacionados a compostos dessa categoria (WANG *et al.*, 2002). Cerca de 30% do mercado total de corantes é formado pelos azo reativos, dentre os quais, aproximadamente 50% são perdidos nos efluentes, devido à baixa fixação na fibra e à presença do composto hidrolisado não-reativo (PEARCEA *et al.*, 2003).

Em face do grande volume de corantes que não se fixam nos tecidos, a cor é o principal problema dos efluentes têxteis. Porém, a descoloração desses efluentes não é uma tarefa simples, já que a cor não é removida pelos processos de tratamento convencionais (LIN e LIN, 1993).

Os processos biológicos aeróbios são amplamente difundidos para tratamento de diversos tipos de efluentes, tanto municipais quanto industriais, devido às muitas vantagens que apresentam, como relativo baixo custo e eficácia. Apesar disso, eles não são eficientes na degradação de corantes azo (BEYENE, 2014, FORGACS *et al.*, 2004, CHAN *et al.*, 2009). Em condições anaeróbias, por outro lado, essa ligação azo pode ser quebrada, resultando na descoloração do efluente (O'NEILL *et al.*, 2000, IŞIK e

SPONZA, 2008, SPAGNI *et al.*, 2010). Essa rota, porém, possui a desvantagem de gerar aminas aromáticas tóxicas como produtos intermediários (SPAGNI *et al.*, 2010).

Já os métodos físico-químicos para a remoção de corantes têm se mostrado economicamente desvantajosos, visto que requerem muita energia e possuem custos relacionados ao uso de produtos químicos. Além disso, não removem completamente os compostos azo recalcitrantes e os intermediários produzidos, e levam à geração de lodo químico (SARATALE *et al.*, 2011). Os processos de coagulação/floculação são efetivos para a remoção principalmente de corantes ao enxofre e dispersivos, mas apresentam baixa capacidade de remoção para corantes ácidos, diretos, reativos e à cuba (SARATALE *et al.*, 2011).

Diante de todas essas dificuldades encontradas no tratamento desse tipo de efluente, a oxidação química surge como boa alternativa para o pré-tratamento de efluentes têxteis, devido à capacidade de atingir altos níveis de remoção de cor (TIJANI *et al.*, 2014). Alguns processos oxidativos utilizados com esse propósito são: ozonização (O₃), O₃/UV, O₃/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e outros (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Dentre esses, o uso da ozonização, em particular, pode ser preferível em algumas aplicações, como para a remoção de corantes, devido à maior seletividade de ataque que o ozônio molecular apresenta, se comparado aos radicais hidroxila (\bullet OH) (KOGELSCHATZ, 1988).

O ozônio consegue quebrar a ligação azo rapidamente, removendo a cor em curtos intervalos de tempo (CHEN *et al.*, 2009, TIZAOUI e GRIMA, 2011). Outra vantagem desse processo advém do fato de não gerar resíduos sólidos. Entretanto, o processo raramente leva à mineralização completa, exigindo um tratamento adicional (LOTITO *et al.*, 2012).

Com isso, a utilização de um processo biológico como método complementar à ozonização se torna atrativa, visto que esse pré-tratamento pode levar a um aumento na biodegradabilidade de certos corantes (ALVARES *et al.*, 2001b, WANG *et al.* 2003, GOKÇEN e OZBELGE, 2005, EREMEKTAR *et al.*, 2007). Porém, os intermediários formados pela ozonização podem apresentar toxicidade superior à do efluente original (SOUZA *et al.*, 2010). Portanto, é de extrema importância que o sistema biológico seguinte possua boa resistência a compostos tóxicos e de difícil degradação, como é o

caso dos processos com biofilmes (ANJANEYA *et al.*, 2013, KOUPAIE *et al.*, 2013, DVORÁK *et al.*, 2014).

Sistemas com biofilmes têm recebido muita atenção nos últimos anos, devido às vantagens que apresentam, se comparados aos processos de lodos ativados, como menor utilização de espaço e separação sólido-líquido facilitada (BASSIN *et al.*, 2012). Além disso, os biofilmes levam à formação de microambientes aeróbios e anóxicos, e levam a um aumento no tempo de residência da biomassa, permitindo maior retenção de bactérias de crescimento lento, como as nitrificantes (MOHAN *et al.*, 2013).

Em particular, os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) possuem algumas vantagens frente aos outros sistemas com biomassa fixa, como menor perda de carga, utilização de todo o volume útil do reator, e o fato de não apresentarem o problema de entupimento (BASSIN e DEZOTTI, 2008, KOUPAIE *et al.*, 2011). Além disso, esse sistema tem se mostrado eficiente para a remoção de corantes de efluentes têxteis (DONG *et al.*, 2014). Porém, a aplicação do MBBR para tratamento desses efluentes tem sido pouco reportada na literatura (PARK *et al.*, 2010, DONG *et al.*, 2014, DVORÁK *et al.*, 2014).

Portanto, neste trabalho, foi empregada uma pré-ozonização, seguida de um MBBR, visando o tratamento de um efluente têxtil sintético, contendo o corante azo Laranja Reativo 16 (LR16). A remoção de cor, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e DQO, assim como a formação de íons durante a ozonização foi estudada. Alguns produtos de ozonólise do corante foram identificados por HPLC/MS e a metabolização desses compostos no MBBR foi analisada. O impacto desses intermediários no desempenho das bactérias heterotróficas e nitrificantes também foi estudado.

Como há poucos trabalhos na literatura em que são empregados reatores do tipo MBBR para remoção de corantes, o tratamento do efluente por esse sistema, sem nenhum pré-tratamento, também foi avaliado, sob condições aeróbias e anaeróbias. O impacto da variação do tempo de retenção hidráulica (TRH) e da carga orgânica na remoção de cor foi verificado.

CAPÍTULO 2

2) OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos gerais:

- Investigar a remoção do corante azo Laranja Reativo 16, por ozonização, seguida por um MBBR aeróbio;
- Investigar a remoção do corante azo Laranja Reativo 16 por um MBBR, sob condições aeróbias e anaeróbias, sem pré-tratamento.

Por sua vez, os objetivos específicos foram:

- Avaliar a remoção de cor, DQO e COT ao longo da ozonização, para diferentes concentrações iniciais de LR16;
- Identificar os intermediários formados durante a ozonização e propor um mecanismo reacional;
- Avaliar o impacto dos produtos de ozonização no desempenho das bactérias heterotróficas e nitrificantes, presentes no MBBR aeróbio;
- Estudar o efeito da variação da concentração dos produtos de ozonização no processo biológico aeróbio, particularmente na remoção de nitrogênio amoniacal e de matéria orgânica;
- Analisar a eventual metabolização dos produtos de ozonólise do LR16 pelos micro-organismos presentes no MBBR aeróbio;
- Estudar o impacto da supressão de glicose no afluente do MBBR aeróbio na remoção dos intermediários;
- Avaliar o impacto da presença ou ausência de oxigênio (sistema aeróbio ou anaeróbio), da concentração de LR16, do TRH e do teor de matéria orgânica no desempenho do MBBR alimentado com o corante não ozonizado.

CAPÍTULO 3

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1) CORANTES

3.1.1) BREVE HISTÓRICO

Os corantes são antigos conhecidos da humanidade. Mesmo os povos da antiguidade já os utilizavam em seu cotidiano, como por exemplo, para pintar paredes de cavernas (NICDHUINNSHLEIBHE, 2000). A princípio, eram empregadas apenas substâncias de origem animal e vegetal, como: o índigo ou anil (Figura 1), obtido a partir do suco da planta indigófera *Isatis tinctoria*; a púrpura (Figura 2), extraída a partir do esmagamento de moluscos marinhos, como o *Murex brandaris* e a *Purpura haemostoma*; e a alizarina (Figura 3), pigmento vermelho da raiz da garança ou, em árabe, alizari (MENDA, 2011).

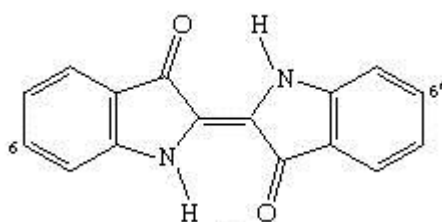


Figura 1 – Índigo

Fonte: ABRAHART, 2014.

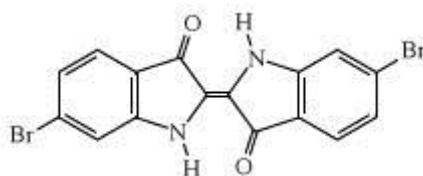


Figura 2 – Púrpura

Fonte: ABRAHART, 2014.

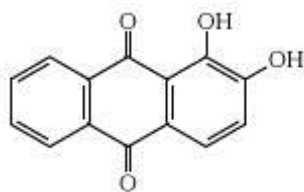


Figura 3 – Alizarina

Fonte: ABRAHART, 2014.

O primeiro registro escrito do emprego de corantes para tingimento de tecidos foi feito na China, em 2600 a.C. (ZAHARIA e SUTEU, 2012). No Egito, foram encontrados tecidos tingidos em tumbas, que datam do século XXV a.C. O tingimento de tecidos surgiu como um ofício caseiro, mas aos poucos foi se tornando uma lucrativa atividade comercial. O pau-brasil, por exemplo, que fornecia um corante vermelho, passou a ser exportado para a Europa em grandes quantidades, após a descoberta do Brasil (MENDA, 2011).

Mas foi somente em 1856, quando o primeiro corante orgânico sintético foi produzido, que a indústria de corantes foi impulsionada. William Henry Perkin foi o responsável pela descoberta acidental da substância conhecida como “Mauve” (anilina). Essa descoberta, aliada ao impulso dado à indústria de tecidos pela Revolução Industrial, transformou a indústria de corantes, levando à produção desses compostos em larga escala e também ao desenvolvimento de novos corantes sintéticos (MENDA, 2011). Em 1900, cerca de 90% dos corantes produzidos industrialmente eram sintéticos (ABRAHART, 2014).

Cerca de 10000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente e mais de 7×10^5 toneladas desses corantes são produzidos anualmente ao redor do mundo (SPADARO, 1994).

3.1.2) CLASSIFICAÇÕES DOS CORANTES

Os corantes podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem ou com o método de fixação na fibra.

Segundo a estrutura química, esses compostos podem ser antraquinônicos, indigóides, xantenos, azo e outros (ABIQUIM, 2015). Dentre todas essas classes, os corantes azo ($R_1-N=N-R_2$) são os mais empregados, para diversos fins, representando quase dois terços de todos os corantes orgânicos. Juntas, as classes antraquinona e azo constituem de 65-75% de todos os corantes têxteis utilizados (ZAHARIA e SUTEU, 2012). A seguir, será feita uma breve caracterização desses dois tipos de corantes.

- **Azo:** Possuem como cromóforo o grupo azo ($R_1-N=N-R_2$), ligado a pelo menos um, mas geralmente dois anéis aromáticos. São caracterizados por grupos reativos que formam ligações covalentes com os grupamentos HO-, HN- ou HS-, presentes nas fibras de algodão, lã, seda e nylon. Produzem, principalmente, as cores amarela, alaranjada e vermelha (ZAHARIA e SUTEU, 2012).

- **Antraquinônicos:** São a segunda classe mais importante de corantes têxteis, atrás apenas dos corantes azo. São utilizados principalmente, para as cores azul, verde, violeta e preto (ZAHARIA e SUTEU, 2012). As antraquinonas são solúveis em água, devido à presença do grupo ácido sulfônico e são utilizadas para tingir lã e seda (GHALY *et al.*, 2014).

Durante o processo de tintura, os corantes podem se fixar nas fibras através de interações iônicas, covalentes, de Van der Waals e interações de hidrogênio. Com isso, podem ser classificados como reativos, diretos, ácidos, dispersivos, básicos, à cuba, corantes de enxofre, pré-metalizados e naftóis (GUARANTINI e ZANONI, 2000). A seguir, serão detalhadas as características de algumas dessas classes de corantes.

- **Reativos:** São compostos aniônicos, solúveis em água, que possuem um grupo eletrofílico (reativo), responsável por formar ligações químicas covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas (Figura 4), com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e com grupos amino das poliamidas, apresentando excelente resistência (LEÃO *et al.*, 2002, GUARANTINI e ZANONI, 2000). São, portanto, utilizados para tingir fibras celulósicas (algodão, rami, linho, juta, viscose), protéicas (lã, seda, caxemira, angorá) e poliamida (nylon). Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como cromóforos e clorotriazina e sulfatoetilsulfonila como centro reativo (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

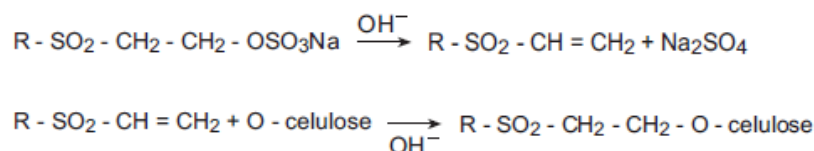


Figura 4 – Reações químicas envolvidas em um processo de tintura de fibra celulósica com um corante contendo a sulfatoetilsulfonila como grupo reativo

Fonte: GUARANTINI e ZANONI, 2000.

Os corantes reativos para fibras celulósicas correspondem à maior parcela do mercado brasileiro de corantes (cerca de 57%) (ABIQUIM, 2015). Essa classe apresenta o maior percentual de perda de corante nos efluentes (até 50%) (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Dispersivos:** São compostos aniônicos pouco solúveis em água e bastante utilizados para tingimento de fibras sintéticas, como acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila. Esse tipo de corante é aplicado sobre o tecido através da hidrólise da forma insolúvel, que se precipita lentamente sobre a fibra (GUARANTINI e ZANONI, 2000). Essa classe apresenta boa fixação nos tecidos (90-100%) (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Ácidos:** Grupo formado por compostos aniônicos, com um ou mais grupos sulfônico ou carboxílico e solúveis em água. Durante o processo de tingimento, é necessária a adição de ácido ao banho, para converter os grupos amino básicos das fibras em grupos catiônicos, que então formam ligações iônicas com a parte sulfônica ácida do corante (LEÃO, *et al.*, 2002). São utilizados para tingir fibras protéicas, como lã e seda e de poliamida sintética (GUARANTINI e ZANONI, 2000). O grau de fixação desses corantes está em torno de 89-95% (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Básicos:** Substâncias catiônicas, que apresentam baixa solubilidade em água. O cátion presente na molécula do corante forma ligações iônicas com os sítios aniônicos do tecido (LEÃO, *et al.*, 2002). São empregados em fibras acrílicas e possuem grau de fixação de 95-100% (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **À cuba:** Geralmente são fornecidos na forma insolúvel em água, que, durante o processo de tintura é transformada na forma solúvel (leuco), em solução alcalina. A seguir, o composto é reoxidado à forma insolúvel original sobre a fibra. Esse corante é utilizado em tecidos de algodão e fibras celulósicas (GUARANTINI e ZANONI, 2000). O grau de fixação desses corantes está em torno de 80-95% (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Corantes de enxofre:** Originalmente são insolúveis em água, porém, em solução alcalina são reduzidos e se tornam solúveis. Fixam-se no tecido pela reoxidação com ar. São empregados no tingimento de fibras celulósicas. Essa classe possui a desvantagem de gerar resíduos contendo sulfetos (LEÃO *et al.*, 2002). Apresentam grau de fixação de 60 a 90% (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Pré-metalizados:** São utilizados para tingimento de fibras protéicas e poliamida. Nesse tipo de corante, o cromóforo é o grupo azo e sua molécula pode formar complexos com metais. A tintura do tecido ocorre por meio da interação entre metal e grupos doadores de elétrons presentes nas fibras. Os corantes pré-metalizados possuem a grande desvantagem de levar a um alto teor de metais nas águas residuárias (GUARANTINI e ZANONI, 2000). O grau de fixação desses corantes está em torno de 90-98% (O'NEILL *et al.*, 1999).

- **Azo insolúveis (naftóis):** São compostos insolúveis em água produzidos no interior do tecido durante a tintura, por um tratamento com naftolato, seguido de imersão em solução de base diazotada. Com isso, o cromóforo responsável pela cor é formado no interior da fibra. Esse processo produz tecidos com as tonalidades de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul e é utilizado para tingimento de fibras protéicas (LEÃO *et al.*, 2002).

3.2) A INDÚSTRIA TÊXTIL

3.2.1) OS EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL E PRINCIPAIS PROBLEMAS AMBIENTAIS

As principais operações envolvidas no processamento dos tecidos de algodão e sintéticos são resumidas na Figura 5.

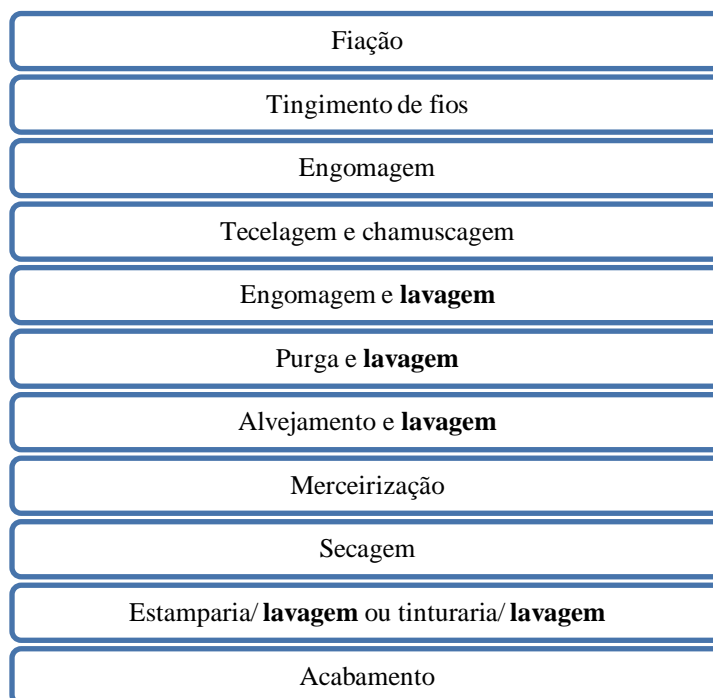


Figura 5 - Operações da indústria têxtil

Fonte: Adaptado de BELTRAME, 2002.

Em todas essas operações, são gerados diversos tipos de efluentes, que podem ser líquidos, gasosos e sólidos. Alguns dos resíduos produzidos são listados na Tabela 1, de acordo com a operação envolvida.

Tabela 1 - Resíduos produzidos pela indústria têxtil

Processo	Emissões	Efluentes líquidos	Resíduos sólidos
Preparação da fibra	Pouco ou inexistente	Pouco ou inexistente	Resíduos de fibras e embalagens
Fiação	Pouco ou inexistente	Pouco ou inexistente	Resíduos de embalagens, fios, fibras e resíduos de limpeza e processamento
Engomagem	Compostos orgânicos voláteis	DBO, DQO, metais, água de lavagem	Resíduos de fibra, fios, embalagens e goma à base de amido
Tecelagem	Pouco ou inexistente	Pouco ou inexistente	Resíduos de fibras, fios, retalhos e óleo usado
Desengomagem	Compostos orgânicos voláteis	DBO de lubrificantes, biocidas, surfactantes	Resíduos de fibra, fios, embalagens, materiais de limpeza e manutenção

Tabela 1 - Resíduos produzidos pela indústria têxtil (continuação)

Processo	Emissões	Efluentes líquidos	Resíduos sólidos
Lavagem	Compostos orgânicos voláteis	Desinfetantes, resíduos de inseticidas, NaOH, detergentes, lubrificantes, solventes	Pouco ou inexistente
Branqueamento	Pouco ou inexistente	H ₂ O ₂ , estabilizadores, alto pH	Pouco ou inexistente
Chamuscagem	Pequena quantidade de gases de exaustão provenientes dos queimadores	Pouco ou inexistente	Pouco ou inexistente
Mercerização	Pouco ou inexistente	Alto pH, NaOH	Pouco ou inexistente
Secagem	Volatilização de agentes de acabamento – manufatura de fibras sintéticas	Pouco ou inexistente	Pouco ou inexistente
Tintura	Compostos orgânicos voláteis	Metais, sais, surfactantes, compostos catiônicos, cor, DBO, DQO, sulfeto, acidez /alcalinidade, solventes	Pouco ou inexistente
Estampagem	Solventes, ácido acético	Sólidos suspensos, uréia, solventes, cor, metais, calor, DBO, espuma	Pouco ou inexistente
Acabamento	Compostos orgânicos voláteis, vapores de formaldeído, gases de combustão	DQO, sólidos suspensos, materiais tóxicos, solventes	Retalhos e resíduos de embalagem

Fonte: GHALY *et al.*, 2014.

Como pode ser observado na Tabela 1, nas etapas de preparação da fibra, fiação e tecelagem são gerados basicamente resíduos sólidos, enquanto nas etapas de lavagem, branqueamento, mercerização, secagem, tintura e estampagem os efluentes são majoritariamente líquidos e gasosos.

Os resíduos sólidos são, em sua maioria, constituídos por pedaços de tecidos e embalagens e normalmente não são prejudiciais, mas podem conter traços de substâncias tóxicas, como no caso do lodo seco formado durante o tingimento dos tecidos. Com relação aos efluentes gasosos, as maiores fontes de emissões são caldeiras, fornos e tanques de armazenamento, mas também podem ser emitidos gases dos resíduos da preparação da fibra e dos produtos químicos durante o processo de tintura (GHALY *et al.*, 2014).

Já os efluentes líquidos são produzidos em grandes volumes, devido à quantidade excessiva de água utilizada nos processos. Em uma indústria de algodão, o consumo pode chegar a 300000 L/1000kg de produtos, apenas na operação de tintura, enquanto para o nylon, por exemplo, chega a até 34000 L/1000 kg de produtos, para a mesma operação (Tabela 2 e Tabela 3).

Tabela 2 - Quantidade de água utilizada em uma indústria têxtil por processo

Processo	Consumo de água (L/1000 kg de produtos)
Engomagem	500-8200
Desengomagem	2500-21000
Lavagem	20000-45000
Branqueamento	2500-25000
Mercerização	17000-32000
Tintura	10000-300000
Estampagem	8000-16000

Fonte: GHALY *et al.*, 2014.

Tabela 3 - Consumo de água em indústrias de tecidos sintéticos

Processo	Quantidade de água requerida (L/1000 kg de produtos)				
	Rayon	Acetato	Nylon	Acrílico/ Modacrílico	Poliéster
Lavagem	17000-34000	25000-84000	50000-67000	50000-67000	25000-42000
Banho de sal	4000-12000	-	-	-	-
Branqueamento	-	33000-50000	-	-	-
Tintura	17000-34000	34000-50000	17000-34000	17000-34000	17000-34000
Acabamento especial	4000-12000	24000-40000	32000-48000	40000-56000	8000-12000

Fonte: GHALY *et al.*, 2014.

A água resultante da produção de tecidos contém grande quantidade de corantes e outros produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente, como surfactantes,

detergentes, lubrificantes, solventes, dentre outros. Muitas dessas substâncias são recalcitrantes, ou seja, são compostos orgânicos de difícil degradação e são bioacumulativos, apresentam alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta. Alguns compostos recalcitrantes utilizados no processamento de tecidos são listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Substâncias recalcitrantes utilizadas em cada etapa do processamento de tecidos

Etapas de beneficiamento	Produtos utilizados
Pré-tratamento	Produtos sintéticos de engomagem (carboximetil celulose, álcool polivinílico, poliacrilato, poliéster) Sub-produtos em detergentes à base de alquilbenzenosulfonatos lineares Poliglicol / propilenoglicol em produtos de preparação para a texturização Policarboxilatos
Pré-tratamento e tingimento	Poliacrilatos de baixo peso molecular Fosfonatos Etilenodiaminatetraacetato (EDTA) / dietilenotriaminapentaacetato (DTPA)
Tingimento	Corantes Produtos da condensação do ácido β -naftalenosulfônico e formaldeído e também ligninosulfonatos como dispersantes, basicamente em corantes à cuba e dispersos N-alquilftalimida, derivados de metil-naftaleno, derivados de o-fenil, em aceleradores de tingimento (“carriers”)
Estamparia	Corantes m-nitrobenzenosulfonato e a correspondente amina Aminas aromáticas com grupos de ácidos sulfônicos provenientes da decomposição redutiva de corantes azoicos em estamparia por corrosão
Acabamentos finais	Produtos para acabamento nobre com grupos de n-hidroximetilas ou n-metoximetilas, por exemplo, 2 (hidroximetil) - dihidroxietiluréia

Fonte: BELTRAME, 2002.

Observa-se que os corantes estão incluídos na classe de substâncias recalcitrantes, sendo um grande problema na indústria têxtil, visto que durante a operação de tintura dos tecidos, sempre há uma porção de corantes que não se fixa nas fibras e é levada junto com a água no processo de lavagem. A Tabela 5 mostra a porcentagem de corantes que não se fixa nos tecidos e passa a constituir os efluentes líquidos da indústria têxtil.

Esses altos índices de corantes liberados nos efluentes líquidos são preocupantes, visto que podem alterar a cor dos corpos receptores, prejudicando a fotossíntese, e também elevam a DBO e a DQO, levando à redução da concentração de oxigênio dissolvido nas águas, o que pode causar a morte dos organismos aquáticos. Além disso,

podem causar doenças como hemorragia, ulceração da pele, náusea, irritação severa da pele e dermatites (GHALY *et al.*, 2014). Muitos corantes são constituídos por metais pesados, que são compostos tóxicos e bioacumuláveis. A concentração de metais em alguns corantes é exibida na Tabela 6.

Tabela 5 - Porcentagem de corantes não fixos

Fibra	Tipo de corante	Corante não fixo (%)
Lã e nylon	Corantes ácidos / corantes reativos para lã	7-20
	Corantes pré-metalizados	2-7
Algodão e viscose	Corantes azóicos	5-10
	Corantes reativos	20-50
	Corantes diretos	5-20
	Pigmentos	1
	Corantes à cuba	5-20
	Corantes sulfurosos	30-40
Poliéster	Dispersos	8-20
Acrílica	Básicos modificados	2-3

Fonte: GHALY *et al.*, 2014

Tabela 6 - Concentração de metais em corantes

Classe de corante	Fibra	Metais					
		Cádmio (mg /L)	Cromo (mg /L)	Cobre (mg /L)	Chumbo (mg /L)	Mercúrio (mg /L)	Zinco (mg /L)
Ácidos	Poliamida	0,02	0,08	1,43	0,21	0,38	1,39
	Lã	0,04	0,11	0,07	0,22	0,48	3,43
Ácidos pré-metalizados	Poliamida	0,02	0,85	0,48	0,12	1,23	1,78
	Lã	7,5	0,21	0,05	0,10	1,53	3,10
Básicos	Acrílico	0,03	0,03	0,09	0,12	0,39	1,06
	Poliéster	0,05	0,05	0,05	0,26	0,43	0,46
Diretos	Algodão	0,16	0,07	12,05	0,42	1,39	0,87
	Viscose	0,18	2,71	8,52	1,95	0,50	1,32
Azóicos	Algodão	0,02	0,05	0,06	0,16	1,12	2,02
Ao enxofre	Algodão	0,01	0,08	0,08	0,28	1,15	0,54
À tina	Algodão	0,05	0,07	0,37	0,42	2,20	0,83
Dispersos	Poliéster	0,02	0,04	3,93	0,15	0,50	0,66
	Poliamida	0,05	0,10	0,16	0,18	0,99	1,53
	Triacetato	0,02	0,14	0,08	0,15	0,58	1,00

Fonte: BELTRAME, 2002.

Os efluentes têxteis são constituídos também por diversos tipos de sais, que mesmo em baixas concentrações podem ser tóxicos para a vida aquática. Além disso, há uma grande quantidade de sólidos suspensos, que podem afetar o meio ambiente pela

combinação com espuma oleosa, interferindo no mecanismo de aeração de águas. (GHALY *et al.*, 2014).

Parâmetros de um efluente típico da indústria têxtil não tratado, como sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, DBO, DQO, dentre outros, são apresentados na Tabela 7.

Observa-se que o efluente possui valores de pH variados, alta DBO e DQO, alto teor de sólidos assim como elevado índice de cor e sais, tornando o processo de tratamento essencial.

Tabela 7 - Características de um típico efluente têxtil não tratado

Parâmetro	Faixa
pH	6-10
Temperatura (°C)	35-45
DBO (mg/L)	80-6000
DQO (mg/L)	150-12000
Sólidos suspensos totais (mg/L)	15-8000
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	2900-3100
Cloro (mg/L)	1000-6000
Cloro livre (mg/L)	<10
Sódio (mg/L)	70%
Fe (mg/L)	<10
Zn (mg/L)	<10
Cu (mg/L)	<10
As (mg/L)	<10
Ni (mg/L)	<10
B (mg/L)	<10
F (mg/L)	<10
Mn (mg/L)	<10
V (mg/L)	<10
Hg (mg/L)	<10
PO ₄ (mg/L)	<10
Cn (mg/L)	<10
Óleo e graxa (mg/L)	10-30
NO ₃ -N (mg/L)	<5
Amônia livre (mg/L)	<10
SO ₄ (mg/L)	600-1000
Sílica (mg/L)	<15
Nitrogênio total- Kjeldahl (mg/L)	70-80
Cor (Pt-Co)	50-2500

Fonte: GHALY *et al.*, 2014

3.2.2) A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A indústria têxtil teve papel essencial no desenvolvimento brasileiro, sendo o segmento que deu início ao processo de industrialização no país. Desde então, o setor têxtil e de confecção no Brasil cresceu e se diversificou, chegando a um faturamento de 58,2 bilhões de dólares, em 2013 (ABIT, 2013). No mesmo ano, recebeu 1,6 bilhão de dólares em investimentos e o número de empresas do ramo instaladas no país ultrapassou os 33 mil (Figura 6), concentradas principalmente na região sudeste (TEXBRASIL, 2013).

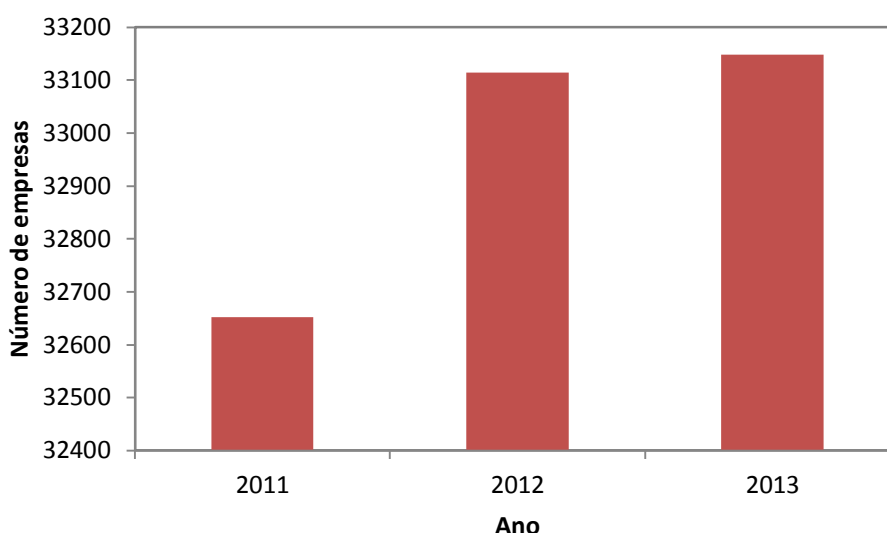


Figura 6 - Número de empresas do segmento têxtil e de confecções

Fonte: Adaptado de ABIT, 2013.

Ainda segundo dados de 2013, o segmento era o maior empregador da indústria de transformação (TEXBRASIL, 2013), contando com 1,618 milhão de empregados diretos (Figura 7) (ABIT, 2013).

A produção brasileira de fibras manufaturadas no ano de 2014 foi de 290.279 toneladas, segundo dados da ABRAFAS. Esse total de produção inclui os tecidos artificiais rayon viscose e rayon acetato, além das fibras sintéticas nylon, elastômeros, poliéster e acrílico. Porém, é a produção de fibras de algodão que dá destaque ao Brasil no cenário mundial.

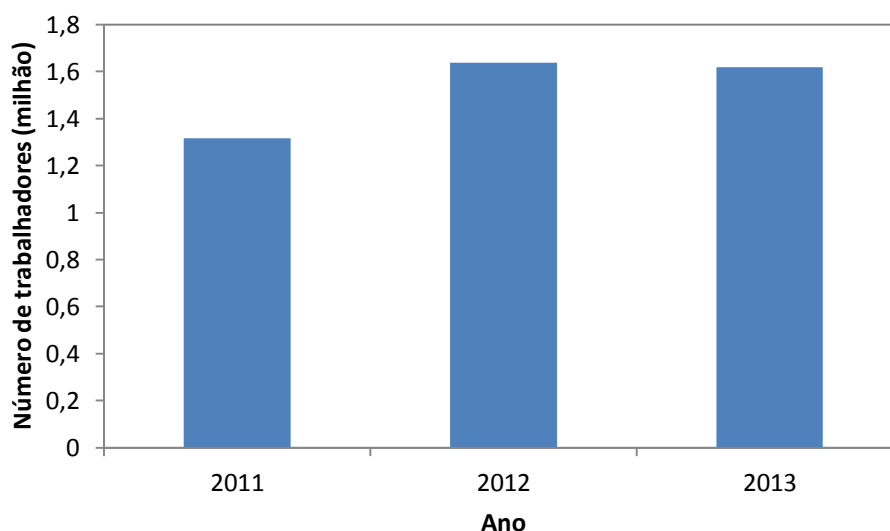


Figura 7 - Número de trabalhadores na indústria têxtil e de confecções

Fonte: Adaptado de ABIT, 2013.

A indústria têxtil brasileira é predominantemente baseada em fibra de algodão (cerca de 70%), devido às características climáticas favoráveis à sua safra (GUARANTINI e ZANONI, 2000). De janeiro a novembro de 2014, o total de exportações brasileiras de fibras de algodão representou cerca de 88% do total de exportações de fibras têxteis (ABIT, 2014). Em 2013, o país foi o 5º maior exportador de fibras de algodão (UN COMTRADE, 2013) e em 2014 ultrapassou o Uzbequistão, passando a ocupar a 4ª colocação (Figura 8), sendo responsável por 9,4% do total mundial de exportações (UN COMTRADE, 2013).

Em fevereiro de 2015, o Brasil se encontrava em 5º lugar, na lista dos maiores produtores mundiais de fibras de algodão (Figura 9).

Diante dos dados apresentados, torna-se incontestável a importância da indústria têxtil na economia brasileira e também no cenário mundial.

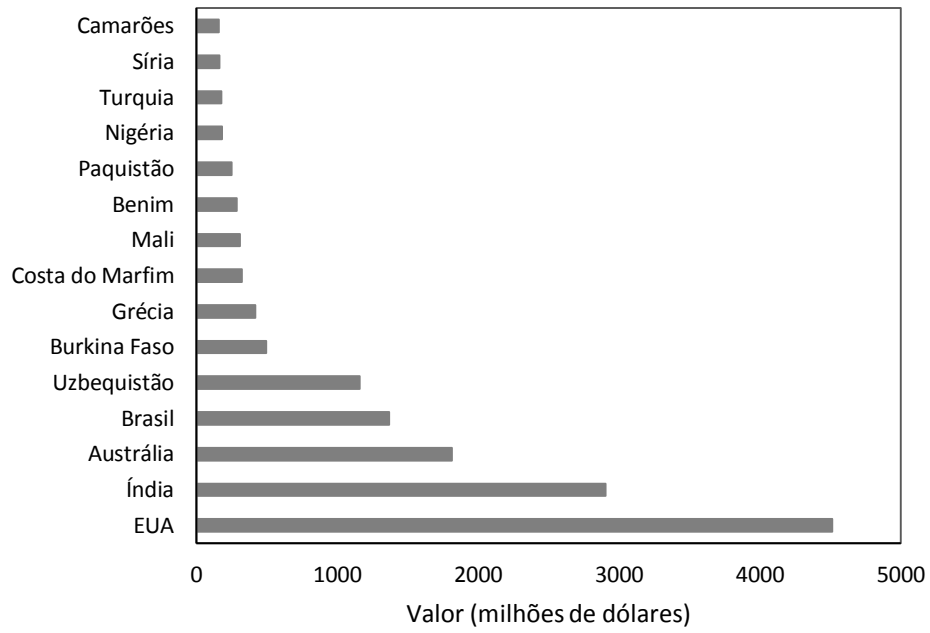


Figura 8 - Maiores exportadores de fibras de algodão em 2014

Fonte: Adaptado de UN COMTRADE, 2013.

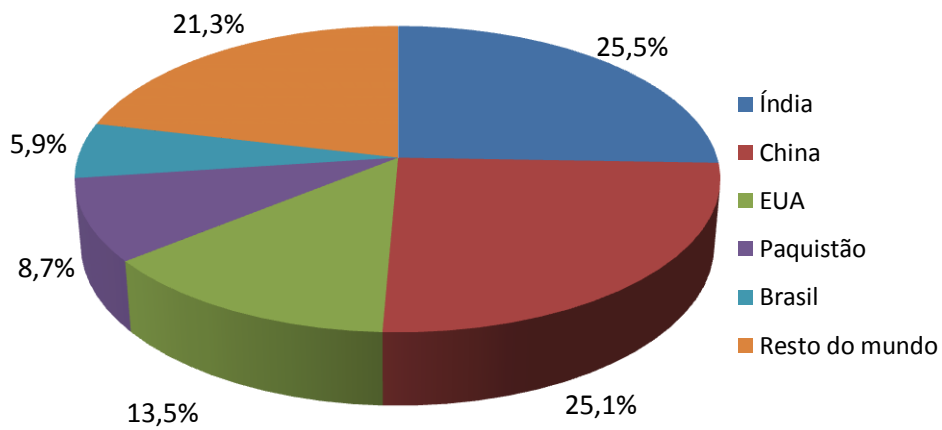


Figura 9 - Maiores produtores mundiais de algodão em fevereiro de 2015

Fonte: Adaptado de UN COMTRADE, 2015.

3.3) PRINCIPAIS MÉTODOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

3.3.1) PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Diversos processos físico-químicos são utilizados para remoção de corantes, como pré ou pós-tratamento, ou ainda como forma principal de tratamento. Dentre eles, podem ser citados: adsorção, separação por membranas, precipitação química, além dos processos de coagulação e floculação e ainda de oxirredução (MALIK *et al.*, 2012; KARTHIK *et al.*, 2014). Alguns desses métodos serão apresentados a seguir.

3.3.1.1) Adsorção

A adsorção corresponde ao processo no qual ocorre uma transferência do soluto, na interface de duas fases imiscíveis em contato (VIJAYARAGHAVAN, 2013). O processo se baseia na afinidade entre soluto e adsorvente e é influenciado por vários fatores, como: área superficial, tamanho de partícula, temperatura, pH, tempo de contato e tipos de adsorbato e de adsorvente (CERVANTES, 2009).

O processo de adsorção física é reversível e se dá por interações intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals, interações de hidrogênio e dipolo-dipolo. Já a adsorção química é irreversível e ocorre por interações mais fortes, como ligações iônicas e covalentes entre adsorvente e adsorbato (EJDER-KORUCU, 2015).

O emprego desse método é uma alternativa para tratar efluentes que contêm substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico, como é o caso dos corantes sintéticos. Diversos tipos de adsorventes são empregados, como carvão ativado, sílica gel, mistura de cinzas e carvão, lascas de madeira, e outros (EJDER-KORUCU, 2015).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de poluentes e apresenta boa capacidade de remoção de corantes, devido à sua alta área superficial e também à natureza química (KHARUB, 2012). Porém, esse material é não-seletivo e ineficiente para corantes à cuba e dispersos (YAGUB, *et al.*, 2014), possui alto custo associado e pode ainda ocorrer perda de até 10%, durante o processo de regeneração

térmica. Com isso, cada vez mais tem sido buscados adsorventes de baixo custo. A eficiência desses materiais, contudo, varia de acordo com o tipo de corante com a natureza do adsorvente (CERVANTES, 2009).

Em um estudo desenvolvido por Malik (2004), foi utilizada serragem de baixo custo para preparar carvão ativado, com o objetivo de remover corantes diretos de um efluente têxtil real. Esse autor obteve cerca de 70% de remoção de cor, para um tempo de contato de 150 min, com 0,6 g/L de adsorvente, temperatura de 30°C e pH igual a 3. Banerjee e Chattopadhyaya (2013) também estudaram o processo de adsorção, empregando o pó de serra como adsorvente, e verificaram que a remoção de cor do corante aniônico tartrazina cai de 97 para 71%, com o aumento da concentração de corante de 1 para 15 mg/L.

Apesar da alta eficiência de remoção de cor apresentada por esse método, a maior desvantagem dos processos de adsorção consiste no fato de não ocorrer destruição efetiva do poluente e sim uma transferência de fase, além de haver a necessidade de regeneração do adsorvente.

3.3.1.2) Processos de separação com membranas

Membranas são barreiras físicas, que permitem a permeação de certos componentes da mistura, enquanto outros são retidos (AHMAD *et al.*, 2002). Existem duas categorias de membranas: densas e porosas, que determinam a aplicação e o modo de separação. Para as membranas porosas, a seletividade está diretamente relacionada ao tamanho dos constituintes do meio, como é o caso da microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise. Já para membranas densas (osmose inversa (OI), pervaporação e permeação de gases), a afinidade das espécies com o material da membrana e a difusão são os principais fatores que influenciam na separação (HABERT *et al.*, 2006).

As tecnologias que envolvem membranas possuem a vantagem de permitirem o reuso da água e também de compostos de interesse presentes nos efluentes. Além disso, possuem alta eficiência, são de fácil operação e apresentam a flexibilidade de seleção de membranas com materiais e morfologia distintos, de acordo com o objetivo de remoção (LIU, *et al.*, 2011). No caso dos efluentes de indústrias têxteis, que possuem alta

concentração de sais, a utilização da OI é uma boa alternativa para tratamento visando reuso.

Em 2005, Fersi e colaboradores realizaram um estudo comparativo sobre o desempenho de membranas de micro, ultra e nanofiltração, para o tratamento de um efluente têxtil com alta salinidade. Os autores verificaram que a membrana de microfiltração apresentou remoção de turbidez e cor de cerca de 40%, enquanto a remoção de sais foi muito baixa. A DQO obtida após o processo foi em média 200 mg/L, valor considerado alto para descarte. Já a microfiltração levou a uma melhor qualidade do permeado. Houve aumento na remoção de turbidez ($\approx 90\%$) e um pequeno aumento na remoção de cor ($\approx 50\%$). A DQO obtida foi de cerca de 80 mg/L, valor considerado aceitável. Foi obtida uma pequena melhoria no valor de sólidos dissolvidos totais ($\approx 30\%$) e também na condutividade ($\approx 20\%$). No caso da membrana de NF, observou-se uma remoção significativa para todos os parâmetros. A retenção de sólidos dissolvidos totais, turbidez e cor excedeu os 90%. Houve uma queda de cerca de 70% na condutividade, devido à maior eficiência dessa membrana na remoção de íons.

Já Liu *et al.* (2011), compararam a eficiência de uma membrana de nanofiltração com uma membrana de osmose inversa, para reuso do efluente da indústria têxtil em seu processo. Nesse trabalho, foi observada remoção de salinidade igual a 87,9% para a membrana de NF e de 99% para a OI. Com relação à DQO, a membrana de NF apresentou melhor desempenho, devido à menor incrustação e polarização da concentração. 97% de remoção desse parâmetro foi obtido na NF, enquanto para a OI esse valor variou entre 90 e 94,5%. Em todas as condições testadas, os permeados foram incolores, mostrando que as membranas conseguem remover o corante completamente.

Apesar das diversas vantagens que esse tipo de processo apresenta, principalmente quando o tratamento visa o reuso, a tecnologia de membranas possui as desvantagens relacionadas ao entupimento de poros, incrustação, alto custo, além de levar à concentração do poluente (VIJAYARAGHAVAN, 2013).

3.3.1.3) Coagulação/Floculação

Os processos de coagulação e floculação têm por objetivo a transformação de pequenas partículas em flocos maiores, através da atração eletrostática e adsorção de impurezas, que são removidas do meio por separação sólido/líquido. O processo se dá

por meio da adição de produtos químicos aos efluentes (coagulantes), como cloreto férrico e sais de alumínio, que, em contato com o meio aquoso sofrem hidrólise. Os produtos hidrolisados, por sua vez, eliminam as forças repulsivas das partículas em suspensão, levando à formação de agregados maiores, que são eliminados por sedimentação (JIANG, 2015).

Diversos estudos já foram realizados sobre a aplicação da coagulação/floculação para remoção de corantes. Patel e Vashi (2010) obtiveram remoção de cor de 58% para um efluente têxtil real, utilizando sulfato férrico como coagulante, em uma concentração de 7×10^4 mg/L, para uma faixa de pH entre 5,7 e 6,5. No mesmo estudo, foi observado um aumento na remoção de cor para 85%, utilizando as mesmas condições de tratamento, para o sal sulfato ferroso. Já Gao *et al.* (2007) obtiveram 98% de remoção de cor, para corantes dispersos e reativos, utilizando cloreto de magnésio em uma concentração de 800 mg/L, além de lima hidratada.

Com isso, verifica-se que altos percentuais de remoção podem ser obtidos por esse processo, porém, há a desvantagem de utilização de grandes quantidades de produtos químicos (7×10^4 mg/L de sulfato férrico foram empregados por Patel e Vashi (2010), enquanto Gao *et al.* (2007) aplicaram 800 mg/L de cloreto de magnésio). Além disso, esse tipo de processo leva à formação de grandes quantidades de lodo químico, que também necessita de tratamento e disposição adequada.

3.3.2) PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos empregados no tratamento de efluentes se baseiam na oxidação química dos poluentes, transformando-os em produtos menos complexos, por ação do radical $\bullet\text{OH}$. Em sua maioria, são classificados como tecnologias limpas, já que os poluentes são efetivamente destruídos e não há a formação de produtos sólidos (com exceção dos métodos que empregam o reagente de Fenton) (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Diversos são os oxidantes que podem ser utilizados e, de acordo com seu potencial de oxidação, o processo pode ser mais ou menos eficiente. Como pode ser

observado na Tabela 8, o radical hidroxila possui um alto potencial de oxidação, igual a 2,80V, superando o ozônio e o peróxido de hidrogênio.

Tabela 8 - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
OH•	2,80
O•	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
O ₂ H•	1,70
Cl ₂	1,36

Fonte: Adaptado de MALIK *et. al.*, 2001.

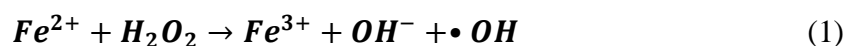
A constante de reação desse radical com compostos orgânicos geralmente possui valores na ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Porém, devido à alta reatividade apresentada por este oxidante, ele é caracterizado por uma baixa seletividade de ataque (ANDREOZZI, 1999).

Geralmente, os reagentes utilizados para formação do radical OH• possuem um alto custo associado e, portanto devem ser usados para atingir padrões de qualidade mais elevados ou para eliminar substâncias recalcitrantes, como é o caso dos corantes azo (ANDREOZZI, 1999).

Diversos processos podem ser empregados, com o objetivo de gerar esse radical. Dentre eles, podem ser citados: reativo de Fenton, foto-Fenton, H₂O₂/UV, fotocatalise heterogênea, ozonização em meio alcalino, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, dentre outros. Tais processos que envolvem a geração do radical hidroxila são conhecidos como processos oxidativos avançados (POA). Alguns deles serão abordados a seguir.

3.3.2.1) Processo Fenton e Foto-Fenton

O reagente de Fenton consiste em uma mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferro. Tais íons agem como catalisadores para a decomposição do H₂O₂ em radicais •OH, que, por sua vez, oxidam os poluentes, transformando-os em produtos menos nocivos, segundo as Equações (1) e (2) (MACIEL *et al.*, 2004):

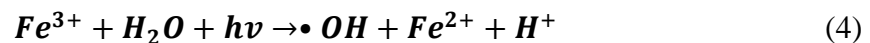




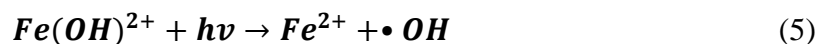
O pH é uma importante variável a ser controlada durante o processo. Para valores de pH superiores a 3, a concentração das espécies Fe^{2+} , de interesse para a reação, se torna inferior à concentração de hidróxido de ferro, influenciando o processo negativamente (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Bae e colaboradores (2015) estudaram a aplicação do reagente de Fenton para tratamento de um efluente têxtil pré-tratado biologicamente. Os autores obtiveram apenas 14% de remoção de cor no processo de lodos ativados, enquanto para o Fenton esse valor atingiu 73%. Já Azizi *et al.* (2015) concluíram que o processo Fenton aprimorado com ultrassom não foi uma opção economicamente viável para remoção de cor, devido ao alto consumo de ferro e de H_2O_2 . Os autores verificaram apenas 20% de descoloração para o corante Vermelho Ácido 18 em uma concentração de 500 mg/L, para 40 mg/L de ferro e 150 mg/L de H_2O_2 e sugeriram o emprego do processo como pós-tratamento.

Para o foto-Fenton, em adição à reação (1), a geração de radicais hidroxila também ocorre através das Equações (3) e (4) (LUCAS e PERES, 2006).



O emprego da radiação UV no processo também melhora a regeneração do íon Fe^{2+} , além de gerar radicais hidroxila adicionais, prolongando a reação (Equação (5)) (LI, LI, XIANG *et al.*, 2015).



Em um estudo realizado por Lucas e Peres (2006), foi feita uma comparação entre os processos de Fenton e foto-Fenton, para a degradação do corante azo Preto Reativo 5, ou “Reactive Black 5” (RB5). Os autores observaram percentuais de remoção de cor similares, para os dois métodos. Para o tratamento empregando apenas o reagente de Fenton, 97,5% de descoloração foi atingido, enquanto para o foto-Fenton, a remoção

de cor foi de 98,1%, para uma razão de $[H_2O_2]/[RB5]$ igual a 4,9:1, $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ igual a 9,6:1, pH=3 e 30 min de reação. Porém, o emprego da radiação UV levou a uma maior mineralização do corante, aumentando a remoção de COT de 21,6 para 46,4%.

Esses métodos tem se mostrado bastante eficientes para a remoção de corantes. Entretanto, a geração de lodo químico e a grande quantidade de H_2O_2 e ferro empregados são desvantagens desses processos.

3.3.2.2) Processo H_2O_2/UV

Esse processo se dá pela combinação do peróxido de hidrogênio com a radiação UV, que leva à clivagem homolítica do H_2O_2 , formando dois radicais $\bullet OH$, como mostrado na Equação (6).



Os radicais hidroxila, por sua vez, reagem com os poluentes, levando à degradação. Esses radicais também podem reagir com o peróxido de hidrogênio, levando à formação do radical $HO_2\bullet$, que possui um potencial de oxidação inferior ao do radical $\bullet OH$ (BASTURK e CARATAS, 2015).

O emprego do processo H_2O_2/UV para a degradação de corantes tem sido estudado por alguns autores. Basturk e Caratas (2015) aplicaram esses reagentes para a remoção de cor do corante antraquinônico Azul Reativo 181 e atingiram 99% de descoloração, em 20 min de reação. Elmorsi *et al.* (2010) observaram completa remoção de cor do corante azo *Mordant Red 73*, após 60 min de reação, para 0,05 mM de corante e 2,5 mM de H_2O_2 , em pH igual a 3, a 25°C.

Com isso, verifica-se que a combinação do H_2O_2 com a luz UV pode levar a altos percentuais de remoção, porém altas concentrações de H_2O_2 podem ser necessárias, além de haver custos relacionados ao emprego da radiação UV (quando utilizada fonte artificial), o que consiste em limitações do processo. Esse método também pode ser ineficiente para a degradação de corantes à cuba e dispersos (FORGACS *et al.*, 2004).

3.3.2.3) Fotocatálise

Os fotocatalisadores são semicondutores, cuja atividade catalítica é iniciada via absorção de fótons (UMAR e AZIZ, 2013). Essas substâncias são caracterizadas por possuírem uma banda de valência (BV), preenchida por elétrons, e uma banda de condução (BC) vazia. A energia cedida pelos fótons, quando igual ou superior à energia de *gap* da banda, leva à excitação de elétrons da BV, que então são promovidos à BC (e^-), levando à formação de uma lacuna (h^+) na BV. Dessa forma, o fotocatalisador pode reagir com doadores e aceptores de elétrons, como ilustrado na Figura 10 (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

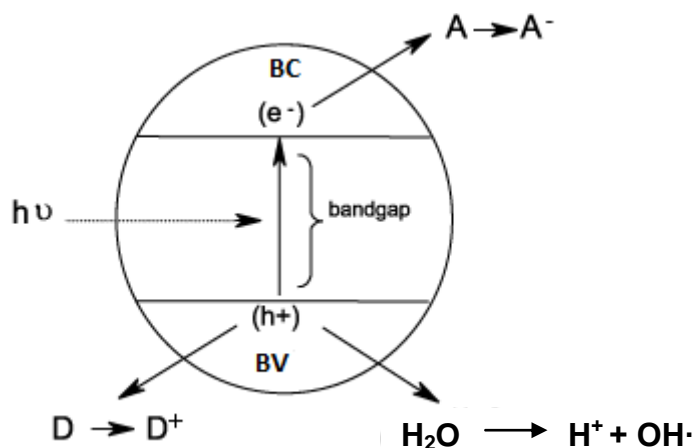


Figura 10 - Esquema de oxidação e redução em um fotocatalisador, sendo A a espécie oxidada e D a espécie reduzida

Fonte: Adaptado de MARANHÃO *et al.*, 2008.

A lacuna formada na BV também pode reagir com a água, levando à geração de radicais hidroxila, que podem agir na remoção de poluentes, por oxidação. Dentre os fotocatalisadores empregados, o TiO_2 é o mais eficiente e tem sido amplamente empregado em estudos para tratamento de efluentes (UMAR e AZIZ, 2013).

Pol e colaboradores (2016) utilizaram o TiO_2 , dopado com Ni, Pt e Ni/Pt e irradiado com luz UV-vis, para a degradação do corante Rodamina B. Os autores verificaram que a dopagem levou a uma maior eficiência de remoção da cor, sendo que o catalisador que continha apenas Pt foi o mais eficiente. Foram atingidos percentuais

de remoção iguais a 63% para Pt, 57% para Ni e 54% para Ni/Pt, contra 39% para o TiO₂ sem dopagem.

Alternativas ao TiO₂ também tem sido buscadas. SANNA *et al.* (2016) estudaram a degradação do corante Alaranjado de Metila por nanopartículas de ZnO, irradiadas por luz solar. Os autores observaram remoção de cor de 90,3%, em pH igual a 9, para 0,1 g/L de catalisador e 60 min de reação. Já TANG *et al.* (2015) aplicaram HgI₂ como fotocatalisador, irradiado com luz visível, para a degradação da Rodamina B em uma concentração de 12 mg/L. Para 0,75 mg/L de HgI₂, completa descoloração foi obtida em 20 min.

Apesar da fotocatalise ter o potencial de atingir altos percentuais de remoção de cor, como verificado acima, existem algumas desvantagens que limitam sua aplicação, como a dificuldade de projetar reatores com distribuição de luz uniforme em toda a superfície do catalisador, o bloqueio da luz incidente pelas partículas sólidas e absorção por espécies orgânicas, custos relacionados à separação sólido-líquido e perda de atividade do catalisador com o tempo (GOGATE e PANDIT, 2004).

3.3.3) OZONIZAÇÃO

O ozônio é um gás incolor e de odor característico, que consiste em uma forma alotrópica do oxigênio, constituída por três átomos. É um híbrido de ressonância, com comprimento médio de ligação de 1,28Å e ângulo de ligação igual a 116°49' (Figura 11) (UNESP, 2015).

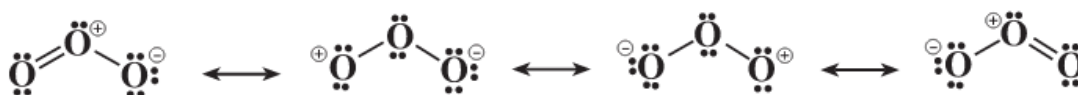


Figura 11 - Estruturas ressonantes do ozônio

Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 1998.

A molécula foi descoberta em 1839, por C.F. Schönbein, em seus estudos de decomposição eletrolítica da água. Em 1857, Werner von Siemens descobriu que ela

podia ser gerada também em descargas de gás, abrindo as portas para sua produção industrial (KOGELSCHATZ, 1988). Em 1893, foi feita a primeira instalação de ozônio para tratamento de água, da cidade de Oudshoorn, Holanda (LENNTECH, 2015).

O ozônio molecular é considerado um forte oxidante, possuindo um potencial de oxidação igual a 2,07 V (Tabela 8). Ainda que esse valor seja inferior àquele proporcionado pelo radical hidroxila, fazendo do ozônio molecular uma espécie menos reativa do que esse radical, essa espécie apresenta maior seletividade de ataque e, portanto, seu uso pode ser preferível para certas aplicações, como remoção de cor, sabor e desinfecção de águas (KOGELSCHATZ, 1988).

Apesar de ainda ser um processo caro, o custo de produção do ozônio caiu 50% nas últimas duas décadas, impulsionando sua aplicação (SANTANA *et al.*, 2009). Além disso, devido à sua seletividade de ataque, a maioria dos processos de tratamento podem ser realizados com baixa dosagem de ozônio (RICE, 1996). Mas por ser uma molécula instável, o ozônio deve ser gerado *in situ*, para tratamento de águas e efluentes e o método mais utilizado para tal é o Corona, em que uma corrente elétrica é aplicada sobre o oxigênio puro ou o ar, como pode ser visualizado na Figura 12 (SANTANA *et al.*, 2009).

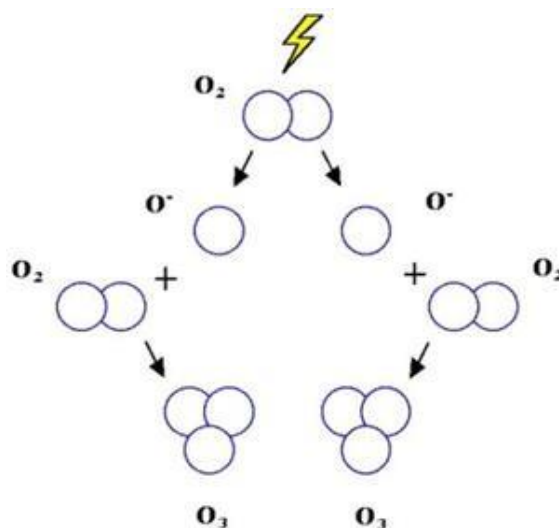


Figura 12 - Geração do ozônio por descarga Corona

Fonte: ALVAP, 2016.

O ozônio tem diferentes mecanismos de ação em solução aquosa. Pode ocorrer sua reação direta com o poluente (M), ou ele pode se decompor em outros oxidantes,

como os radicais HO• e HO₂• e esse oxidante reagir com o composto orgânico, como mostra a Figura 13 (RICE, 1996).

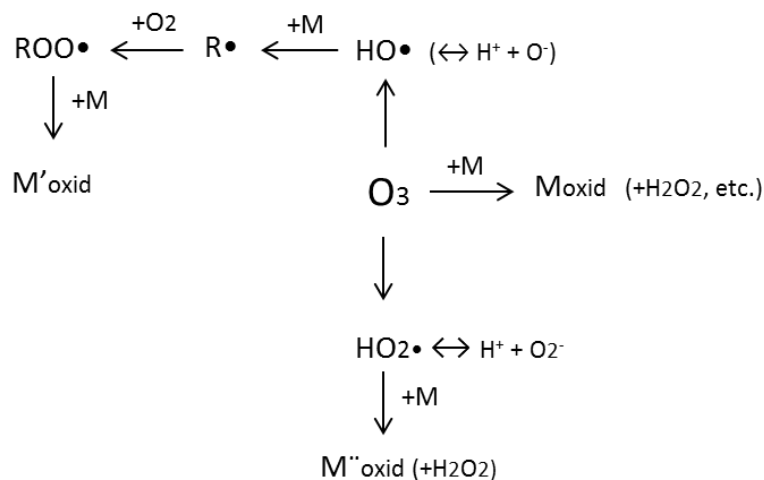


Figura 13 - Mecanismo de reação do ozônio com o poluente M

Fonte: Adaptado de RICE, 1996.

Esse mecanismo reacional está diretamente relacionado a fatores como pH e temperatura e também com a composição química do meio, como será detalhado a seguir.

3.3.3.1) Fatores que afetam o mecanismo da ozonização

- pH

O pH é uma importante variável a ser controlada durante a ozonização. Para pH ácido, a ozonização ocorre majoritariamente via ozônio molecular. Já para valores altos de pH, ocorre um aumento da decomposição do ozônio no meio, impulsionado pela presença do íon hidroxila (Figura 14).

Como pode ser observado na Figura 14, a presença da hidroxila em fase aquosa, leva à formação do ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e do radical hidroxiperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), presentes em equilíbrio ácido-base, o que corresponde à etapa de iniciação. A seguir, ocorre a etapa de propagação, por protonação do radical $\bullet\text{O}_3^-$, que se decompõe em radicais $\bullet\text{OH}$ (passos 3 e 4). Alguns grupos funcionais de moléculas orgânicas (M) podem reagir com o radical $\bullet\text{OH}$, levando à formação de radicais orgânicos ($\text{R}\bullet$) que, na presença de O_2 , geram $\text{ROO}\bullet$, os quais reagem com o radical hidroxiperoxila ($\text{HO}_2\bullet$),

gerando o produto orgânico oxidado (passos 9, 10 e 11). A etapa de terminação geralmente ocorre por meio da reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ com outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio, produzindo radicais secundários que não formam $\text{HO}_2\bullet/\bullet\text{O}_2^-$ (STAEHELIN e HOIGNE, 1985).

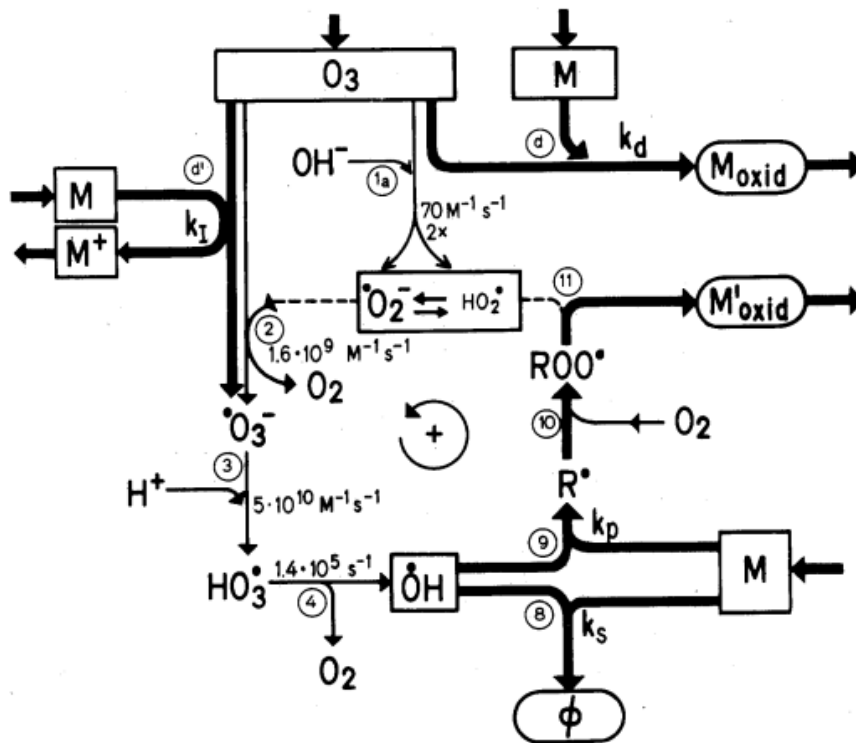


Figura 14 - Mecanismos de reação do ozônio em água, em presença do soluto M
Fonte: STAEHELIN e HOIGNE, 1985.

- Temperatura

A temperatura pode afetar a reação de ozonização de duas maneiras: alterando a solubilidade do ozônio em água e as constantes reacionais (GOGATE e PANDIT, 2004).

A Tabela 9 indica a solubilidade do ozônio em água, de acordo com a temperatura.

Como pode ser observado na Tabela 9, o aumento da temperatura leva à redução na solubilidade do ozônio em água, que o torna menos disponível para a reação, afetando negativamente o processo.

Tabela 9- Solubilidade do ozônio em água, em função da temperatura

Temperatura (°C)	Solubilidade (L Ozônio/ L Água)
0	0,640
15	0,456
27	0,270
40	0,112
60	0,000

Fonte: Adaptado de RICE *et. al*, 1981.

Elovitz e colaboradores (2000) estudaram o efeito da variação da temperatura na ozonização. Os autores verificaram que com o aumento da temperatura de 5 a 35°C houve redução na concentração do ozônio no meio em um fator de até 10 vezes. Por outro lado, o aumento da temperatura também eleva as constantes reacionais do ozônio com diversos compostos orgânicos e inorgânicos, como foi demonstrado por Hoigné e Bader (1983), afetando positivamente a reação e causando um efeito antagônico àquele observado para a solubilidade.

Levando em consideração ambos os efeitos, Wu e Wang (2001) estudaram a ozonização do corante azo Preto Reativo 5 e demonstraram que o aumento da temperatura elevou o fator de intensificação, definido como medida do aumento na taxa de transferência de massa devido às reações químicas. Segundo os autores, esse comportamento foi observado devido ao fato do aumento da taxa reacional com a temperatura ter sido mais significativo do que a redução da solubilidade do ozônio em água com o aumento da temperatura.

- Composição química do meio

A presença de certas substâncias no meio reacional pode afetar significativamente a ozonização, seja por influenciar a decomposição do ozônio, ou a transferência de massa do sistema.

De acordo com Hoigné (1988), alguns solutos, como os íons bicarbonato, carbonato, grupos alquílicos e álcool t-butílico (STAEHELIN e HOIGNE, 1985), podem agir como *scavengers*, reagindo com os radicais •OH, formados na reação indireta do ozônio (Figura 14) e impedindo a reação em cadeia, forçando a estabilização do ozônio. Por outro lado, compostos como íons fosfato, metanol e ácido fórmico

podem auxiliar na conversão do radical $\bullet\text{OH}$ no ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), auxiliando a reação em cadeia (STAEHELIN e HOIGNE, 1985).

A presença de um meio salino também afeta a ozonização. Segundo Silva *et al.* (2009), a transferência de massa do ozônio foi negativamente afetada pela adição de cloreto de sódio, em uma concentração de 40 a 100 g/L. Os autores também observaram um aumento na decomposição do ozônio para a concentração de NaCl igual a 100 g/L.

A combinação do ozônio com H_2O_2 e/ou UV também altera o mecanismo reacional, já que, nesses casos, as reações ocorrem via radical $\bullet\text{OH}$ e, portanto, passam a integrar a classe dos processos oxidativos avançados, que foram abordados no item 3.3.2.

3.3.3.2) Ozonização de corantes azo

- Remoção de cor

A molécula de ozônio geralmente reage por ataque eletrofílico, que ocorre em sítios com alta densidade de carga negativa, como as ligações π , caracterizadas por possuírem elétrons deslocalizados. Portanto, a ozonização se torna um processo bastante atrativo para a descoloração de corantes azo, portadores da ligação $-\text{N}=\text{N}-$ (TURHAN e OZTURKCAN, 2013).

A remoção de cor dos corantes azo por ozonização ocorre rapidamente, visto que, segundo TIZAOUI e GRIMA (2011), o primeiro passo da degradação acontece por meio do ataque à ligação azo, responsável pela cor. Com isso, a ozonização tem sido amplamente empregada para degradação desse tipo de corante (CHEN *et al.*, 2009, SANTANA *et al.*, 2009, SILVA *et al.*, 2009, COLINDRES *et al.*, 2010, TIZAOUI e GRIMA, 2011, SHARMA *et al.*, 2013, TURHAN e OZTURKCAN, 2013, ZHANG *et al.*, 2015).

Tizaoui e Grima (2011) estudaram a remoção do corante azo Laranja Reativo 16 (LR16) por ozonização e verificaram que completa descoloração ocorre em menos de 3 min, para pH 7, concentração inicial de LR16 igual a 25 mg/L e 80 mg/m³ de ozônio na entrada do reator. Os pesquisadores verificaram que a concentração de LR16 e de ozônio influenciam sobremaneira o processo. O tempo para remoção de 90% da cor (t_{90}), de uma solução contendo 70 mg/L de corante, subiu de 4 para mais de 12 min,

quando a concentração de ozônio foi decrescida de 80 para 20 mg/m³. Aumentando a concentração inicial de LR16 de 25 a 100 mg/L e mantendo o teor de ozônio em 20 mg/m³, o t₉₀ subiu mais de 4 vezes, passando de 4 para mais de 16 min.

Da mesma forma, Sharma *et al.* (2013), verificaram que o tempo para remoção completa da cor do corante Vermelho Reativo 135 aumenta de 48 para 67 min, se a concentração de corante aumentar de 500 a 1500 mg/L.

Assim como Tizaoui e Grima (2011), Chen *et al.* (2009) também observaram redução no tempo de descoloração do Laranja-13, com o aumento da concentração de ozônio. Para uma taxa de 4 gO₃/h, a remoção de cor foi completa para 10 min de reação, enquanto para 1,33 gO₃/h, esse tempo chegou a 35 min.

O pH também é um importante parâmetro a ser considerado. Tizaoui e Grima (2011) observaram que, alterando o pH da solução de 2 para 11, o tempo para atingir completa descoloração do LR16 caiu de 12 para 7 min. Isso se deve à formação de radicais •OH em pH básico, que possui um potencial de oxidação superior ao do ozônio.

Santana e colaboradores (2009) também observaram que a remoção de cor ocorre mais rapidamente em um pH igual a 12, do que em pH 4,5, para o Laranja Reativo 122.

- Remoção de DQO e COT

Apesar da alta eficiência de remoção de cor atingida pela ozonização, o percentual de remoção de COT geralmente não é tão alto e, portanto, mineralização completa não ocorre, já que a maior parte da matéria orgânica é convertida em moléculas orgânicas mais oxidadas e não em compostos inorgânicos simples (ALVARES *et al.*, 2001a).

Santana *et al.* (2009), observaram apenas 20% de remoção de COT por ozonização de uma solução contendo 300 mg/L do corante Laranja Reativo 122, em um pH de 4,5, para 60 min de reação. Para o pH 12, esse valor subiu para 50%, o que os autores atribuíram à contribuição radicalar. A remoção de DQO, por outro lado, atingiu 70% em pH ácido e quase 90% em pH básico. Esse maior percentual de remoção, se comparado aos valores obtidos para o COT, se deve à incorporação do oxigênio na molécula, devido à oxidação parcial (ALVARES *et al.*, 2001a). A DQO residual

observada pode ser atribuída aos produtos orgânicos de menor massa molar, com alto grau de oxidação.

Outros resultados similares podem ser encontrados na literatura (KOYUNLUOGLU *et al.*, 2006, ALVARES *et al.*, 2001b).

- Mecanismo de degradação do LR16

Tizaoui e Grima (2011) identificaram alguns intermediários de ozonização do LR16, por meio de técnicas de CG/MS e propuseram uma rota de degradação (Figura 15). Nessa rota, os compostos determinados por eles possuem o símbolo D, enquanto os especulados receberam a denominação de S. Verifica-se que os autores consideraram que a reação se inicia pela quebra da ligação azo e, a partir daí, a sucessiva oxidação dos produtos formados leva à produção de diversos ácidos carboxílicos.

Turhan e Ozturkcan (2013) também estudaram a degradação do LR16 pelo ozônio e propuseram um mecanismo para a reação, de acordo com os compostos identificados por eles, por CG/MS. A rota proposta foi bastante similar àquela apresentada na Figura 15, porém, esses pesquisadores também identificaram uma amina, formada nas primeiras etapas de degradação, levando a uma alteração apenas na etapa inicial do mecanismo (Figura 16). Esses autores identificaram as substâncias encontradas com a letra K e as especuladas com a letra T.

Como pode-se verificar pela análise dos dois mecanismos, diversos ácidos carboxílicos são formados no processo, como ácido ftálico (K3/D6), maleico (K8/D7), oxálico (K9/D8), acético (K10/D9) e ácido fórmico (K11/D10), o que leva à queda do pH ao longo da ozonização (TURHAN e OZTURKCAN, 2013, TIZAOUI e GRIMA, 2013).

Por meio dos mecanismos apresentados, também é possível verificar que existem compostos que não foram identificados pelos autores e, com isso, algumas etapas do processo podem não estar bem representadas. Com isso, verifica-se que ainda há a necessidade de serem feitos mais estudos, na tentativa de determinar os demais compostos, levando a uma melhor compreensão das etapas da reação.

A utilização de técnicas de cromatografia líquida pode contribuir para esse objetivo, evitando a etapa de concentração das substâncias em uma fase orgânica e

oferecendo uma maior sensibilidade para a análise de compostos de maior massa molar, solúveis em fase aquosa.

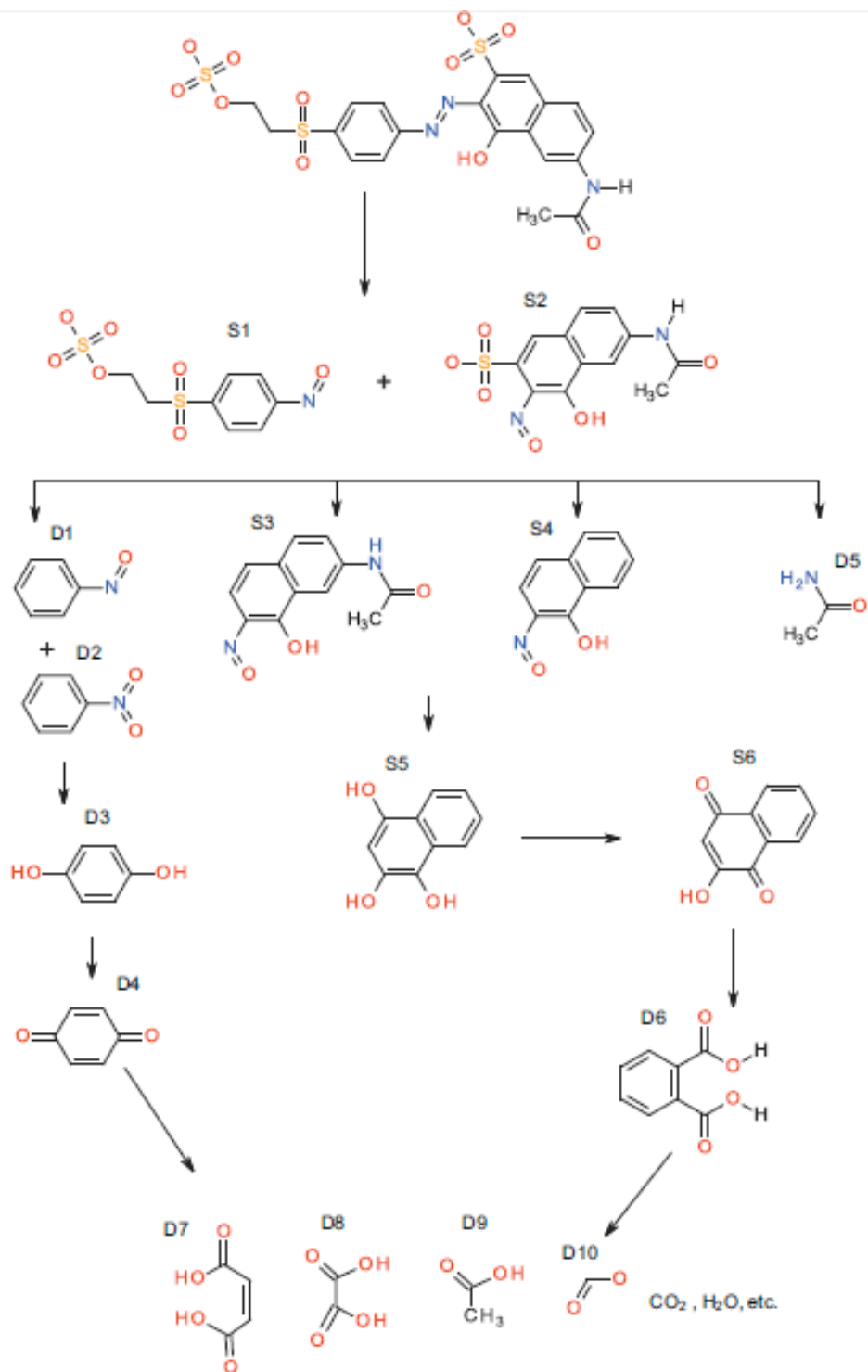


Figura 15 - Mecanismo de degradação do corante Laranja Reativo 16 por ozônio, proposto por Tizaoui e Grima (2011).

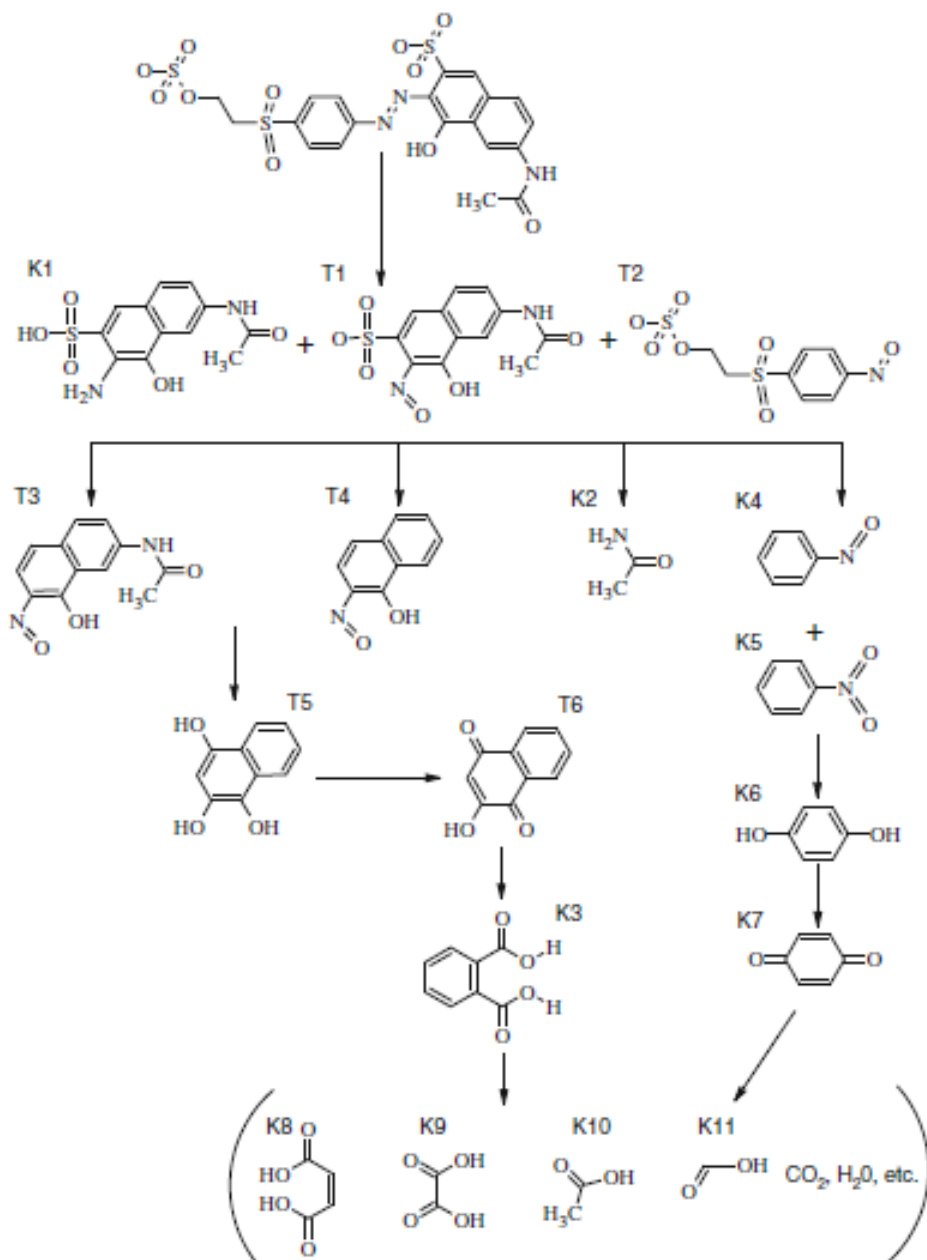


Figura 16 - Mecanismo de degradação do Laranja Reativo 16 por ozônio, proposto por Turhan e Ozturkcan, 2013.

3.3.4) PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os processos biológicos são amplamente utilizados para tratamento de efluentes, devido às diversas vantagens que oferecem, como baixo custo e boa capacidade de degradação. Além disso, a frequente adição de produtos químicos, requerida pelos processos químicos de tratamento, não se faz necessária nos sistemas biológicos

(IMRAN *et al.*, 2015). Outra vantagem desse tipo de processo advém do fato dos poluentes serem efetivamente destruídos, pela ação de micro-organismos, que metabolizam nutrientes, como fósforo e nitrogênio e também os constituintes biodegradáveis, transformando-os em compostos quimicamente mais simples (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Os processos biológicos para tratamento de efluentes se dividem em duas classes: sistemas com biomassa em suspensão ou com biofilme (biomassa fixa). No primeiro caso, os micro-organismos se aglomeram na forma de flocos microbianos, com predomínio de bactérias. Os principais sistemas com biomassa em suspensão são: lodos ativados, biorreatores a membranas, lagoas aeradas, reatores em batelada sequencial, dentre outros. Esses processos são bastante eficientes na remoção de matéria orgânica e nutrientes, mas apresentam algumas limitações, como a necessidade de grandes áreas e a grande produção de lodo (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Já no caso dos reatores com biofilme, os micro-organismos crescem aderidos a um suporte, dotado de alta área superficial, levando ao acúmulo de grande quantidade de biomassa no meio reacional. Os sistemas com biofilmes proporcionam grandes vantagens, se comparados àqueles com crescimento em suspensão. Por reter a biomassa no interior do reator por um longo período de tempo, esse tipo de sistema oferece condições de adaptação para organismos com velocidade de crescimento reduzidas. Além disso, a manutenção dos micro-organismos no interior do reator faz com que o tempo de retenção hidráulica (TRH) seja desacoplado da idade do lodo, proporcionando a utilização de baixos valores de TRH. A formação de biofilmes também reduz a área requerida para instalação dos reatores, já que simplifica as etapas de separação sólido-líquido, além de levar ao aumento na resistência dos micro-organismos a choques de carga, devido à matriz de produtos de excreção celular (EPS) que envolve os biofilmes (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Dentre os processos com biofilme, podem ser citados: filtro biológico, contactores biológicos rotativos, reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), e outros. O MBBR, em particular, é uma tecnologia relativamente recente, que se destaca com relação aos outros sistemas com biofilme, já que levam à utilização de todo o volume útil do reator, não possuem problemas de entupimento e proporcionam menor

perda de carga (BASSIN *et al.*, 2012). Esse sistema será abordado em mais detalhes na seção 3.3.4.4.

Os sistemas biológicos também podem ser do tipo anaeróbio, anóxico e aeróbio. A condição de aeração é um fator fundamental na remoção biológica de corantes azo, já que há grandes diferenças entre a fisiologia dos micro-organismos que crescem na presença e na ausência de oxigênio, influenciando diretamente o mecanismo de degradação (PEARCE *et al.*, 2003).

Além da condição de aeração, outros fatores também podem influenciar na remoção biológica de corantes azo, como pH, temperatura, concentração e estrutura do corante, TRH e o tipo de sistema.

3.3.4.1) Mecanismos de remoção de corantes azo em sistemas biológicos

A remoção dos corantes azo de efluentes líquidos pode ocorrer via adsorção na biomassa ou via biodegradação. O mecanismo de biossorção, isoladamente, não é tão vantajoso, já que as células se saturam com o tempo e há problemas de disposição final do adsorvente, que contém os compostos tóxicos não degradados. Contudo, a biossorção é, geralmente, a primeira etapa da biodegradação (PEARCE *et al.*, 2003).

Existem diversas hipóteses para tentar explicar os mecanismos de biodegradação dos corantes azo. Algumas delas envolvem enzimas intra ou extracelulares ou uma redução extracelular não-específica (CHENGALROYEN e DABBS, 2013).

Em um dos mecanismos propostos, sugere-se que elétrons produzidos durante a geração de ATP, em reações catabólicas, sejam transferidos ao corante (por meio de enzimas), que age como acceptor final de elétrons, induzindo a quebra da ligação azo. A transferência de elétrons pode ocorrer por via enzimática direta, ou indiretamente, pela ação de mediadores redox produzidos durante o metabolismo celular de certos substratos ou adicionados ao sistema. Outra hipótese relaciona a quebra dessa ligação à ação redutora de produtos finais do catabolismo celular, como por exemplo, compostos inorgânicos, levando à remoção da cor (Figura 17; Figura 18) (PEARCE *et al.*, 2003; PANDEY *et al.*, 2007).

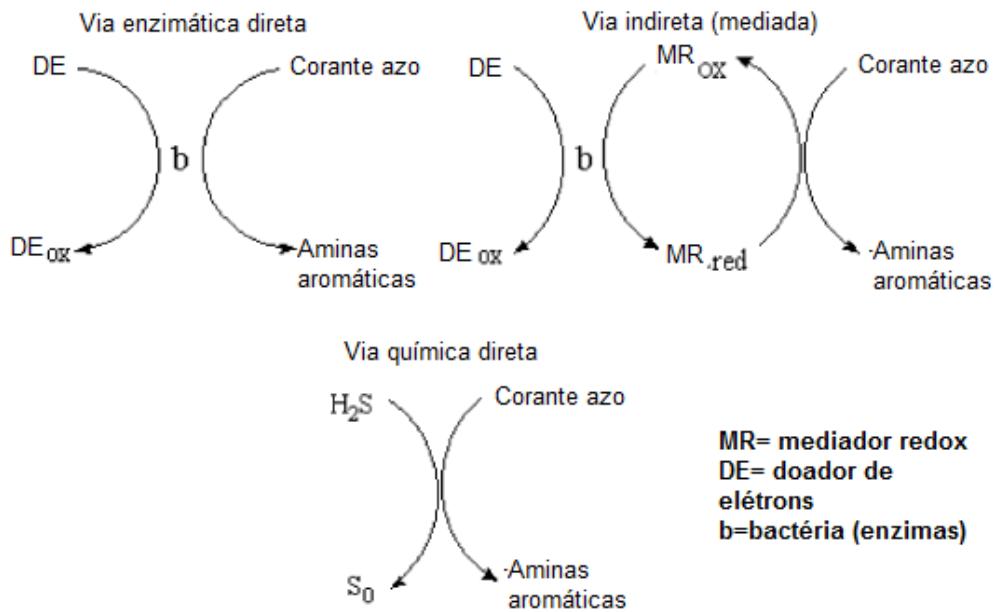


Figura 17 - Mecanismos de degradação do corante azo

Fonte: Adaptado de PANDEY *et al.*, 2007.

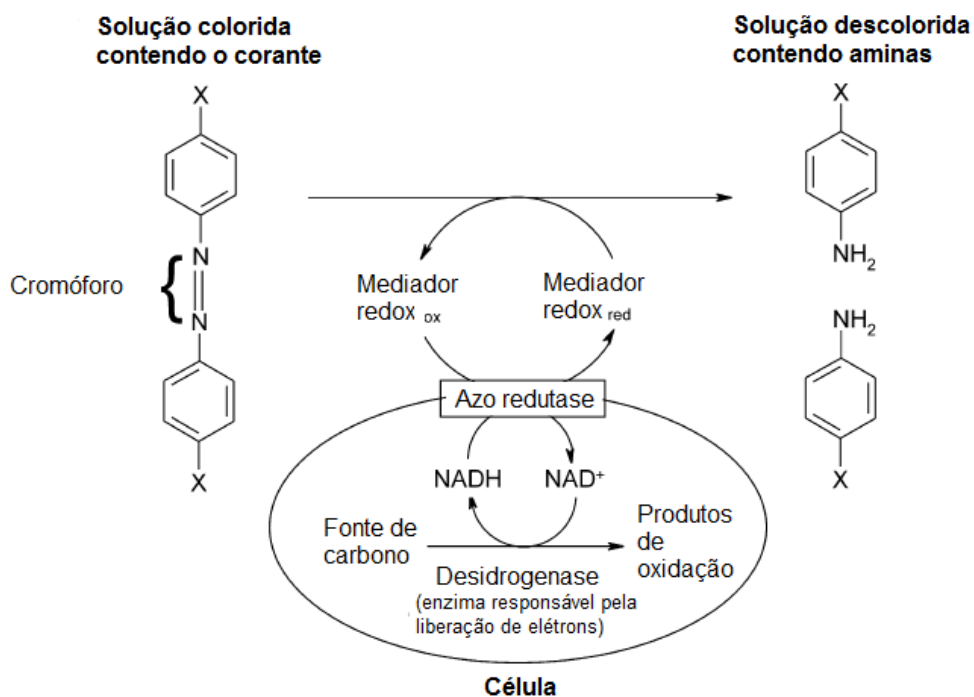


Figura 18 - Mecanismo proposto para a redução de corantes azo via mediadores redox

Fonte: Adaptado de PEARCE *et al.*, 2003.

Quando o mecanismo é intracelular, a remoção do corante depende de sua difusão através da membrana plasmática. Esse transporte pode ser prejudicado quando o corante possui alta massa molar e também pela presença de grupos sulfonados na molécula (CHENGALROYEN e DABBS, 2013). Nesses casos, é provável que o mecanismo seja extracelular. Portanto, para que a ligação azo seja quebrada, a célula deve estabelecer uma conexão entre a cadeia de transporte de elétrons intracelular e a molécula do corante, situada no ambiente exterior. Para tal, os transportadores de elétrons devem estar localizados no exterior da célula (gram-negativa), possibilitando o contato com o corante (PEARCE *et al.*, 2003).

As enzimas envolvidas na redução dos corantes azo são conhecidas como azo redutases. Essas enzimas catalisam a redução da ligação azo apenas na presença de equivalentes de redução, isto é, FADH, NADH e NADPH (SOLÍS *et al.*, 2012).

As azo redutases podem ser sintetizadas tanto na presença quanto na ausência de oxigênio (CHENGALROYEN e DABBS, 2013). Porém, para que essas enzimas sejam produzidas em sistemas aeróbios, um longo período de adaptação em presença de uma substância azo simples é exigido. Após esse período, a azo redutase específica para o composto em questão é produzida e ele pode, então, ser removido em presença de oxigênio. Por outro lado, em sistemas anaeróbios, o processo é não específico com relação ao composto azo, ou seja, nesse caso, qualquer corante azo adicionado pode ser removido, com maior ou menor eficiência, a depender da estrutura molecular e das condições de operação utilizadas. Com isso, processos anaeróbios são mais utilizados do que os aeróbios (PEARCE *et al.*, 2003).

Outra desvantagem gerada pela presença de oxigênio durante a redução da ligação azo consiste no fato do oxigênio ser um aceptor de elétrons preferencial, se comparado aos corantes azo, levando a baixos percentuais de remoção de cor nessa condição (Figura 19) (DOS SANTOS *et al.*, 2007).

Durante o metabolismo anaeróbio dos corantes azo, são geradas aminas aromáticas potencialmente tóxicas, que não são removidas na ausência de oxigênio. Portanto, muitas vezes um processo aeróbio subsequente é utilizado para a mineralização dos compostos azo, por sistemas estritamente biológicos (Figura 20) (VAN DER ZEE e VILLAVERDE, 2005).

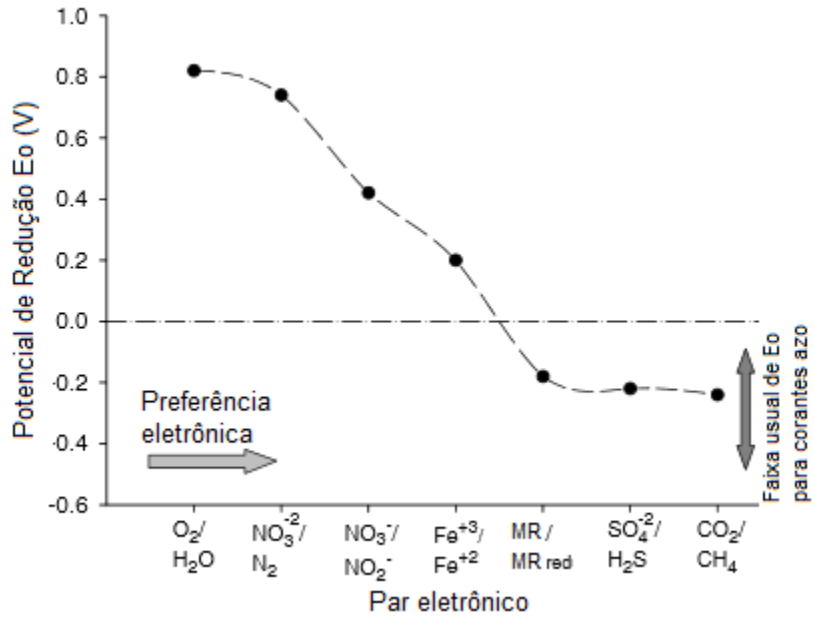


Figura 19 - Fluxo de elétrons preferencial, em função dos diferentes pares aceptores (MR=mediador redox)

Fonte: Adaptado de DOS SANTOS *et al.*, 2007.

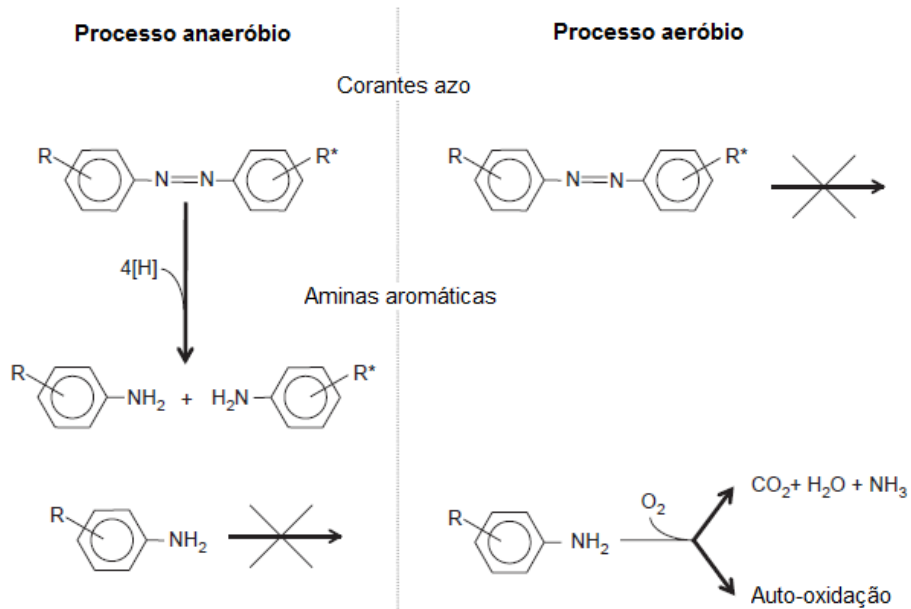


Figura 20 - Corantes azo e aminas aromáticas sob as condições anaeróbia e aeróbia

Fonte: Adaptado de VAN DER ZEE e VILLAVARDE, 2005.

Esse tipo de combinação de processos tem sido bastante encontrado na literatura. Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10 - Aplicação de sistemas biológicos integrados, do tipo anaeróbio/aeróbio

Efluente estudado	Sistema empregado	Principais resultados	Referência
Efluente sintético, contendo o corante azo Laranja Reativo 16	Biofiltro anaeróbio, seguido de um tanque anóxico e um biorreator com membranas	A remoção de cor ocorreu majoritariamente sob condições anaeróbias e aumentou de 50 a 90% em 60 dias, devido à aclimação da biomassa ao substrato, para uma concentração inicial de corante igual a 25 mg/L e TRH de 1 dia. O sistema foi eficiente também para a remoção de amônia e DQO. Porém, as aminas aromáticas formadas passaram incólumes ao tratamento aeróbio, o que pode ter ocorrido por se tratar de um corante azo sulfonado, evidenciando o caráter recalcitrante desses compostos.	SPAGNI <i>et al.</i> (2010)
Efluente sintético, contendo o corante azo Vermelho Ácido 18	Sistema anaeróbio-aeróbio, formado por um reator de batelada sequencial anaeróbio (An-SBR), seguido de um reator de batelada sequencial de leito móvel aeróbio (MB-SBBR)	Em cada sistema foram obtidos índices de remoção de cor e DQO de até 98% e 82%, respectivamente, no reator anaeróbio. Não foi observada remoção de cor em nenhum dos reatores aeróbios. Neste estudo, a amina intermediária formada após degradação anaeróbia, 1-naftilamina-4-sulfona (1N-4S), foi removida com sucesso no processo aeróbio, com percentual de remoção superior a 80%.	KOUPAIE <i>et al.</i> (2011)

No entanto, a degradação das aminas aromáticas em condições aeróbias sofre algumas restrições. Os subprodutos formados pela degradação anaeróbia de corantes azo sulfonados são, em sua maioria, aminas benzeno-sulfonadas ou derivadas de naftaleno. Devido à natureza hidrofílica do grupo sulfonado, o transporte da amina pela membrana é obstruído, levando a uma baixa biodegradabilidade desses compostos (BARSING *et al.*, 2011). Tan *et al.* (2005) realizaram um estudo envolvendo dez aminas aromáticas sulfonadas, em que apenas duas delas foram degradadas em condições aeróbias e um longo período de aclimação da biomassa foi exigido para tal.

3.3.4.2) Fatores que influenciam a remoção de cor

- Oxigênio dissolvido e a agitação

A condição de aeração é um fator fundamental na remoção biológica de corantes azo, já que há grandes diferenças entre a fisiologia dos micro-organismos que crescem na presença e na ausência de oxigênio (PEARCE *et al.*, 2003).

Além disso, como já discutido no item 3.3.4.1, para que a remoção da cor ocorra, é exigido um ambiente favorável à redução da ligação azo, o que não acontece na presença de oxigênio. Esse composto, por possuir um alto potencial redox, pode substituir o corante e agir como acceptor final de elétrons, inibindo a descoloração (PEARCE *et al.*, 2003).

A atividade enzimática também pode ser influenciada pela condição de aeração, sendo maior em condições anaeróbias (KHAN *et al.*, 2013).

Com isso, a agitação também é um fator que deve ser considerado durante a remoção de corantes azo, já que, na presença de agitação, há um aumento na transferência de massa e de oxigênio entre as células e o meio (SOLÍS *et al.*, 2012). Kalme e colaboradores (2007) observaram que a remoção de cor do corante “Red HE7B” foi igual a 53% e 95% para meios anóxicos agitado e não agitado, respectivamente. Segundo os autores, há uma redução na concentração de oxigênio dissolvido no meio estático, enquanto no meio agitado o oxigênio e o corante competem pelos transportadores de elétrons reduzidos.

- pH

O processo de remoção de cor de corantes azo é fortemente dependente do pH do meio. Para que a descoloração ocorra com maior eficiência, esse parâmetro deve estar situado entre 6 e 10 (KHAN *et al.*, 2013).

A remoção de cor tende a cair rapidamente em ambientes fortemente ácidos ou básicos, assim como foi observado por Zhao *et al.* (2014). Esses autores estudaram a biodegradação do corante vermelho de metila, por uma cultura de *Bacillus sp.* e concluíram que o pH ótimo para remoção de cor foi igual a 8, caindo para valores superiores ou inferiores. Jadhav e colaboradores (2008) concluíram que o pH ótimo para descoloração do Azul Brilhante G por um consórcio de *Galactomyces geotrichum* e *Bacillus sp.* foi igual a 9.

Como a redução da ligação azo tende a gerar aminas que possuem pH mais básico do que o corante original, normalmente são utilizadas soluções-tampão no meio reacional (PEARCE *et al.*, 2003).

Segundo Khan *et al.* (2013), o pH do meio pode estar ligado ao transporte do corante pela membrana celular, que é a etapa limitante para a remoção de cor.

- Temperatura

A temperatura também afeta diretamente a remoção de cor, já que influencia o crescimento microbiano e a produção de enzimas (SOLÍS *et al.*, 2012).

De acordo com Pearce *et al.* (2003), a temperatura ótima para remoção de cor está entre 35 e 45°C, visto que, para temperaturas superiores, pode ocorrer desnaturação da enzima azo redutase e perda da viabilidade celular.

- Concentração de corante

Altas concentrações de corante afetam negativamente a remoção de cor, devido aos efeitos tóxicos que causam nas bactérias e ao bloqueio dos sítios ativos da azo redutase pela molécula do corante. De acordo com a concentração empregada, pode haver também uma razão inadequada entre células e corante. Além disso, as aminas aromáticas formadas a partir da quebra da ligação azo, em processos anaeróbios, podem possuir efeitos tóxicos e inibitórios à biomassa (POPLI *et al.*, 2015).

Por consequência da toxicidade dos corantes, a produção de novas células se mantém baixa em maiores concentrações (KHAN *et al.*, 2013). KOUAIE *et al.* (2011) observaram um decréscimo na massa do biofilme de um sistema anaeróbio, com o aumento na concentração do corante Vermelho Ácido 18.

Segundo Pearce e colaboradores (2003), concentrações muito baixas do corante também afetam o processo, já que nessa condição, o reconhecimento do substrato pela enzima é prejudicado.

- Estrutura do corante

A eficiência do processo de degradação dos corantes azo está diretamente ligada à estrutura da molécula. Moléculas mais simples e de menor massa molar tendem a ser metabolizadas mais facilmente. Dessa maneira, corantes monoazo são removidos mais rapidamente do que aqueles que possuem mais de uma ligação azo (díazo, triazo) (KHAN *et al.*, 2013).

Corantes que possuem substituintes eletronegativos, como grupamentos $-SO_3H$ e $-SO_2NH_2$ nas posições orto e para (com relação à ligação azo) tendem a apresentar taxa de remoção mais rápida, já que levam a um efeito de ressonância mais eficaz e tornam a ligação azo mais suscetível à redução. Em contraste, quando o substituinte é doador de elétrons, como a $-NH$ -triazina, ou quando os substituintes eletronegativos se situam na posição meta, a remoção torna-se mais lenta (SOLÍS *et al.*, 2012). Compostos azo com grupos hidroxila ou amino são mais facilmente degradados do que aqueles contendo grupos metil, metóxi, sulfato ou nitro (POPLI *et al.*, 2015).

Grupos sulfonados podem ser prejudiciais à remoção, se o mecanismo for intracelular, já que podem bloquear a passagem da molécula pela membrana celular. Portanto, nesse caso, a remoção será menor quanto maior o número de grupos sulfonados presentes no corante (PEARCE *et al.*, 2003)

O efeito estérico também deve ser levado em conta, já que a presença de substituintes nas proximidades da ligação azo pode dificultar a redução dessa ligação (SOLÍS *et al.*, 2012).

- Substrato orgânico (doador de elétrons)

A fonte de carbono nos sistemas biológicos é imprescindível para sobrevivência e crescimento dos micro-organismos. O substrato primário age também como doador de elétrons para a quebra da ligação azo. Esses elétrons, obtidos pela oxidação do substrato, são transferidos aos corantes azo, reduzindo-os e resultando em sua descoloração (SOLÍS *et al.*, 2012). Alguns substratos bastante utilizados são: acetato, etanol, extrato de levedura e glicose (POPLI *et al.*, 2015).

O tipo de doador de elétrons utilizado pode influenciar na remoção de cor. De acordo com Khan *et al.* (2013), a adição de glicose ou íons acetato pode levar à indução da quebra da ligação azo.

A quantidade de substrato utilizada também é importante. Deve haver fonte de carbono suficiente para suprir as necessidades celulares e para agir como doador de elétrons para a descoloração, mas o excesso pode levar as células a consumirem o substrato primário preferencialmente ao corante (SOLÍS *et al.*, 2012). Segundo Van der Zee e Villaverde (2005), são necessários dois pares de elétrons para reduzir a ligação azo, o que resulta em 32 mg de DQO por mmol de corante azo.

- TRH

Em geral, o processo de remoção de cor por sistemas anaeróbios possui cinética lenta (VAN DER ZEE, 2001). Com isso, valores mais altos de TRH são necessários para atingir alta eficiência de remoção de cor. Esse comportamento pode estar relacionado à maior atividade das enzimas azo redutase responsáveis pela clivagem da ligação azo, para valores maiores de TRH.

Na literatura, é encontrada uma faixa bem ampla de valores de TRH. Spagni *et al.* (2010), conseguiram atingir cerca de 90% de remoção de cor para um TRH de 1 dia e concentração de Laranja Reativo 16 igual a 75 mg/L, utilizando um biofiltro anaeróbio. Isik e Sponza (2008) avaliaram o efeito do TRH no tratamento de um efluente têxtil simulado, contendo uma mistura de corantes por um reator do tipo UASB, seguido de um CSTR aeróbio. Os autores utilizaram um TRH inicial no UASB igual a 100 h e reduziram esse valor gradualmente, até atingir 6h. Ao mesmo tempo, aumentaram a carga orgânica do reator e observaram que a remoção de cor se manteve alta, por volta de 91%. Kapdan e Alparslan (2005) avaliaram a remoção de cor em um reator anaeróbio, para valores de TRH entre 12 e 72 h. Verificou-se que para valores entre 12 e 48h, esse parâmetro não afetou a remoção de cor de maneira significativa. Já para valores superiores a 48h, a eficiência do processo diminuiu, provavelmente devido ao longo tempo de contato dos micro-organismos com os produtos de degradação tóxicos do corante. Já Kocyigit e Ururlu (2015) observaram que houve aumento no percentual de descoloração, com o aumento do tempo de contato no sistema anaeróbio, para valores entre 5 e 16 h.

- Tipo e configuração do sistema biológico

O tipo de sistema utilizado tem grande influência na eficiência de remoção de cor. Segundo Van der Zee e Villaverde (2005), reatores biológicos com maior capacidade de retenção de biomassa podem apresentar melhor desempenho para remoção de corantes azo do que aqueles com menor capacidade de retenção de células.

O crescimento dos micro-organismos em suspensão ou aderidos a um suporte também pode influenciar no processo. Quando a biomassa cresce aderida a um suporte, são formados microzonas em seu interior, que protegem os micro-organismos, com relação a predadores externos, choques de carga e também a variações como de temperatura e pH (PEARCE *et al.*, 2003, BASSIN e DEZOTTI, 2008). Com isso, o desempenho de sistemas que utilizam biomassa fixa pode ser superior ao daqueles em que os micro-organismos crescem em suspensão.

Em 2013, Mohan e colaboradores realizaram um estudo comparativo sobre o emprego desses dois tipos de processos, no tratamento do corante azo Preto Ácido 10B. Os autores empregaram dois reatores em batelada sequencial, operando em separado: um com biomassa em suspensão e outro com biofilme. Foram feitos ciclos alternados em condições anóxicas-aeróbias-anóxicas. Observou-se que o sistema com biofilme alcançou maior remoção de cor do que aquele com biomassa em suspensão (Tabela 11).

Segundo Mohan *et al.* (2013), os biofilmes induzem a formação de zonas aeróbias e anóxicas, ao longo de sua espessura, levando a uma distribuição espacial de micro-organismos. Nesse tipo de sistema, as atividades metabólicas no reator podem ser mantidas em um alto nível e por maiores tempos de residência de biomassa.

Tabela 11 - Remoção de cor para os sistemas com biomassa fixa e em suspensão

Concentração de corante (mg/L)	Remoção de cor (%)	
	Biomassa em suspensão	Biomassa fixa
50	72,9	89,1
150	85,3	90,5
250	87,2	92,0
350	84,3	93,5

Fonte: Adaptado de MOHAN *et al.*, 2013.

3.3.4.3) Processos com biofilme

Os biofilmes consistem em agregados microbianos heterogêneos e tridimensionais, constituídos de diversos tipos de micro-organismos competidores por substrato. São imobilizados em uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), juntamente com os produtos celulares e crescem sobre suportes de alta área superficial. Com isso, há grande quantidade de biomassa em um pequeno espaço, o que pode levar a altas taxas de remoção de poluentes. Além disso, os biofilmes apresentam resistência à desidratação, proteção contra organismos predadores, tempos de retenção hidráulica reduzidos, boa estabilidade, além de oferecerem condições apropriadas para a adaptação de organismos que apresentam velocidades de crescimento reduzidas (BASSIN e DEZOTTI, 2008, GOODE, 2010).

As células podem se desprender do biofilme devido às forças de cisalhamento e também quando o ambiente se torna desfavorável. Portanto, sua espessura varia com o tempo e posição, devido a esse desprendimento de células e ao crescimento microbiano. Os micro-organismos que se soltam da biomassa fixa passam a ocupar a fase “bulk” e, à medida que a população microbiana aumenta nessa fase, pode ter papel importante na degradação dos poluentes. Além disso, a estrutura encapsulada que mantém a coesão do biofilme leva à formação de gradientes de concentração para todas as substâncias envolvidas, devido à difusão e atividade microbiana (GOODE, 2010).

O crescimento do biofilme se dá por diferentes processos: transporte de células livres do meio para o suporte e fixação inicial; crescimento, produção e excreção de EPS; fixação de células do meio no biofilme já formado; erosão de pequenas partículas e perda de agregados maiores (Figura 21).

O transporte de componentes da fase “bulk” até as células é dado pela adsorção na superfície do biofilme, difusão através do filme líquido (na interface líquido/biofilme) e difusão através do biofilme (Figura 22).

Vale ressaltar que a transferência de massa em sistemas com biofilmes é um fator de fundamental importância para o sucesso da remoção. Se houver limitações à transferência de nutrientes, as taxas de reação serão reduzidas, comprometendo o processo.

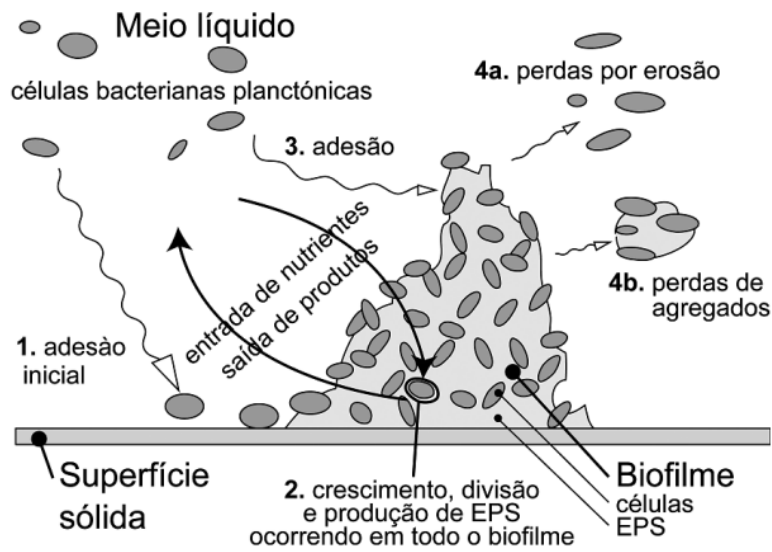


Figura 21- Formação do biofilme

Fonte: Adaptado de XAVIER *et al.*, 2003.

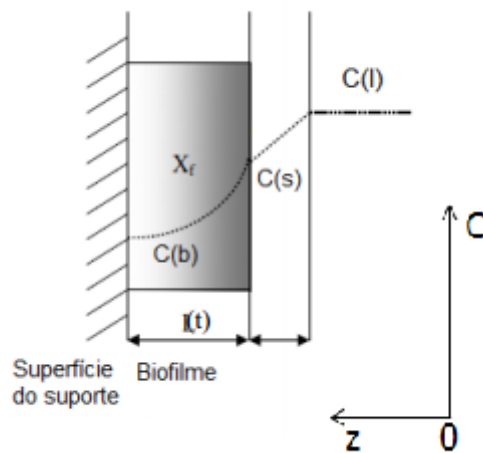


Figura 22 - Perfil de concentração ao longo da posição no biofilme

Fonte: Adaptado de LIN, 2008.

Dentre os processos com biomassa fixa, podem ser citados os filtros biológicos, contactores biológicos rotativos (RBC), reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), dentre outros (BASSIN e DEZOTTI, 2008). Em particular, os reatores de leito móvel com biofilme apresentam algumas características vantajosas e, por isso, tem atraído grande interesse da comunidade científica.

Esse processo se baseia na adição de suportes ao reator biológico, onde a biomassa cresce. Esses suportes, ou biomédias, tem densidade menor que a da água e se mantêm em movimento no reator, por meio da aeração ou agitação mecânica (LEYVA-DÍAZ *et al.*, 2013a). Isso possibilita o transporte dos substratos até o biofilme e ajuda a manter uma pequena espessura do mesmo, por ação das forças de cisalhamento, que desprendem parte da biomassa, à medida que ocorre crescimento microbiano (LEYVA-DÍAZ *et al.*, 2013b).

Além disso, o aumento da idade do lodo proporcionado por esse tipo de reator leva ao desenvolvimento de um ambiente favorável ao crescimento de bactérias nitrificantes, organismos muito importantes nos processos de tratamento de efluentes, visto que auxiliam na remoção de amônio (LEYVA-DÍAZA *et al.*, 2013a).

3.3.4.4) O reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

O MBBR foi desenvolvido na Noruega, no final dos anos 80 e início dos anos 90 e, desde então, tem sido usado para tratar tanto efluentes domésticos quanto industriais, como alternativa aos processos convencionais de tratamento secundário, visto que proporciona taxas de remoção de DBO₅ e nitrogênio similares aos processos de lodos ativados, com a vantagem de permitirem a utilização de menores volumes de reator (CALDERÓN *et al.*, 2012).

Essa tecnologia consiste no emprego de suportes plásticos móveis, menos densos que a água, onde são formados os biofilmes (Figura 23).

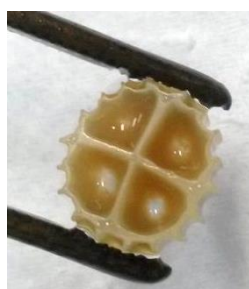


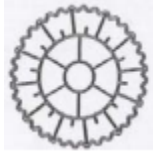


Figura 23 - Suporte utilizado no MBBR

Existem diferentes tipos de suportes, com características variadas. Alguns suportes de polietileno PEAD fabricados pela Anox Kaldnes podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 – Ilustração de alguns suportes desenvolvidos pela Anox-Kaldnes.

Suporte	K1	K2	K3
			

Fonte: Adaptado de ODEGAARD, 2005.

Esses suportes ficam inseridos no reator e, devido à diferença de densidade, se movem livremente com o auxílio da aeração, ou por meio da turbulência causada por agitadores mecânicos. Esses dispositivos promovem a agitação do meio, levando à fluidização do leito (LI, 2011). Um esquema do processo pode ser visualizado na Figura 24.

O emprego dos suportes móveis, ou biomédias, como são chamados, permite a utilização de todo o volume útil do reator para crescimento microbiano, sendo esta uma vantagem desse tipo de reator, frente aos outros processos com biofilmes. Comparado aos sistemas de leito fixo, o MBBR apresenta menor perda de carga e não possui o problema de entupimento. Outro ponto positivo relacionado ao uso das biomédias consiste no fato do sistema não necessitar de reciclo de lodo, como é feito nos processos com lodos ativados, além de facilitar a etapa posterior de separação sólido-líquido (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

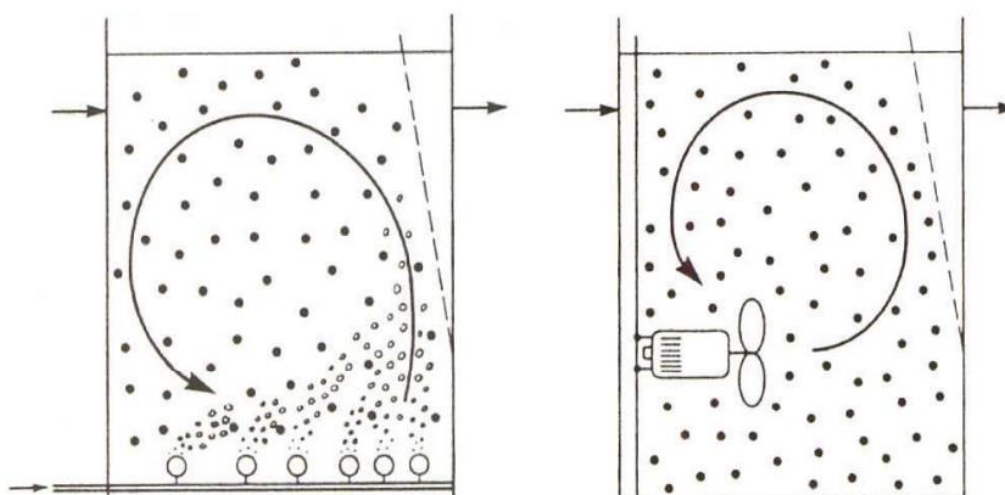


Figura 24 - a) MBBR em condições aeróbicas; b) MBBR em condições anóxicas.

Fonte: Adaptado de ODEGAARD, 2005.

O aumento da idade do lodo também é proporcionado por esse tipo de sistema e favorece o desenvolvimento de bactérias de crescimento mais lento (MANNINA, 2011), assim como a produção de enzimas necessárias à degradação de certos poluentes recalcitrantes.

Até o momento, poucos estudos foram realizados com relação ao emprego do MBBR no tratamento de efluentes têxteis.

Em 2006, Shin *et al.*, empregaram um sistema constituído por 3 MBBRs em série, sendo o primeiro anaeróbio e os outros aeróbios, seguidos de um processo de coagulação química, para tratamento de um efluente têxtil obtido de uma estação de tratamento na cidade de Gumi, em Kyungpook, na Coreia. Os reatores biológicos possuíam volume de trabalho igual a 15 L, fração de enchimento de 20% (v/v) e foram operados com TRH total de 44 h. O sistema obteve remoção média de DQO de 94,9%, sendo 29,1% no reator anaeróbio, 50,9% no primeiro reator aeróbio, 5,5% no segundo e 9,2% no processo de coagulação. Para a remoção de cor, foi obtido um percentual médio de 97,4%, distribuídos da seguinte forma: 54,9% no reator anaeróbio, 8,6% no primeiro MBBR aeróbio, 5,9% no segundo e 27,9% no processo de coagulação.

Outro estudo foi realizado também na Coreia, na tentativa de tratar uma água residuária obtida de uma estação de tratamento de efluente têxtil de Daegu. Park, *et al.* (2010) empregaram uma sequência de 3 MBBRs, em escala piloto, sendo os dois primeiros anaeróbios e o último aeróbio. Os reatores possuíam volumes de 15 L, fração de recheio igual a 20% (v/v) e TRH total de 44 h. O percentual médio de remoção de DQO atingido pelo sistema foi de 86%, sendo 56% no primeiro MBBR anaeróbio, 22% no segundo e 8% no aeróbio. Já a remoção de cor do sistema foi de 50%, sendo 37% no primeiro reator, 13% no segundo e apenas 1% no aeróbio.

Os resultados obtidos por Shin *et al.* (2006) e por Park *et al.* (2010) evidenciam a baixa eficiência de remoção de cor via aerobiose, mesmo para processos com biofilme. Tendo em vista esse comportamento, Koupaie e coladores (2011) empregaram um MBBR aeróbio, para tratamento de um efluente contendo o corante Vermelho Ácido 18, já pré-tratado anaerobicamente, com o objetivo de remover as aminas aromáticas formadas. Os autores reportaram um percentual de descoloração de 98% no sistema anaeróbio e 80% de remoção de DQO também nesse reator. Mais de 80% das aminas formadas foram removidas aerobicamente.

Em um estudo mais recente, Dong *et al.* (2014) avaliaram a utilização de dois MBBRs em série, sendo o primeiro anaeróbio e o segundo aeróbio, seguidos por um sistema de microfiltração, para tratamento de um efluente sintético, contendo o corante azo Vermelho Brilhante Reativo X-3B. O TRH empregado para o MBBR anaeróbio foi de 11 h, enquanto para o aeróbio foi de 5 h. O sistema biológico foi capaz de remover, em média, 90% de cor. A remoção de DQO no reator anaeróbio foi de 20-35%, enquanto no reator aeróbio, esse valor subiu para 60-70%. Já o emprego da microfiltração foi bastante eficaz para remoção de sólidos suspensos, que chegou a uma média de 94%.

Como pode ser verificado, o MBBR tem apresentado bons resultados para tratamento de efluentes têxteis, sendo que, a cor é removida, majoritariamente, em sistemas anaeróbios. Porém, poucos trabalhos são encontrados na literatura, empregando MBBR para tratar esse tipo de efluente. Com isso, evidencia-se a necessidade de abordar esse tema e estudá-lo mais a fundo.

Associações de processos oxidativos e biológicos para remoção de corantes também são encontradas na literatura e serão abordadas no próximo item.

3.3.5) ASSOCIAÇÕES DE PROCESSOS OXIDATIVOS E BIOLÓGICOS

Com o objetivo de obter as melhores qualidades de cada tipo de processo, muitos autores têm usado a associação de diferentes métodos para o tratamento de efluentes têxteis (GÖKÇEN e ÖZBELGE, 2006, TAKAHASHI *et al.*, 2007, SOUZA *et al.*, 2010, QI *et al.*, 2011). Os processos oxidativos, por exemplo, conseguem atingir altos níveis de remoção de cor, em pouco tempo (TIZAOUI e GRIMA, 2011). Porém, o alto custo associado a esses sistemas, para que seja atingida mineralização completa, ou para enquadramento dos efluentes nos padrões de descarte, pode restringir a sua aplicação. Os processos biológicos, por outro lado, possuem um relativo baixo custo, entretanto, os corantes azo não são removidos de maneira eficiente via aerobiose, o que torna proibitivo o emprego dos sistemas convencionais de lodos ativados (BEYENE, 2014). Uma alternativa é a utilização dos reatores anaeróbios, que podem levar à descoloração. Contudo, nesse tipo de processo, os corantes azo são transformados em aminas aromáticas tóxicas, exigindo um pós-tratamento (SPAGNI, *et al.*, 2010). Além

disso, a cinética de remoção de cor via anaerobiose é lenta, podendo demandar altos tempos de residência (VAN DER ZEE, 2001).

Com isso, a associação entre diferentes métodos se torna atrativa, à medida que pode sanar esses problemas. No caso da remoção de corantes, especialmente, o emprego de processos oxidativos é vantajoso, devido ao caráter recalcitrante apresentado por esses compostos. A ozonização, em particular, possui grande seletividade de ataque em sítios com grande densidade eletrônica, como as ligações azo, e pode ser preferível para a descoloração (KOGELSCHATZ, 1988). Além disso, esse método pode levar a um aumento na biodegradabilidade de alguns corantes, possibilitando o emprego de um reator biológico posterior (GÖKÇEN e ÖZBELGE, 2006). Como consequência, o custo energético é reduzido, já que o ozônio é aplicado por curtos intervalos de tempo, com a finalidade apenas de remover a cor. Os produtos de ozonólise podem, então, ser enviados para tratamento biológico, que são eficientes para a remoção de uma grande variedade de compostos.

Gökçen e Özbelge (2006) aproveitaram dessa complementariedade entre os processos e aplicaram uma pré-ozonização, seguida de um reator de lodos ativados sem reciclo, para a remoção do corante azo Vermelho Ácido-151 (VA-151). Os autores observaram que, para uma concentração de corante igual a 20 mg/L, a pré-ozonização levou a um aumento na remoção de cor de 25 para 47%. Os pesquisadores também estudaram o efeito do tempo de ozonização na biodegradabilidade. Para isso, empregaram concentrações de VA-151 de 100 a 1000 mg/L e verificaram que o valor máximo da razão DBO_5/DQO ocorreu para 120 min de ozonização, para as concentrações de corante de 100 a 1000 mg/L, indicando que, nesse tempo, a biodegradabilidade foi máxima.

Souza e colaboradores (2010) estudaram a ozonização do *Remazol Black B*, em concentrações de 50 a 500 mg/L e, e realizaram testes de toxicidade tendo a espécie *Daphnia magna* como organismo teste. Os autores verificaram que os produtos de ozonização foram mais tóxicos do que o corante original e, com o objetivo de remover essa toxicidade, aplicaram um processo biológico posterior, com biomassa imobilizada em carvão ativado. Os pesquisadores concluíram que a ozonização como pré-tratamento leva a um aumento na eficiência de biodegradação e redução da toxicidade.

Já Takahashi *et al.* (2007) verificaram que o sistema com pré-ozonização foi ligeiramente mais eficiente do que um processo com pós-ozonização, para remoção de DQO de um efluente têxtil. Com relação à remoção de cor, não houve diferença, indicando que a associação entre ozonização e processos biológicos aeróbios é eficiente, indiferentemente da posição de cada processo no sistema de tratamento.

Não foram encontrados trabalhos na literatura em que fosse empregada a associação entre a ozonização e reatores biológicos do tipo MBBR.

CAPÍTULO 4

4) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1) REAGENTES

O corante Laranja Reativo 16 (LR16) foi adquirido da Sigma-Aldrich, com pureza de 94%. Algumas características do LR16 são exibidas na Tabela 13.

Tabela 13 - Características do Laranja Reativo 16

Massa molar (g/mol)	617,54
Nº CAS	12225-83-1
Fórmula empírica	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$
Absorção	λ_{max} 388 nm (1º pico) λ_{max} 494 nm (2º pico)

Fonte: SIGMA-ALDRICH.

4.2) PROCESSOS DE TRATAMENTO EMPREGADOS

Como mencionado no Capítulo 1, foram utilizados dois sistemas distintos para tratamento do efluente sintético. Um desses sistemas foi composto por uma pré-ozonização, com o objetivo principal de remoção de cor, seguida de um MBBR, cujas principais funções eram remover a DQO residual, proveniente da ozonização do corante e também verificar o impacto dos produtos de ozonólise na remoção de matéria orgânica e na nitrificação. O MBBR utilizado nesse processo foi nomeado como R1 e, antes da adição do efluente ozonizado a esse reator, alguns compostos necessários para o crescimento microbiano foram diluídos nesse meio, com o objetivo de suprir as necessidades celulares. A Figura 25 mostra o esquema desse processo.

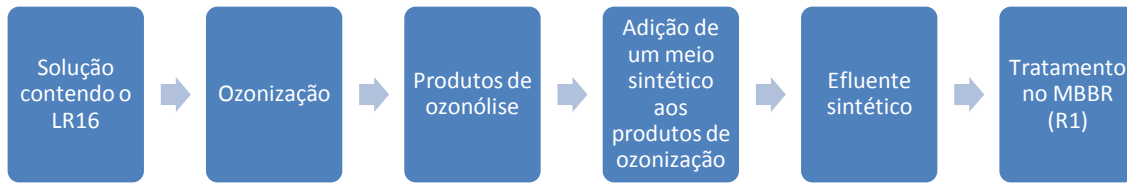


Figura 25- Esquema do tratamento composto por ozonização e MBBR (R1)

Para o outro sistema, nenhum pré-tratamento foi empregado. Desse modo, a solução contendo o LR16 não ozonizada, juntamente com o meio sintético, foi enviada diretamente para o MBBR (R2), como mostra a Figura 26.

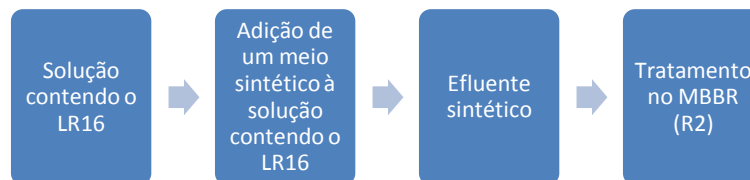


Figura 26 - Esquema do tratamento composto apenas pelo MBBR (R2)

Nesse caso, o R2 foi inicialmente operado sob condições aeróbias, para verificar se a cor seria removida por esse tipo de processo. Em etapa posterior, a aeração foi interrompida e o sistema passou a ser essencialmente anaeróbio. Dessa maneira, foi possível estudar o efeito da presença ou ausência de oxigênio na remoção de cor. Além disso, avaliou-se também o impacto do TRH, da concentração de corante e da carga orgânica (oriunda da glicose) na remoção de cor pelo processo anaeróbio.

4.3) OZONIZAÇÃO

A ozonização das soluções contendo o LR16 foi realizada em uma coluna de 2 L, disposta em série com dois lavadores de gases, contendo 200 mL de uma solução de iodeto de potássio (KI) 2% (Figura 27). Essa solução foi utilizada para destruição e quantificação do ozônio, de acordo com o método 2350E (APHA, 2005), detalhado a seguir.

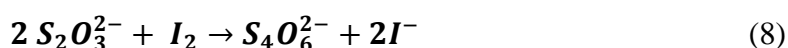


Figura 27 - Configuração experimental da ozonização

O ozônio, ao entrar em contato com o KI, reage, levando à formação de iodo (Equação (7)), que possui coloração castanha, como pode ser visualizado na Figura 27.



Para quantificação do ozônio, a solução de KI, após a ozonização, foi acidificada com 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2M e titulada com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1N até que a cor amarelada proveniente do iodo se tornasse bastante clara (Equação (8)).



Nesse momento, adicionou-se 1 mL de uma solução de amido 1% (m/v), fazendo com que a solução se tornasse azulada, devido à reação do iodo residual com íons iodeto, formando o ânion I_3^- (Equações (9) e (10)), que se liga à amilose, gerando um complexo azul (FANTINI, 2011).



A partir do volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação, até o desaparecimento da cor, a dose de ozônio pôde ser calculada, através da Equação (11):

$$\text{Dose de ozônio} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T} \quad (11)$$

Onde:

A = Volume de titulante para o primeiro recipiente contendo KI.

B = Volume de titulante para o segundo recipiente contendo KI.

N = Normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

T = Tempo de ozonização (min).

Com o valor obtido para a dose de ozônio, foi possível, então, calcular a demanda de ozônio para cada solução de corante ozonizada, a partir da Equação (12).

$$\text{Demanda de ozônio} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \text{Dose de ozônio} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) - \frac{C \times N \times 24}{T} \quad (12)$$

Onde:

C = Volume de titulante para o recipiente contendo a solução a ser ozonizada.

A concentração de ozônio na entrada do sistema, por sua vez, foi obtida pela multiplicação da demanda de ozônio pelo fluxo de gás empregado.

O ozônio foi produzido por um gerador MV-06 da Multivácuo, utilizando um fluxo de oxigênio de 1,5 L/min, regulado por um rotâmetro (Figura 27). Antes do início dos experimentos, foi necessário proceder à calibração do equipamento, para que fosse possível saber a concentração de ozônio aplicada na entrada do ozonizador, de acordo com a tensão aplicada. Esse procedimento foi realizado com dois lavadores de gases, em série, contendo 200 mL de uma solução de KI 2%. Para isso, a primeira coluna contendo KI foi ligada diretamente na saída de ozônio do gerador (Figura 28).



Figura 28 - Aparato utilizado para a calibração do gerador de ozônio

Durante o procedimento de calibração, observou-se que a máxima concentração de ozônio obtida pelo gerador, ou seja, aplicando um percentual de tensão igual a 100% (tensão máxima), foi de $51,09 \pm 0,76 \text{ mgO}_3/\text{L}$, como mostrado na Figura 29.

Após realizar a calibração do gerador de ozônio, deu-se início aos primeiros testes de ozonização, a fim de estudar a remoção de cor, de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), evolução do pH e formação de íons ao longo do processo. Para esses testes e também para o pré-tratamento do efluente, a concentração de ozônio na entrada do reator foi ajustada para $51,09 \pm 0,76 \text{ mgO}_3/\text{L}$ (valor máximo), por meio da variação da tensão aplicada para a geração desse gás. Os testes de ozonização foram realizados durante 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 60 min, para cada solução que continha concentrações de LR16 iguais a 25, 50, 75 e 100 mg/L. O pH não foi ajustado durante esses experimentos.

Para o pré-tratamento do efluente, posteriormente enviado ao reator biológico, empregaram-se concentrações de LR16 iguais a 25, 50, 200, 200 e 500 mg/L. O produto resultante do processo foi combinado com outros componentes necessários ao crescimento microbiano, cuja composição será detalhada no próximo item.

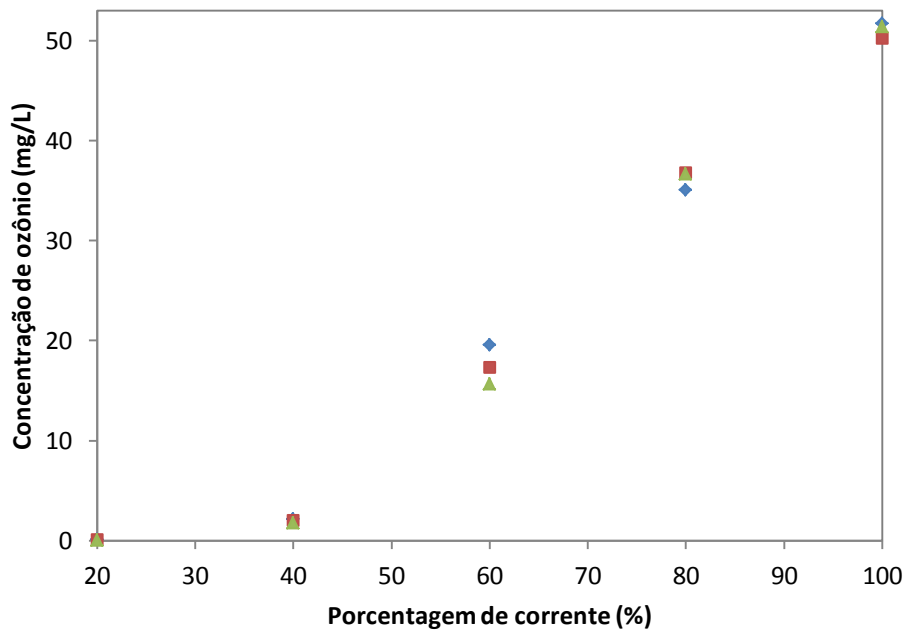


Figura 29 - Curva de calibração do ozonizador

4.4) MEIO SINTÉTICO

O meio sintético foi preparado tendo glicose como principal fonte de carbono, em uma concentração tal que levava a uma DQO de 400 mg/L (sem levar em conta a DQO do corante). Esse meio também continha NH_4Cl ($30 \text{ mgNH}_4^+\text{-N/L}$), NaHCO_3 (270 mg/L), K_2HPO_4 (4,45 mgP/L), KH_2PO_4 (4,55 mgP/L) e uma solução de elementos traço (VISHNIAC e SANTER, 1957). Essa última foi adicionada em uma proporção de 0,5 mL por litro de meio preparado.

Para o R1, estes compostos foram adicionados ao líquido resultante da ozonização do LR16, enquanto para o R2, o meio sintético foi aplicado em adição à solução de LR16, sem qualquer pré-tratamento.

4.5) TRATAMENTO BIOLÓGICO

Cada efluente preparado foi submetido ao tratamento biológico em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR), cilíndrico e de vidro. Tanto o R1 como o R2

possuíam volumes de 200 mL e foram preenchidos com suportes Kaldnes K1, em uma razão de enchimento ($V_{\text{suporte}}/V_{\text{reator}}$) de 40%.

Durante toda a operação do R1 e para o período em que o R2 foi operado sob condições aeróbias, a aeração foi fornecida por um difusor de ar poroso, situado no fundo do reator, ligado a uma linha de ar comprimido. Nesse caso, o oxigênio dissolvido (OD) foi mantido em valores superiores a 5 mg/L. Além de fornecer oxigênio para a biodegradação aeróbia, as bolhas de ar também promoviam a homogeneização do meio e dispersão dos suportes em todo o volume do reator.

O tempo de retenção hidráulico (TRH) do R1 foi fixado em 6 h, por controle da vazão, utilizando uma bomba peristáltica Longer Pump BT100-2J. O R2 também foi submetido a um TRH inicial de 6 h (o controle da vazão foi efetuado pela mesma bomba do R1), embora esse valor tenha sido alterado durante a operação em condições anaeróbias, com o objetivo de observar a influência desse parâmetro na remoção de cor. O TRH máximo aplicado foi de 12 h. O esquema completo do processo de tratamento combinando a ozonização e o tratamento biológico (R1) é apresentado na Figura 30, enquanto a Figura 31 exibe o processo sem pré-tratamento.

Observa-se que no caso do R2 (Figura 31), a aeração foi mantida apenas em um primeiro momento (fase 1). Quando o sistema se tornou anaeróbio, o fornecimento de ar foi cessado e a agitação passou a ser promovida por agitação mecânica (fase 2).

Ambos os sistemas foram inoculados com lodo ativado de uma estação de tratamento de esgoto municipal (CEDAE – Alegria, Rio de Janeiro-RJ). Inicialmente, durante as duas primeiras semanas, os reatores foram operados em regime de batelada. Dentro deste período de partida (*start-up*), de forma a promover o crescimento do biofilme nos suportes em movimento, o reator foi alimentado com o meio sintético desprovido do corante ou de seus produtos de ozonização. Nenhuma análise foi realizada durante esta fase e, com isso, o desempenho do sistema não foi avaliado.

Após este período, o reator começou a ser operado em modo contínuo, para aclimatação da biomassa. O meio afluente continuou a ser preparado sem a adição do LR16 e seus produtos de degradação por ozonólise. A partir desse momento, o desempenho do sistema em termos de remoção de DQO e de amônio começou a ser avaliado. O período de adaptação da biomassa em modo contínuo durou 40 dias. Em

seguida, deu-se início à operação com a adição da solução de LR16 sem pré-tratamento (R2) e da solução de LR16 após a ozonização, isto é, contendo os produtos de ozonólise (R1).

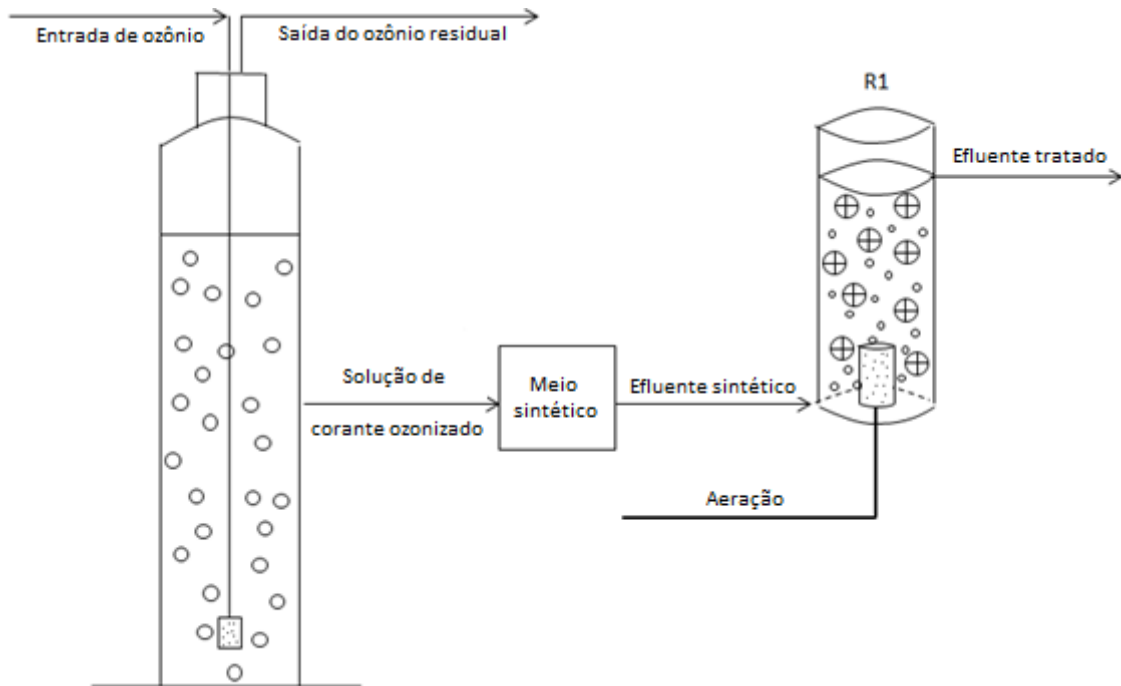


Figura 30 - Esquema do processo de tratamento envolvendo a ozonização e um MBBR(R1)

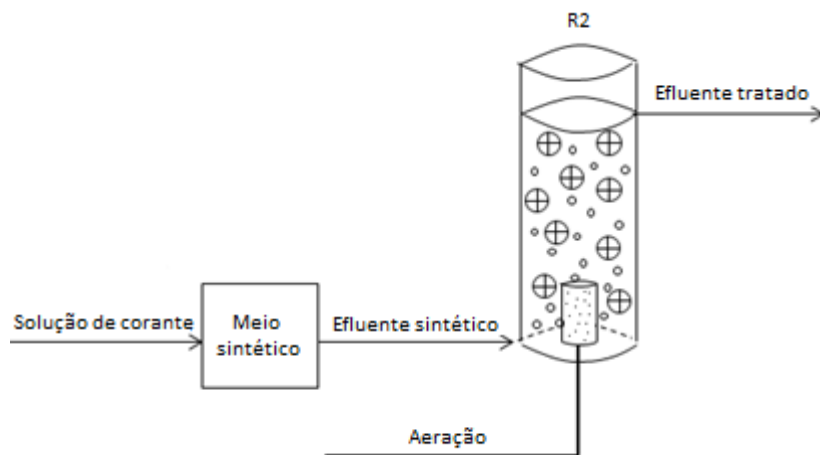


Figura 31 - Esquema do processo sem pré-tratamento, envolvendo apenas o MBBR (R2)

Durante toda a operação dos reatores, o pH do meio foi mantido em valores entre 7 e 8. Quando necessário, era feito ajuste do pH, por meio da adição de uma solução de carbonato de sódio (5% m/v) ao meio sintético.

A configuração experimental do R1 e do R2 (fase 1) é apresentada na Figura 32. Na Figura 33, pode-se visualizar o R2 agitado mecanicamente, durante a fase 2 de operação. Nesse caso, uma rolha foi colocada na parte superior do reator com o objetivo de evitar a difusão do ar para o meio líquido.

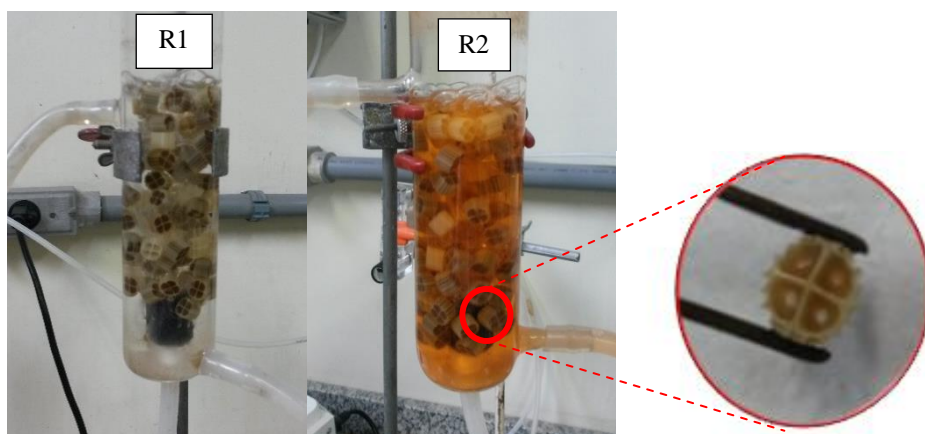


Figura 32 - Configuração experimental dos reatores biológicos R1 e R2 (Em detalhe, é mostrado um suporte do R2 colonizado pelo biofilme)



Figura 33 - Configuração experimental do R2, durante a fase 2 de operação

4.6) MÉTODOS ANALÍTICOS E PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

4.6.1) COT, NT, DQO, NITROGÊNIO AMONÍACAL E ANÁLISE DE ÍONS

As análises de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram feitas no analisador de COT e NT, modelo PCN/TNM-1 (Shimadzu). As determinações da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas de acordo com o método 5220D

(APHA, 2005) e a leitura da absorbância foi feita em um espectrofotômetro Hach DR 2800. A concentração de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) foi determinada com auxílio de um eletrodo de íons seletivo (A214 Orion Star), como indicado no método 4500D (APHA, 2005). Nitrito, nitrato e sulfato foram quantificados em um cromatógrafo de íons (Dionex ICS 90).

4.6.2) REMOÇÃO DE COR E ESPECTRO DE ABSORÇÃO

A remoção de cor por ozonização foi calculada usando a Equação (13), sendo C_0 a concentração de corante no tempo 0 e C_t a concentração de corante em um tempo t. As concentrações de LR16 foram calculadas por meio de uma curva de calibração (Figura 34), construída correlacionando a absorbância medida no comprimento de onda de máxima absorção do LR16 (493nm) e concentrações de corantes conhecidas.

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (13)$$

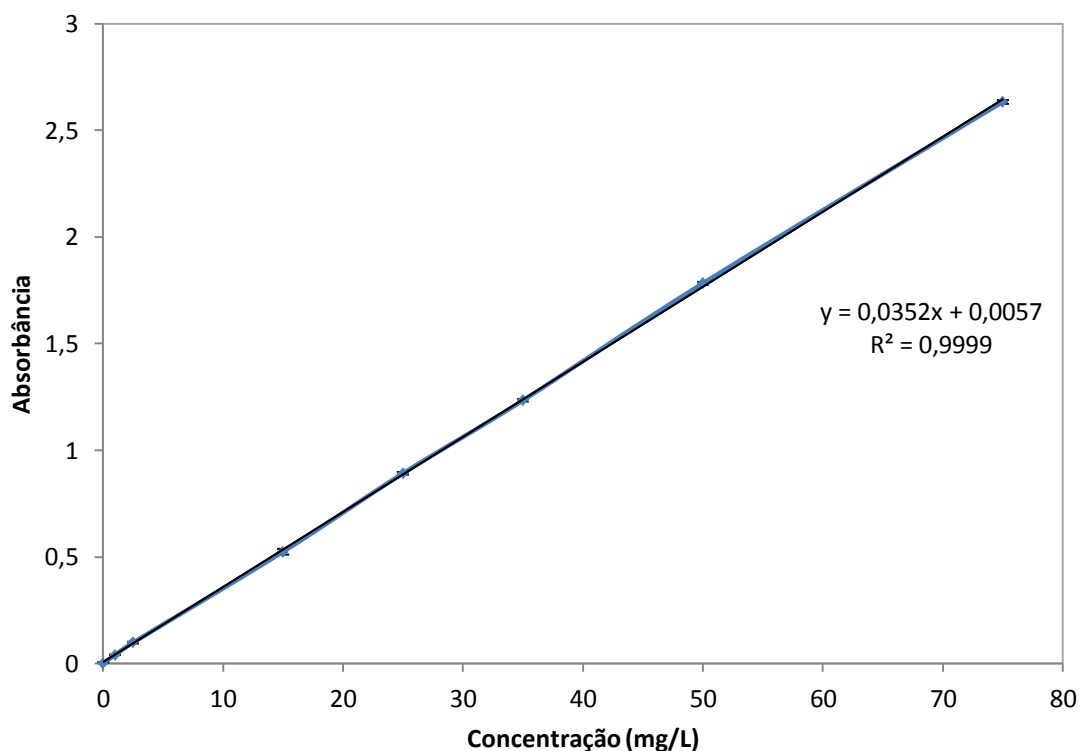


Figura 34 - Curva de calibração relacionando a absorbância do LR16 no comprimento de onda de 493 nm com a concentração

4.6.3) ESPECTRO DE ABSORÇÃO

O espectro de absorção do corante antes e depois da ozonização também foi analisado, para a concentração inicial de LR16 de 25 mg/L, por meio do espectrofotômetro UV mini modelo 1240, da Shimadzu.

4.6.4) ANÁLISE DOS INTERMEDIÁRIOS

Os produtos de ozonização obtidos para uma concentração inicial de corante de 100 e 500 mg/L e tempos de contato de 2 a 60 min, foram avaliadas por meio de um sistema Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (Agilent, modelo 6520), operado no modo ESI⁺. Foi empregada uma coluna C18 (ZORBAX Eclipse Plus, 2,1 mm x 150 mm, Agilent). O metanol e a água serviram como fase móvel, com uma vazão de 0,1 mL/min e foram previamente acidificados com ácido fórmico em uma concentração de 10 mM.

Em cada corrida, a concentração da fase móvel foi alterada, através do programa de gradiente. Para os primeiros 2 min, a composição utilizada foi de 99% de água e 1% de metanol. Para os próximos 15 min, fração de metanol aumentou para 10% e para os últimos 8 min, atingiu 25% (ZHANG *et al.*, 2015). Todas as amostras foram previamente filtradas com membrana de 0,22 µm.

4.6.5) TEOR DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, FIXOS E VOLÁTEIS (SST, SSF E SSV)

Nesse procedimento, utilizaram-se membranas de fibra de vidro, que passaram por lavagem com água, em um sistema de filtração à vácuo e foram dispostas sobre cadinhos de metal. O sistema constituído por membrana + cadinho foi submetido a aquecimento em uma mufla, à temperatura de 560°C, por 1 h. Após esse tempo, os cadinhos foram, então, retirados da mufla e colocados para resfriar em um dessecador e, a seguir, passaram por uma pesagem. Esse primeiro peso, correspondente à massa do cadinho e da membrana, é chamado de P1.

Posteriormente, uma alíquota de volume V foi retirada do reator biológico e passou por filtração à vácuo, utilizando a membrana já seca e pesada. O novo sistema

formado por sólidos + membrana + cadinho, foi então colocado em uma estufa, onde permaneceu por 24 h a uma temperatura de 105°C. Após esse período, os cadinhos foram retirados e deixados em um dessecador, até atingirem a temperatura ambiente. O sistema passou, então, por pesagem e uma nova massa foi obtida, conhecida como P2. A partir dos valores de P1 e P2, o teor de sólidos suspensos totais (SST) pôde ser calculado, por meio da Equação (14).

$$SST \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{P2(g) - P1(g)}{V} \quad (14)$$

Para a obtenção dos teores de sólidos suspensos fixos (SSF) e voláteis (SSV), os cadinhos passaram por novo aquecimento na mufla, a 560°C, por 1h. Após o resfriamento no dessecador, foi obtido o peso P3 e, então, pôde-se calcular SSF e SSV através das Equações (15) e (16).

$$SSF \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{P3(g) - P1(g)}{V} \quad (15)$$

$$SSV \left(\frac{g}{L} \right) = SST - SSF \quad (16)$$

4.6.6) TEOR DE SÓLIDOS ADERIDOS TOTAIS (SAV), FIXOS (SAF) E VOLÁTEIS (SAV)

O teor de sólidos aderidos foi quantificado de maneira similar aos sólidos suspensos, sendo também expresso em g/L, para efeito de comparação com os últimos. No entanto, neste caso, os sólidos foram extraídos a partir de 2 biomídias, colocadas em tubos de centrífuga com água, que foram dispostos em um aparelho de ultrassom, até que toda a biomassa se desprendesse dos suportes. Os teores de SAT, SAF e SAV, foram, então, calculados a partir das Equações (17), (18) e (19).

$$SAT = \frac{P2 - P1}{2} * \frac{N}{V} \quad (17)$$

$$SAF = \frac{P3 - P1}{2} * \frac{N}{V} \quad (18)$$

$$SAV = (SAT - SAF) * \frac{N}{V} \quad (19)$$

Onde:

N = Número de biomédias no reator.

V = Volume do reator.

4.6.7) CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA (COV)

A carga orgânica volumétrica foi calculada pela Equação (20).

$$COV = \frac{Q.S}{V} \quad (20)$$

Onde:

COV: Carga Orgânica Volumétrica (gDQO.L.d⁻¹);

Q: Vazão do afluente (L.d⁻¹);

S: Concentração do Substrato no afluente (gDQO.m⁻³);

V: Volume do reator (L).

4.6.8) TAXA ESPECÍFICA DE DESPRENDIMENTO (t_d)

A taxa específica de desprendimento do biofilme foi obtida pela Equação (21).

$$t_d = \frac{Q.SSV}{V.(SAV+SSV)} \quad (21)$$

Onde:

t_d : Taxa de desprendimento da biomassa (d⁻¹);

SSV: Concentração de sólidos suspensos voláteis (g.L⁻¹);

SAV: Concentração de sólidos aderidos voláteis (g.L⁻¹);

Q: Vazão afluente (L.d⁻¹);

V: Volume do reator (L).

4.6.9) PROTEÍNAS TOTAIS

A análise de proteínas totais foi feita por extração da biomassa de uma biomédia, com 5 mL de NaOH (1N), aquecido em banho-maria por 5 min, a 100°C. A seguir, a amostra foi centrifugada e 0,5 mL do sobrenadante foi transferido a um tubo de ensaio. No caso das amostras utilizadas nesse estudo, foi necessário fazer uma diluição de 5 vezes, para que o valor obtido estivesse dentro do intervalo da curva padrão. A seguir, 5

mL do reagente de Bradford foram adicionados ao mesmo tubo de ensaio e, após 10 min, foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 595 nm, no espectrofotômetro Hach DR 2800. A concentração de proteínas foi, então, calculada por meio de uma curva padrão preparada com albumina, para concentrações de 0,02 a 0,1 g/L (BRADFORD, 1976).

4.6.10) POLISSACARÍDEOS TOTAIS

Para a análise de polissacarídeos totais, foi feito o mesmo procedimento de extração já descrito para a quantificação de proteínas totais. Nesse caso, 1 mL de solução foi adicionado ao tubo de ensaio. No entanto, também foi necessário realizar uma diluição de 5 vezes, para enquadramento na curva padrão. A seguir, 1 mL de uma solução de fenol foi inserido no mesmo tubo, que foi então tampado e agitado em vórtex. Em sequência, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado foram rapidamente vertidos sobre a mistura, que foi deixada em repouso por 10 min, ao abrigo da luz. Posteriormente, foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 490 nm, em um espectrofotômetro Hach DR 2800. Utilizaram-se, então, os valores obtidos para encontrar a concentração de polissacarídeos, por uma curva padrão, preparada com glicose. Esse método foi descrito por Dubois *et al.*, 1956.

4.6.11) TESTES CINÉTICOS DE REMOÇÃO DE COR NO R2

Os teste cinéticos de remoção de cor para o R2 foram feitos em batelada, durante 6h, para concentrações iniciais de LR16 de 5 mg/L, sob condições anaeróbias. O pH inicial do meio foi de 7,5.

Para a realização desses testes, o conteúdo do R2 foi drenado e o reator foi, então, preenchido com o meio sintético com a mesma composição descrita no item 4.4, à exceção da concentração de DQO, que foi de 400 mg/L no primeiro teste e de 200 mg/L no segundo. Desse momento em diante, o tempo de reação foi monitorado por um cronômetro e alíquotas do meio foram retiradas a cada hora, para as análises de cor e DQO.

CAPÍTULO 5

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1) A ESCOLHA DO CORANTE

Primeiramente, foi feita a escolha de se trabalhar com um corante azo, visto que essa é a classe mais representativa (cerca de 60 a 70% dentre todos os grupos) de corantes (GHALY *et al.*, 2014). A seguir, avaliou-se o grau de fixação dos diferentes tipos de corantes, de acordo com o tipo de fibra (Tabela 14).

Tabela 14- Grau de fixação de cada classe de corante

Classe de aplicação do corante	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Básico	Acrílica	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complexo metálico	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Ao enxofre	Celulose	60-90	10-40
À cuba	Celulose	80-95	5-20

Fonte: O'NEILL *et al.*, 1999

A partir da análise da Tabela 14, pode-se observar que os corantes reativos apresentam o menor grau de fixação e, portanto, o maior percentual de perda nos efluentes. Além disso, o Brasil apresenta uma grande demanda interna por corantes reativos, sendo responsável por cerca de 4% do consumo mundial. Essa demanda é

justificada pelo fato dessa classe de corantes ser utilizada para tingir fibras celulósicas, dentre elas o algodão, que representa cerca de 70% da indústria têxtil brasileira (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Portanto, diante de todos os fatos apresentados acima, optou-se pela utilização de um corante azo reativo neste trabalho.

O Laranja Reativo 16 (LR16) é um corante azo reativo, aniônico e sulfonado, usado para tingir fibras celulósicas. Esse composto possui difícil degradação e não é removido pelos tratamentos convencionais (TIZAOUI e GRIMA, 2011). Sua estrutura molecular pode ser visualizada na Figura 35.

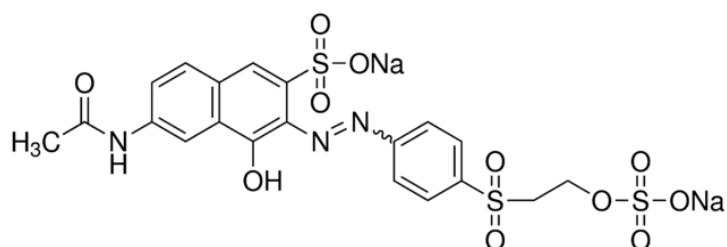


Figura 35 - Laranja Reativo 16

Fonte: SIGMA-ALDRICH.

5.2) OZONIZAÇÃO

5.2.1) REMOÇÃO DE COR POR OZONIZAÇÃO

A ozonização foi feita para as concentrações de LR16 iguais a 25, 50, 75, 100, 200 e 500 mg/L, em temperatura ambiente. Em todos os casos, a concentração de ozônio na entrada da coluna de ozonização foi de $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L e não houve ajuste de pH. A Tabela 15 exhibe os valores de pH no início dos experimentos para cada concentração de corante empregada.

Tabela 15 - Valores de pH das soluções de LR16 não ozonizadas, de acordo com a concentração de corante

Concentração de LR16 (mg/L)	25	50	75	100	200	500
pH inicial da solução	6,9	7,0	6,2	7,8	7,2	7,1

Na Figura 36, pode-se observar o espectro de absorção do corante Laranja Reativo 16 (LR16) para a concentração inicial de corante igual a 25 mg/L e diferentes tempos de ozonização.

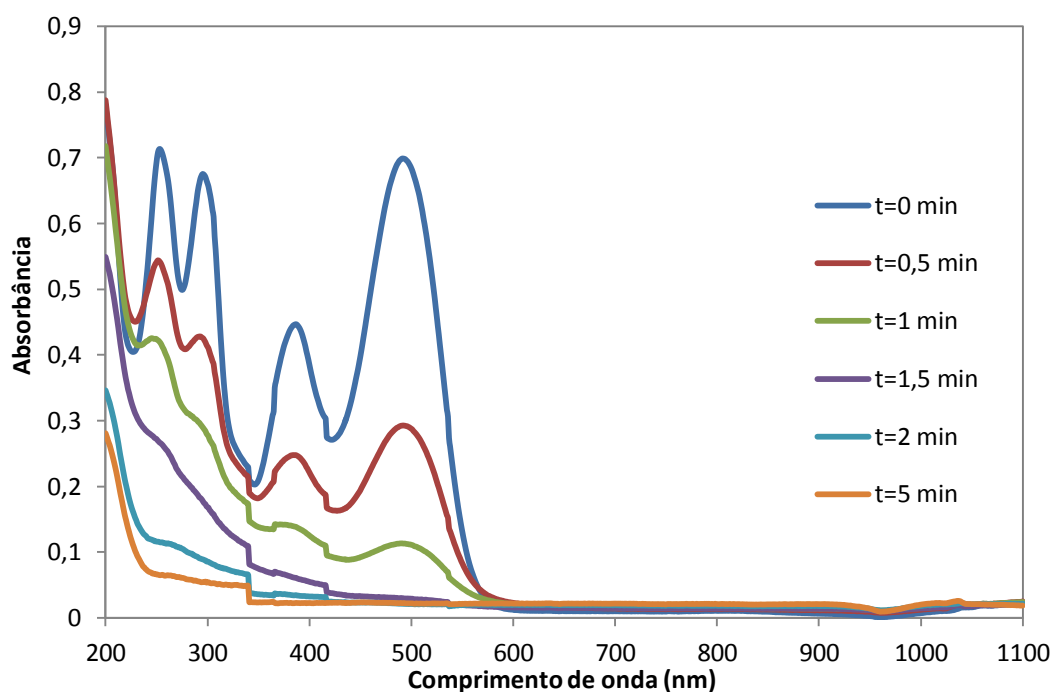


Figura 36 - Espectro de absorção do LR16, para diferentes tempos de ozonização, concentração inicial de corante de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Observa-se que o maior valor de absorbância do LR16 na região visível ocorre no comprimento de onda de 493 nm, enquanto na faixa UV, é situado em 255 nm. De acordo com Manu e Chaudhari (2002), a absorbância no comprimento de onda de 255 nm é relacionada com a presença de grupos benzênicos n-substituídos. A absorbância no comprimento de onda 493 nm, por outro lado, relaciona-se ao cromóforo do corante. Pode ser visto que a ozonização leva à diminuição da absorbância em todos os comprimentos de onda, indicando a remoção do LR16 e também de uma grande quantidade de grupos benzênicos pelo processo.

Segundo Tizaoui e Grima (2011), as moléculas mais simples, tais como os aldeídos e ácidos carboxílicos, não apresentam absorbância significativa na região UV. Dessa maneira, esses compostos podem ainda estar presentes na solução resultante da ozonização, estando, portanto, presentes no efluente sintético preparado a posteriori.

A Figura 37 ilustra a remoção de cor por meio da ozonização, para a concentração de LR16 igual a 50 mg/L.

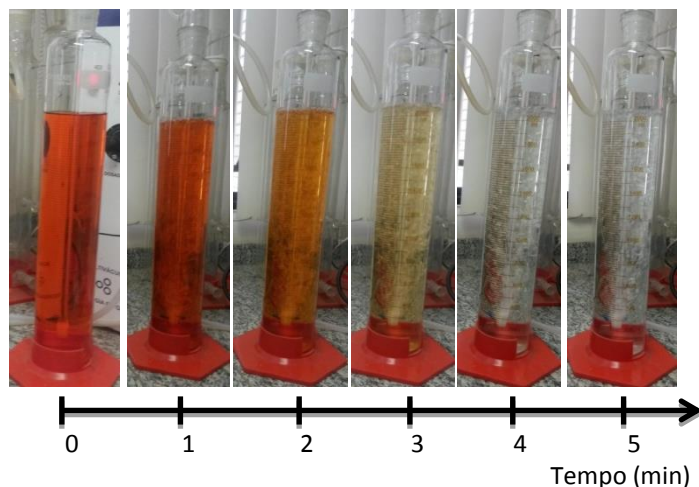


Figura 37 - Remoção de cor do LR16 em uma concentração de 50 mg/L, pH inicial da solução de 7,0 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Observa-se que, após 5 min, a cor foi completamente removida. A remoção de cor por ozonização foi avaliada para todas as concentrações de corante em estudo (25 a 500 mg/L) e tempos de ozonização de até 40 min (Figura 38).

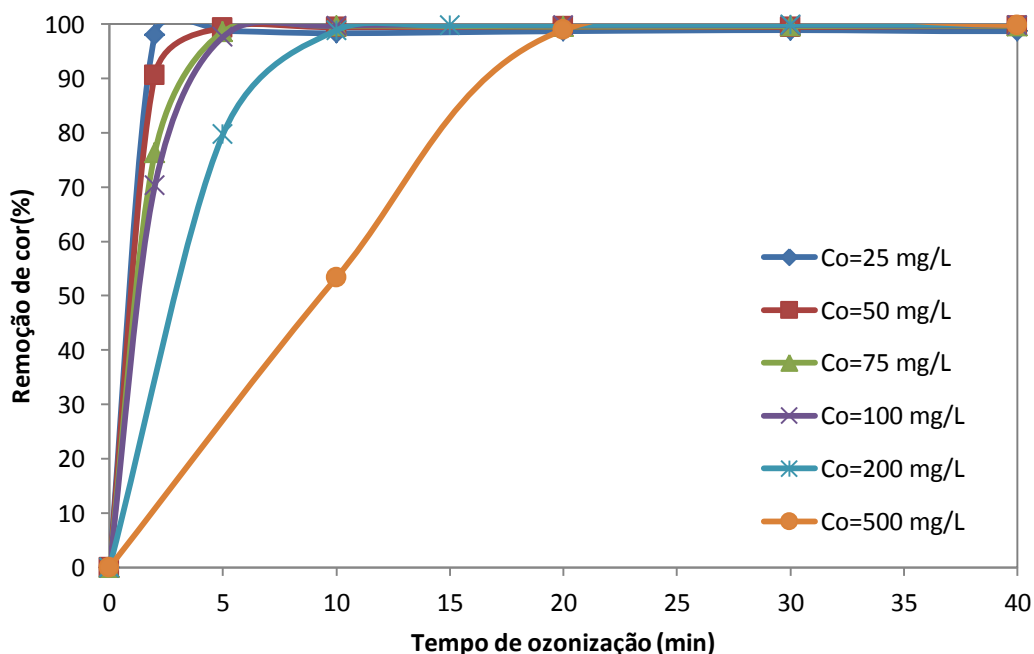


Figura 38 - Remoção de cor do corante LR16 por ozonização, para concentrações iniciais de corante de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Pode-se concluir que, para todas as concentrações iniciais de corante, a ozonização foi eficiente para a descoloração. Para concentrações de até 100 mg/L, valores superiores a 97% de remoção de cor foram atingidos em até 5 min de ozonização.

De acordo com Langlais *et al.* (1991), a reação de descoloração de corantes é de segunda ordem global, sendo de primeira ordem, com respeito ao corante e também ao ozônio (Equação (22)).

$$-\frac{dC_{\text{corante}}}{dt} = kC_{\text{corante}}C_{\text{ozônio}} \quad (22)$$

Porém, quando o ozônio está em excesso, pode-se considerar que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Equação (23)).

$$-\frac{dC_{\text{corante}}}{dt} = k_{\text{aparente}}C_{\text{corante}} \quad (23)$$

Com isso, é possível calcular a constante aparente de reação, por meio da integração da Equação (23) para cada concentração de corante empregada, seguida de um ajuste linear. Esse procedimento resultou nos valores de k_{ap} indicados na Tabela 16 (vide Figura A1, Apêndice I).

Tabela 16 - Valores obtidos para as constantes aparentes da reação entre o ozônio e o LR16, de acordo com a concentração inicial de corante

Concentração inicial de LR16 (mg/L)	k_{ap} (L/min)
25	2,0888
50	0,9993
75	0,8584
100	0,5951
200	0,4168
500	0,1744

A seguir, a partir dos resultados obtidos, analisou-se o efeito da concentração de LR16 na constante aparente de reação (Figura 39). Pelo coeficiente de correlação linear obtido ($R^2=0,9883$), conclui-se que o ajuste foi satisfatório.

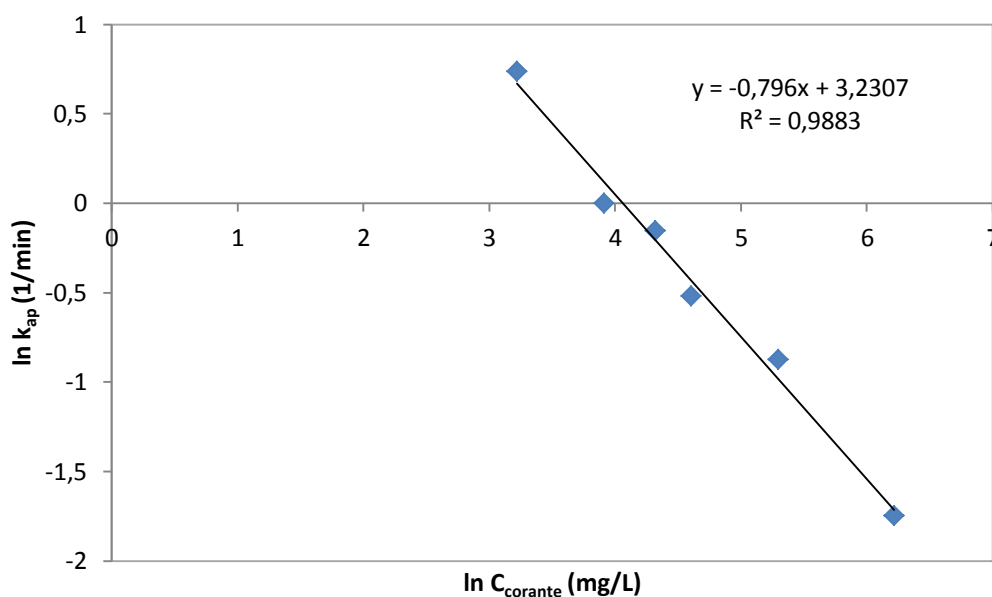


Figura 39 - Efeito da concentração inicial de LR16 na constante aparente de reação.

Observa-se que a constante aparente da reação diminui logaritmicamente com o aumento da concentração inicial de LR16, de acordo com a Equação (24). Como resultado, o tempo necessário para completa descoloração aumenta, com o aumento da concentração inicial de corante.

$$k_{ap} = e^{3,2307} \times C_{corante}^{-0,796} \quad (24)$$

Vale ressaltar que nesse estudo não foram analisados os efeitos de outros fatores sobre a constante de reação, tais como a temperatura e o pH.

5.2.2) REMOÇÃO DE DQO E COT POR OZONIZAÇÃO

A Figura 40 mostra o perfil de remoção de COT para concentrações iniciais de LR16 variando de 25 a 500 mg/L e diferentes tempos de contato. Apesar da alta eficiência de remoção de cor obtida, o processo não foi eficiente para a remoção de COT, atingindo um valor máximo de 44%, para a concentração de LR16 de 100 mg/L. O estudo da remoção de COT é importante para avaliar o grau de mineralização da molécula de corante. No entanto, os valores obtidos podem ser superestimados, uma vez

que parte do COT pode ser perdido, devido à formação de produtos voláteis (WANG *et al.*, 2003).

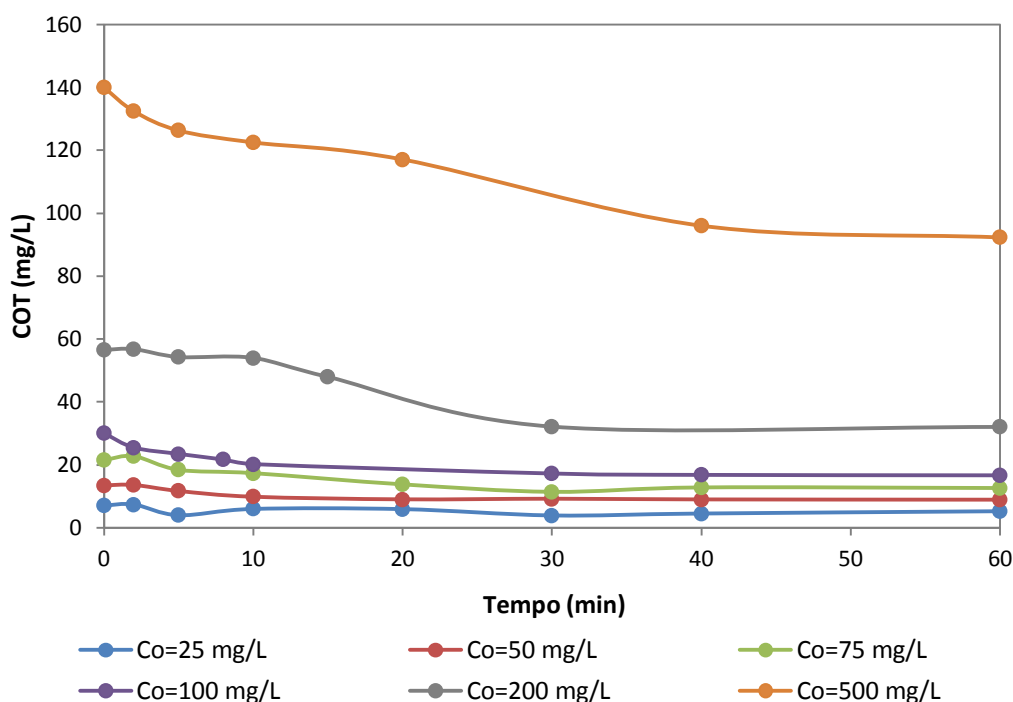


Figura 40 - Perfis de remoção de COT ao longo da ozonização, para as concentrações de LR16 de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Foi avaliada também a variação da DQO ao longo da ozonização (Figura 41). Observa-se que, para as concentrações iniciais de LR16 de 25 e 50 mg/L, completa remoção de DQO foi obtida. No entanto, como a DQO é baixa para essas concentrações e reduz ainda mais após a ozonização, a análise pode não ter a sensibilidade requerida para detecção de pequenas frações de matéria orgânica. Com isso, nesses casos, a remoção de DQO pode ter sido superestimada.

Comparando os perfis de remoção de DQO e COT (Figura 42), para a concentração inicial de corante de 100 mg/L, observou-se que a remoção de DQO foi superior, chegando ao valor de 81%. Por sua vez, a remoção máxima de COT para essa concentração foi de 44%. Esses resultados mostram que a maior parte da matéria orgânica foi convertida em intermediários orgânicos mais oxidados e não em compostos inorgânicos mais simples (ALVARES *et al.*, 2001a).

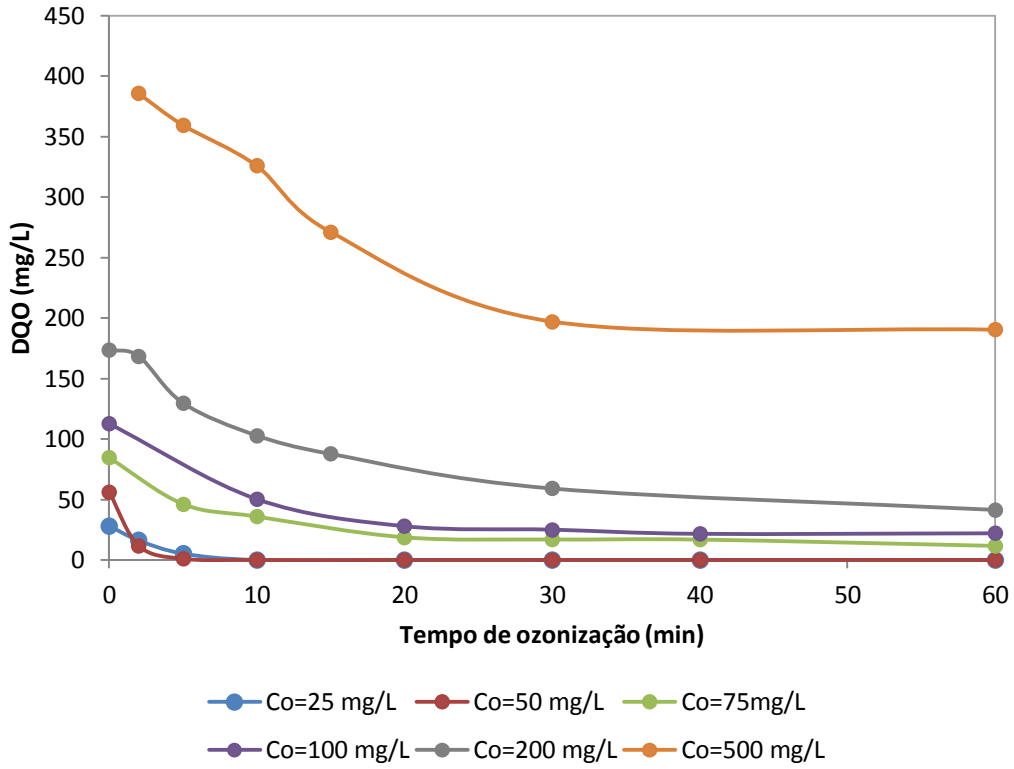


Figura 41 - Perfis de remoção de DQO ao longo da ozonização, para concentrações de LR16 entre 25 e 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76 \text{ mgO}_3/\text{L}$

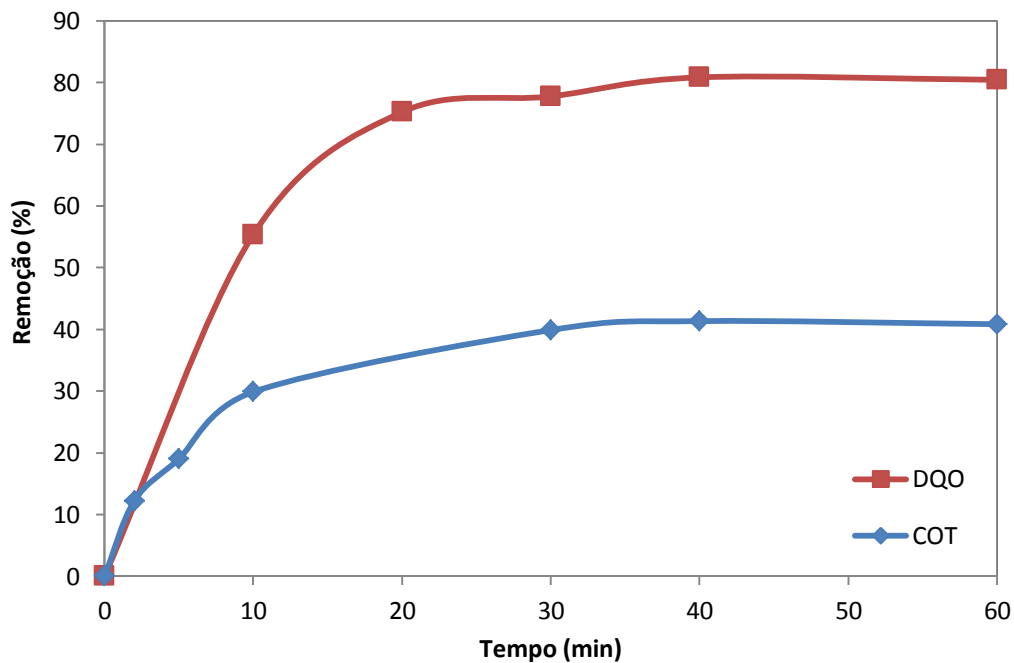


Figura 42 - Remoção de DQO e COT ao longo da ozonização, para 100 mg/L de LR16, pH inicial da solução de 7,8 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76 \text{ mgO}_3/\text{L}$

Observou-se também uma redução na razão DQO/COT com o aumento do tempo de ozonização (Tabela 17), devido à incorporação do oxigênio nos produtos de ozonização durante a reação de oxidação parcial (ALVARES *et al.*, 2001a). Resultados similares podem ser encontrados na literatura (KOYUNLUOGLU *et al.*, 2006, SANTANA *et al.*, 2009).

Tabela 17 - Variação da razão DQO/COT com o aumento do tempo de ozonização, para a concentração inicial de LR16 de 100 mg/L

Tempo de ozonização (min)	Razão DQO/COT
0	3,75
10	2,48
30	1,45
40	1,28

5.2.3) VARIAÇÃO DO PH AO LONGO DA OZONIZAÇÃO

A quebra da molécula do corante durante a ozonização levou à redução no pH da solução, indicando a provável formação de ácidos orgânicos, conforme reportado na literatura (TIZAOUI e GRIMA, 2011, TURHAN e OZTURKCAN, 2013). A queda do pH ocorreu predominantemente nos primeiros 10 min de ozonização. Para maiores tempos de contato, o pH manteve-se relativamente estável (Figura 43).

O pH influencia diretamente no mecanismo de ozonização. Como inicialmente o pH das soluções se encontrava próximo da neutralidade, a reação ocorria tanto por meio do ozônio molecular, quanto de radicais $\bullet\text{OH}$. Para tempos de contato superiores a 5 min, por outro lado, a redução do pH fez com que o mecanismo passasse a ocorrer majoritariamente via ozônio molecular. Esse comportamento pode influenciar diretamente na remoção de COT (Figura 42). Para tempos de ozonização superiores a 10 min, a remoção de COT não foi significativa. Tal resultado pode ser explicado pela predominância da reação por ozônio molecular (pH baixo), que é um agente oxidante mais fraco do que o radical $\bullet\text{OH}$. O mesmo comportamento foi observado por Santana *et al.* (2009), os quais trabalharam com o corante Laranja Reativo 122. De acordo com esses autores, para pH ácido, a remoção dos produtos de descoloração por meio do ozônio molecular não aconteceu de maneira significativa.

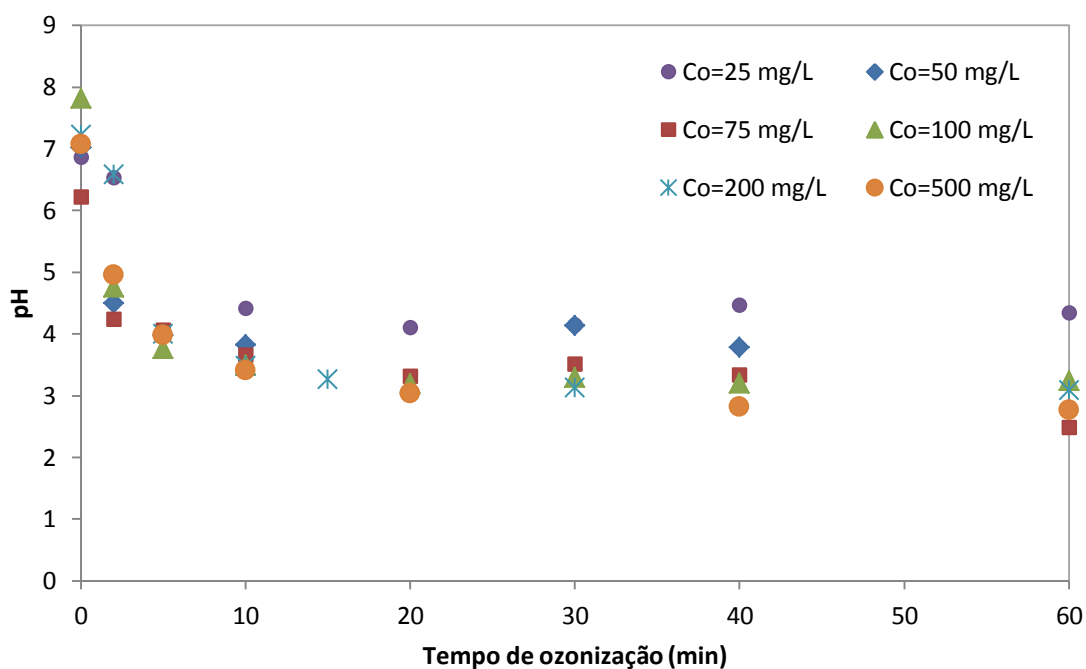


Figura 43 - Variação do pH ao longo da ozonização para as concentrações de LR16 de 25 a 500 mg/L e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76 \text{ mgO}_3/\text{L}$

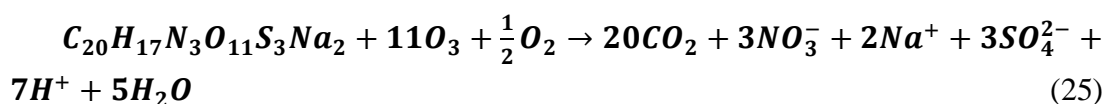
5.2.4) TEORES DE AMÔNIO, NITRITO, NITRATO E NITROGÊNIO TOTAL AO LONGO DA OZONIZAÇÃO

As amostras analisadas em eletrodo de íon seletivo evidenciaram baixas concentrações do íon amônio durante a ozonização, para as concentrações de corante entre 25 e 100 mg/L (Tabela 18).

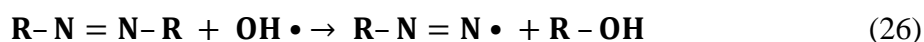
Tabela 18 - Teores de amônio para as amostras ozonizadas, contendo concentrações iniciais de LR16 de 25 a 100 mg/L

Concentração de corante (mg/L)	25	50	75	100
Tempo (min)	Concentração (mgNH ₄ ⁺ -N/L)	Concentração (mgNH ₄ ⁺ -N/L)	Concentração (mgNH ₄ ⁺ -N/L)	Concentração (mgNH ₄ ⁺ -N/L)
2	0,045	0,061	0,140	-
5	0,044	0,055	0,108	0,261
30	0,040	0,053	0,079	0,193
60	0,035	0,060	0,075	0,161

Foram realizadas análises dos teores de nitrito, nitrato e nitrogênio total, para soluções contendo o corante LR16 em concentrações iniciais iguais a 25 mg/L (Figura 44). Os resultados indicaram que não houve formação significativa de íons nitrito. Por outro lado, verificou-se um aumento na concentração de nitrato, atingindo um valor máximo de 0,42 mgNO₃⁻-N/L em 20 min de ozonização. A seguir, houve uma queda nesse valor, chegando a 0,36 mgNO₃⁻-N/L após 40 min, o que pode ter ocorrido devido à formação de nitrogênio gasoso (KARKMAZ *et al.*, 2004, KHADHRAOUI *et al.*, 2009). Verifica-se que esses valores são bastante inferiores à concentração teórica esperada de 1,6 mg(NO₃⁻-N)/L, para a mineralização completa do corante (Equação (25)).



Da mesma forma, os resultados obtidos para o NT mostraram uma queda nesse parâmetro de 1,23 mg/L para 0,74 mg/L durante a ozonização, confirmando a formação de nitrogênio gasoso. Karkmaz *et al.* (2004) explicaram a geração de dinitrogênio durante a degradação fotocatalítica do corante azo Amarantho, por dois possíveis fatores: primeiramente, a ligação azo (-N=N-) já possui uma dupla ligação e, com isso, pode ser um precursor para a formação de N₂; além disso, os átomos de nitrogênio na ligação azo já possuem um número de oxidação igual a zero. Após essa análise, Karkmaz *et al.* (2004) sugeriram que a formação do nitrogênio gasoso ocorre pela reação do radical •OH com a molécula do corante, de acordo com as Equações (26) e (27). Portanto, a formação de N₂ observada neste trabalho aconteceu, provavelmente, devido à contribuição radicalar na ozonização.



Se compararmos a soma dos teores de amônio, nitrito e nitrato com a concentração de NT residual para um mesmo tempo de ozonização, observa-se que a

concentração de NT é superior. Por exemplo, após 30 min de ozonização, a soma das concentrações das espécies nitrogenadas inorgânicas é de 0,564 mgN/L, enquanto o NT apresentou o valor de 0,715 mgN/L. Com isso, pode-se concluir que, possivelmente, parte do nitrogênio ainda se encontra na forma orgânica, nos produtos de ozonização.

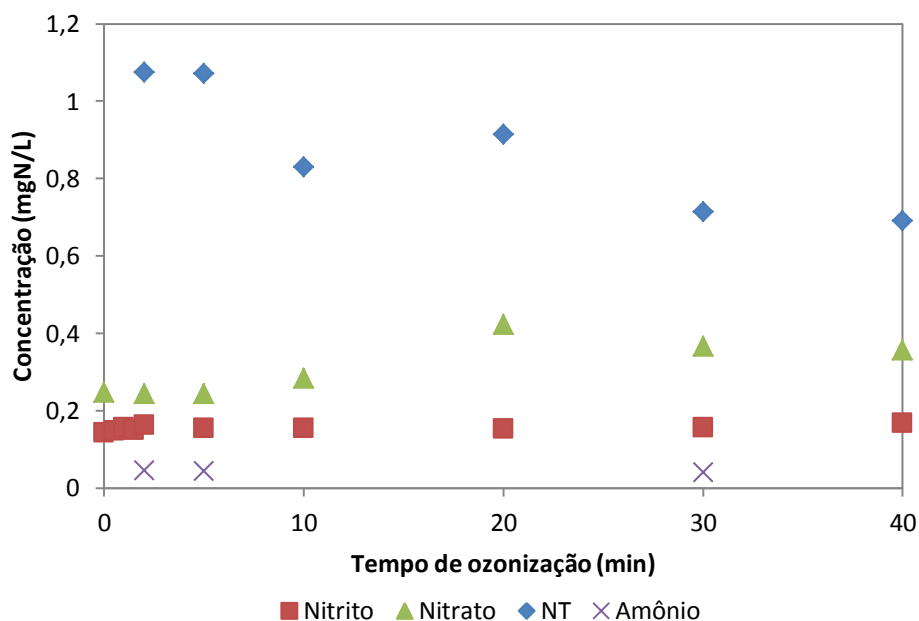


Figura 44 - Evolução dos íons amônio, nitrito e nitrato e do nitrogênio total ao longo da ozonização, para uma concentração inicial de LR16 de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Resultados similares foram obtidos por Khadhraoui *et al.* (2009), os quais empregaram o corante Vermelho do Congo. Esses autores também não observaram uma formação significativa de nitrito e eles atribuíram esse comportamento à possível conversão do nitrito formado em nitrato.

5.2.5) NÍVEIS DE SULFATO DURANTE A OZONIZAÇÃO

De acordo com Tizaoui e Grima, 2011, íons sulfato são liberados durante a ozonização do corante LR16. Portanto, a formação de sulfato também foi avaliada. Os resultados indicaram uma tendência de aumento na concentração de sulfato, com o aumento do tempo de ozonização (Tabela 19).

A análise da amostra não ozonizada mostrou a presença dos íons sulfato, em concentração de 2,69 mg/L, sugerindo que uma fração desses íons é liberada ainda durante a dissolução do corante em água. Para 20 min de ozonização, esse valor chegou ao máximo de 5,83 mg/L e decaiu para 5,58 mg/L após 40 min, concentrações inferiores à máxima teoricamente obtida a partir da mineralização completa do LR16 (Equação (25)), isto é, 10,97 mg/L. Por conseguinte, aproximadamente metade dos íons sulfato ainda estão possivelmente associados a moléculas orgânicas.

Tabela 19 - Concentração de íons sulfato durante a ozonização, para uma concentração inicial de LR16 de 25 mg/L, pH inicial da solução de 6,9 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Tempo (min)	0	0,5	1	1,5	2	5	10	20	30	40
Sulfato (mg/L)	2,69	4,90	4,18	4,53	4,27	4,02	3,49	5,83	5,53	5,58

5.2.6) IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE OZONIZAÇÃO

As análises de cromatografia líquida de alta resolução foram realizadas primeiramente para a solução de corante não ozonizada. Os resultados mostraram a presença da molécula de LR16, sem os íons Na⁺, que foram substituídos por átomos de hidrogênio (fórmula molecular: C₂₀H₁₉N₃O₁₁S₃) (vide Quadro A1, Apêndice I).

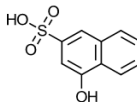
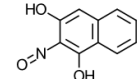
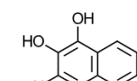
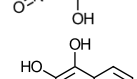
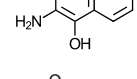
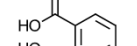
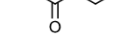
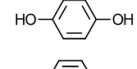
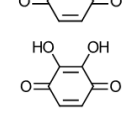
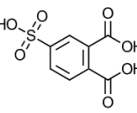
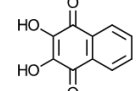
Moléculas sem um grupamento –SO₃ (fórmula molecular: C₂₀H₁₉N₃O₈S₂) e até com íons Na⁺ e sem um grupo –SO₃ (fórmula molecular: C₂₀H₁₇N₃O₈S₂Na₂) também foram identificadas (Quadro A1, Apêndice I).

A Tabela 20 mostra os produtos de ozonização obtidos para uma concentração inicial de LR16 igual a 100 mg/L. As massas e os percentuais de probabilidade de cada composto podem ser observados no Apêndice I (Quadros A1 a A9).

Alguns desses compostos, como o ácido ftálico (I5), benzeno-1,4-diol (I6) e 1,4-benzoquinona (I7), também foram encontrados por outros pesquisadores (TIZAOUI e GRIMA, 2011, TURHAN e OZTURKCAN, 2013). Pode-se verificar que a maior diversidade de moléculas foi obtida para os primeiros minutos de ozonização, enquanto para um tempo de 60 min, apenas o I7 foi encontrado, o que indica um maior grau de

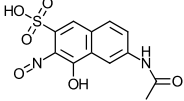
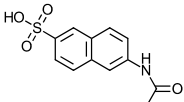
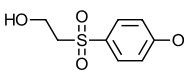
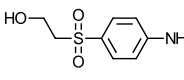
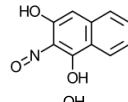
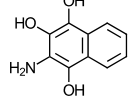
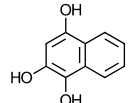
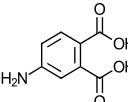
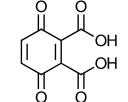
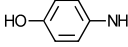
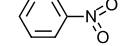
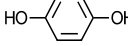
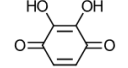
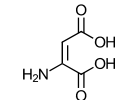
degradação da molécula do corante em compostos menores, que não são identificadas pelo método analítico empregado.

Tabela 20 - Produtos de ozonização identificados para a concentração inicial de LR16 igual a 100 mg/L, pH inicial da solução de 7,8 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Símbolo	Fórmula molecular	Estrutura proposta	Tempo de ozonização (min)							
			2	5	8	10	20	30	40	60
I1	C ₁₀ H ₈ O ₄ S		✓	✓	-	-	-	-	-	-
I2	C ₁₀ H ₇ NO ₃		✓	✓	-	-	-	-	-	-
I3	C ₁₀ H ₇ NO ₄		✓	✓	-	-	-	-	-	-
I4	C ₁₀ H ₉ NO ₃		✓	✓	✓	-	-	-	-	-
I5	C ₈ H ₆ O ₄		✓	✓	✓	-	-	-	-	-
I6	C ₆ H ₆ O ₂		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
I7	C ₆ H ₄ O ₂		✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓
I8	C ₆ H ₄ O ₄		✓	-	-	✓	✓	-	-	-
I9	C ₈ H ₆ O ₇ S		-	-	✓	✓	-	-	-	-
I10	C ₁₀ H ₆ O ₄		-	-	-	✓	✓	✓	-	-
I11	C ₆ H ₆ O ₄		-	-	-	-	-	-	✓	-

Foram realizadas, também, análises de HPLC/MS, para a concentração inicial de LR16 igual a 500 mg/L, com o objetivo de observar se outras substâncias seriam identificadas. A Tabela 21 indica os resultados obtidos. No Apêndice I, podem ser visualizadas as massas e os percentuais de probabilidade de cada composto identificado (Quadros A10 a A16).

Tabela 21 - Produtos de ozonização identificados para a concentração inicial de LR16 igual a 500 mg/L, pH inicial da solução de 7,1 e concentração de ozônio na entrada do reator igual a $51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L

Símbolo	Composto	Estrutura proposta	Tempo de ozonização (min)						
			2	5	10	20	30	40	60
I12	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₆ S		✓	-	-	✓	✓	-	-
I13	C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ S		✓	✓	✓	-	-	-	-
I14	C ₈ H ₁₀ O ₄ S		✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
I15	C ₈ H ₁₁ NO ₃ S		✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
I2	C ₁₀ H ₇ NO ₃		✓	-	✓	✓	✓	✓	-
I4	C ₁₀ H ₉ NO ₃		✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
I16	C ₁₀ H ₈ O ₃		✓	✓	✓	✓	✓	-	-
I17	C ₈ H ₇ NO ₄		-	✓	✓	✓	✓	-	-
I18	C ₈ H ₄ O ₇		-	-	-	-	✓	✓	-
I19	C ₆ H ₇ NO		✓	✓	-	✓	-	-	-
I20	C ₆ H ₅ NO ₂		✓	-	-	✓	✓	✓	-
I6	C ₆ H ₆ O ₂		-	✓	✓	-	-	-	✓
I8	C ₆ H ₄ O ₄		✓	✓	✓	✓	✓	-	-
I21	C ₄ H ₅ NO ₄		-	-	-	-	✓	-	✓

Para essa concentração de corante (500 mg/L), foi possível identificar o nitrosobenzeno (I20), encontrado também por Tizaoui e Grima (2011) e por Turhan e Ozturkcan (2013). Pode-se observar que os compostos I12 (ácido 6-acetamido-4-hidroxi-3-nitroso-naftaleno-2-sulfônico) e I16 (naftaleno-1,2,4-triol), apenas

especulados por esses autores, foram, nesse caso, identificados. Além dessas moléculas, foram encontrados outros intermediários, os quais podem complementar os mecanismos propostos na literatura. Esses resultados podem levar ao melhor entendimento do mecanismo reacional, já que torna possível a análise de quais produtos são formados nos primeiros minutos de ozonização e quais são gerados mais tardiamente. Portanto, a partir dos resultados obtidos tanto para a concentração inicial de LR16 igual a 100 mg/L, quanto para 500 mg/L, um possível mecanismo reacional foi proposto, como mostra a Figura 45.

A ozonização de moléculas orgânicas pode ocorrer por ataque nucleofílico ou eletrofílico. Regiões com altas densidades eletrônicas, como os grupos azo (-N=N-) são primeiramente atacados pelo ozônio molecular. Quando os compostos aromáticos possuem como substituintes grupos doadores de elétrons, como -OH e -NHR, a reatividade da molécula com o ozônio aumenta. Por outro lado, quando grupos fortemente eletronegativos estão presentes (-SO₃ e -SO₃R), a molécula se torna fracamente reativa (ZHANG *et al.*, 2013). O LR16 possui tanto grupos doadores como receptores de elétrons e, portanto, o ataque pelo ozônio acontece em alguns sítios preferenciais (TIZAOUI e GRIMA, 2011).

No primeiro passo da reação, o ozônio reage por ataque eletrofílico sobre grupo azo (-N=N-), resultando em uma rápida descoloração, como discutido na seção 5.2.1. Outros autores também assumem que a ozonização ocorre primeiramente nesse sítio (ZHANG *et al.*, 2013, ZHANG *et al.*, 2015).

A quebra da ligação azo leva à formação do NI1 ((2-(4-nitrosfenil)sulfoniletil hidrogenosulfato), NI2 (ácido 6-acetamido-4-hidroxi-3-aminonaftaleno-2-sulfônico) e NI2 (ácido 6-acetamido-4-hidroxi-3-nitroso-naftaleno-2-sulfônico). Os compostos NI1 e NI2 não foram identificados nesse estudo e a formação deles foi especulada, com base em outras moléculas encontradas.

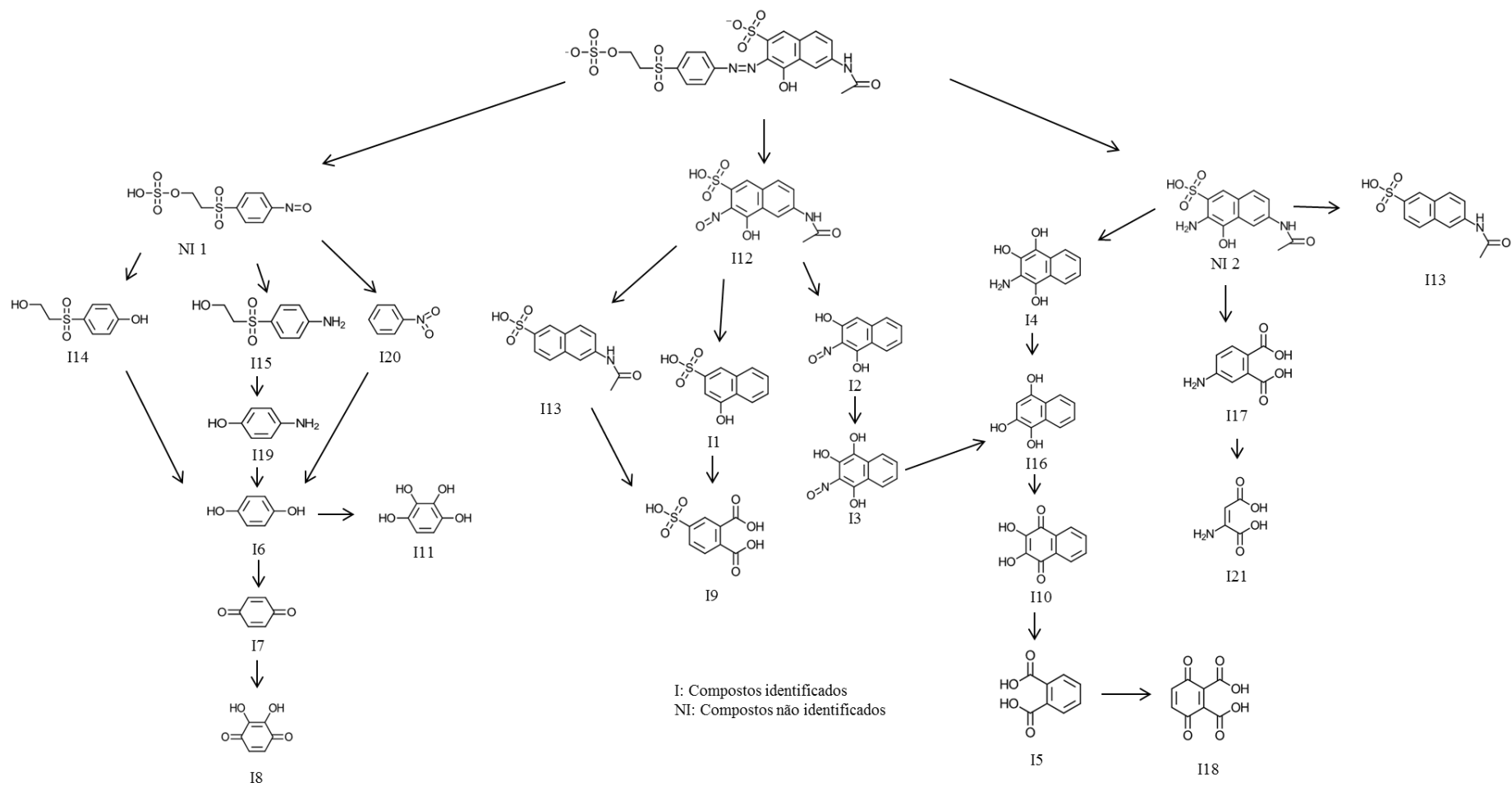


Figura 45 -Mecanismo proposto para a ozonização do LR16.

A substituição do $-\text{SO}_3\text{H}$ por um átomo de hidrogênio, assim como do $-\text{NO}$ pelo $-\text{OH}$, na molécula NI1, leva à formação do I14 (4-(2-hidroxietanosulfonyl)fenol). O I15 (2-(4-aminobenzeno-1-sulfonyl)etan-1-ol), por outro lado, é produzido pela substituição do $-\text{SO}_3\text{H}$ por um átomo de hidrogênio e do $-\text{NO}$ por $-\text{NH}_2$, na mesma molécula (NI1). Já a quebra da ligação C-S no composto NI1 e posterior oxidação, leva à geração do I20 (nitrosobenzeno).

A substituição do radical $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$ nas moléculas I14 e I15, por uma hidroxila produz o I6 (benzeno-1,4-diol) e I19 (4-aminofenol), respectivamente. O I6 também pode ser formado pela substituição do $-\text{NH}_2$ no I19, por $-\text{OH}$, além da substituição do $-\text{NO}_2$ por $-\text{OH}$ no I20 e posterior oxidação.

A partir da oxidação do I6 podem ser produzidos o I11 (benzeno-1,2,3,4-tetrol) e o I7 (1,4-benzoquinona), sendo que, esse último, quando oxidado, leva à formação do I8 (2,3-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona).

A degradação do I12 segue três rotas distintas: a quebra das ligações C-N do I12 produz o I1 (ácido 4-hidroxi-naftaleno-2-sulfônico), que sofre uma quebra da ligação C-O e é oxidado, gerando o I9 (ácido 4-sulfobenzeno-1,2-dicarboxílico); o I9 também pode ser gerado por quebra das ligações C-N e C-O no I12, produzindo o I13 (ácido (6-carboxiamino)naftaleno-2-sulfônico) que sofre sucessivas oxidações; por outro lado, o grupo nitroso do I12 pode não ser liberado e o $-\text{SO}_3\text{H}$ pode ser substituído por $-\text{OH}$, formando o I2 (2-nitrosonaftaleno-1,3-diol), cuja oxidação produz o I3 (3-nitrosonaftaleno-1,2,4-triol). Este, por sua vez, sofre quebra da ligação C-N, gerando o I16 (3-aminonaftaleno-1,2,4-triol), que é oxidado, produzindo o I10 (2,3-dihidroxi-naftaleno-1,4-diona), I5 (ácido ftálico) e I18 (ácido 3,6-dioxociclohexa-1,4-dieno-1,2-dicarboxílico).

O NI2 também pode seguir três diferentes rotas de degradação: ao sofrer quebra das ligações C-N e C-O, a molécula I13 (ácido (6-carboxiamino)naftaleno-2-sulfônico) é formada; por meio da quebra das ligações C-S, C-O e C-N e sucessivas oxidações, geram-se o I17 (ácido 4-aminobenzeno-1,2-dicarboxílico) e o I21 (ácido (2*E*)-2-aminobut-2-enodióico), respectivamente; por último, pode haver quebra da ligação C-N do NI2 e substituição do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por $-\text{OH}$, seguida por oxidação, formando o I4 (2-aminonaftaleno-1,3-diol). A quebra de uma ligação C-N no I4 produz o I16, que sofre sucessivas oxidações, até a formação do I18, como já mencionado anteriormente.

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos nos itens 5.2.4 e 5.2.5, e indicam que parte do nitrogênio e do enxofre ainda se encontra na forma orgânica, como pode ser visto na Figura 45. Além disso, verifica-se que não houve mineralização completa do corante, mas uma tendência do LR16 ser degradado, majoritariamente, por oxidação parcial, como discutido na seção 5.2.2.

5.3) REATORES BIOLÓGICOS

Durante a aclimação dos micro-organismos em modo contínuo, a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) foi monitorada, de modo a avaliar o desempenho do R1 e do R2 ao longo da partida desses sistemas. Esse período de adaptação durou 40 dias e foi finalizado depois de ser atingida remoção completa de amônio, indicando o pleno desenvolvimento das bactérias nitrificantes.

Após a aclimação das bactérias ao meio, iniciou-se a operação de ambos os reatores, sendo o R1 alimentado com o efluente sintético, contendo a solução de corante após a ozonização e o R2 com o efluente sintético contendo a solução de corante não ozonizada. A Tabela 22 e a Tabela 23 resumem as condições empregadas em cada regime operacional do R1 e do R2, respectivamente.

Tabela 22 - Condições empregadas nos diferentes regimes do R1

R1					
Regime	DQO (mg/L)	Concentração inicial de corante (mg/L)	Tempo de ozonização (min)	Ozônio consumido (mg/L)	TRH (h)
Aclimação	400 ^a	0	-	-	6
1	400^a+produtos da ozonização	25	5	15	6
2	400 ^a +produtos da ozonização	50	5	15	6
3	400 ^a +produtos da ozonização	100	8	18	6
4	400 ^a + produtos da ozonização	200	15	17	6
5	400 ^a + produtos da ozonização	500	40	41	6
6	Produtos da ozonização	500	40	41	6

^a Oriundos da glicose

Tabela 23 - Condições empregadas nos diferentes regimes do R2

R2				
Regime	Condição de operação	DQO (mg/L)	Concentração de corante (mg/L)	TRH (h)
Aclimação	Aeróbio	400 ^a	0	6
1	Aeróbio	400 ^a	25	6
2	Anaeróbio	400 ^a	25	6
3	Anaeróbio	400 ^a	5	6
4	Anaeróbio	400 ^a	5	12
5	Anaeróbio	800^a	5	12

^a Oriundos da glicose

5.3.1) REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Tanto o R1 (Figura 46) quanto o R2 (Figura 47) exibiram um alto percentual de remoção de DQO (acima de 85%) desde o início do período de aclimação em modo contínuo, atingindo cerca de 94% em 40 dias de adaptação. Após esse período, a pré-ozonização passou a ser realizada, inicialmente, para uma concentração de LR16 igual a 25 mg/L e um tempo de contato de 5 min. O meio sintético foi então adicionado à solução resultante da ozonização, já sem cor, sendo o efluente sintético resultante enviado ao R1. Para o R2, a concentração de LR16 para o primeiro regime (dias 40 a 100) também foi de 25 mg/L, de maneira que fosse possível comparar o efeito do corante original e dos produtos resultantes da ozonização do mesmo no processo biológico. Além disso, desejava-se também avaliar se a cor seria removida pelo biofilme mantido em condições aeróbias.

Após a adição do corante ao efluente sintético, na alimentação do R2, a remoção de DQO nesse sistema sofreu um pequeno decréscimo e permaneceu em um valor médio de $90 \pm 1\%$ entre os dias 40 a 100 (Figura 47). O'Neill *et al.* (2000) também reportaram uma queda na remoção de DQO com o aumento da concentração do corante azo *PROCION Red H-E7B*, em um reator do tipo UASB. Os autores verificaram que o

maior decréscimo na remoção de DQO ocorreu para a maior concentração de corante e concluíram que o desempenho do reator foi afetado pela DQO proveniente do corante, devido à baixa biodegradabilidade da substância.

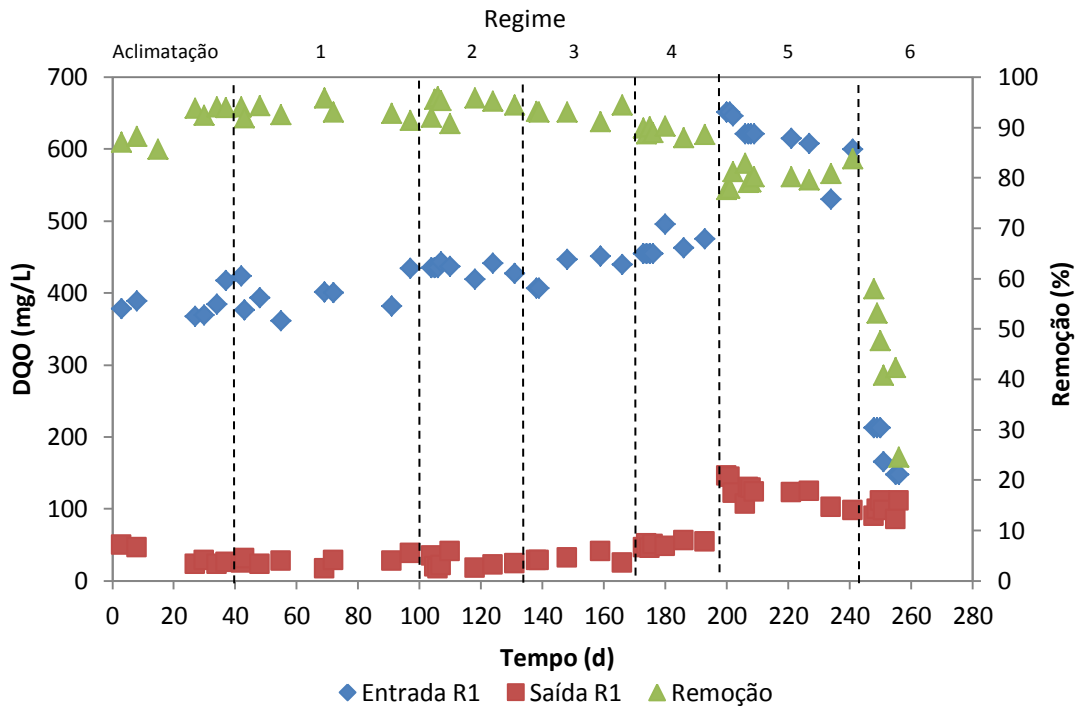


Figura 46 – DQO afluyente e efluente e remoção de DQO ao longo do período de operação do R1, para os regimes 1 a 6.

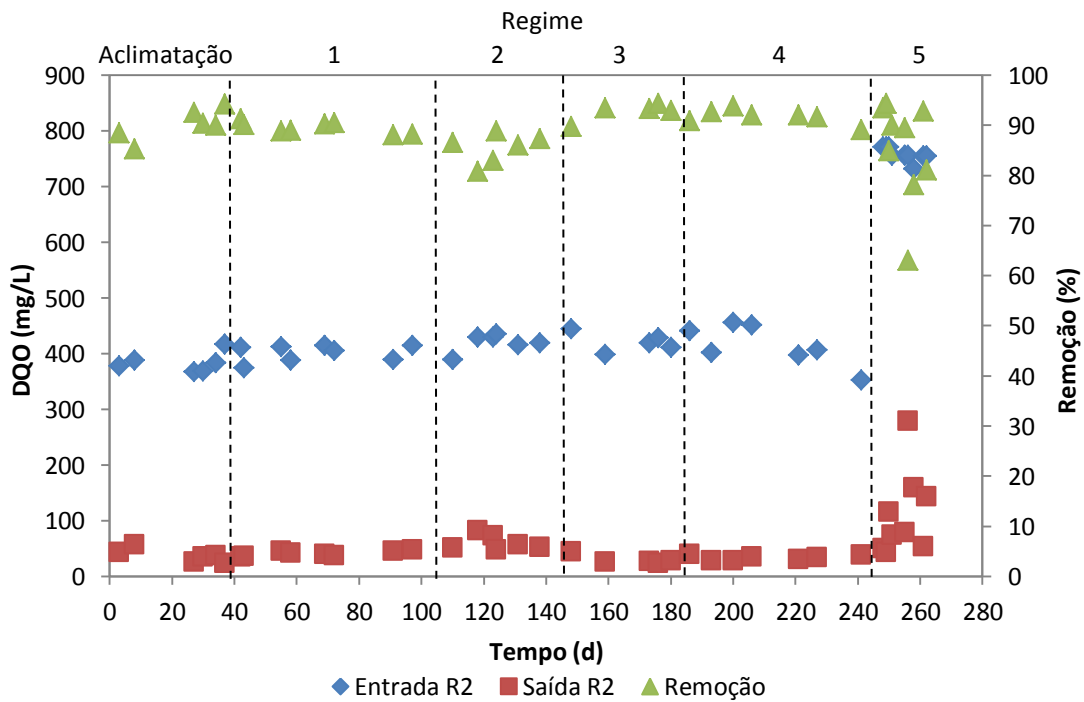


Figura 47 – DQO afluyente e efluente e remoção de DQO ao longo do período de operação do R2, para os regimes 1 a 5.

Para o R1, por outro lado, a adição dos produtos de ozonização da solução contendo o LR16 ao aflente do reator não afetou a remoção de DQO, que permaneceu em $93 \pm 1\%$, em média. Esses resultados indicam que a pré-ozonização pode levar a um aumento da biodegradabilidade do corante, gerando compostos mais simples, e, portanto, facilitando a metabolização pelas bactérias heterotróficas (ALVARES *et al.*, 2001b). Souza *et al.* (2010), também observaram que a ozonização levou a um aumento na eficiência de biodegradação do corante *Remazol Black B* em um reator com biomassa imobilizada em carvão ativado.

A seguir, para o R1, foi avaliada a influência da concentração dos produtos de ozonização no desempenho das bactérias heterotróficas. Aumentando a concentração inicial de corante de 25 para 50 mg/L, verificou-se que não houve variação significativa no percentual de remoção de DQO. O mesmo aconteceu quando variou-se a concentração do LR16 de 50 para 100 mg/L (Tabela 24). Portanto, o desempenho das bactérias heterotróficas não foi afetado para essa faixa de concentração (25 a 100 mg/L).

Tabela 24 - Remoção média de DQO por regime empregado no R1

Reator 1			
Regime	Concentração de corante (mg/L)	DQO (mg/L)	Remoção média de DQO (%)
1	25	400 ^a +produtos de ozonização	93 ± 1
2	50	400 ^a + produtos de ozonização	94 ± 2
3	100	400 ^a + produtos de ozonização	93 ± 1
4	200	400 ^a + produtos de ozonização	89 ± 1
5	500	400 ^a + produtos de ozonização	80 ± 2
6	500	Produtos de ozonização	44 ± 12

^aOriundos da glicose

No entanto, no início do regime 4, houve uma pequena queda na remoção de DQO, de $93 \pm 1\%$ para $89 \pm 1\%$. Para o regime 5, essa queda foi ainda maior, chegando a uma remoção média de $80 \pm 2\%$. Este comportamento se deve, provavelmente, ao

aumento da concentração de produtos pouco biodegradáveis. Como essas condições são alteradas de um regime para o outro, diferentes intermediários são formados, em concentrações distintas. De acordo com Khare *et al.*, 2007, dependendo da dose de ozônio aplicada, uma porção significativa dos produtos de ozonização pode ter caráter recalcitrante.

Na Figura 46, pode-se observar que a DQO de entrada do R1 aumenta de valores próximos a 400 mgO₂/L, para cerca de 600 mgO₂/L, do regime 1 para o 5. Como a DQO fornecida pela glicose é de 400 mgO₂/L, aproximadamente 200 mgO₂/L são provenientes dos produtos de ozonização, no regime 5. Tendo em vista que durante 48 dias de operação do R1 sob esse regime não houve melhoria na remoção de DQO e o efluente do reator se manteve com uma alta DQO residual, de 122 ± 15 mgO₂/L, em média, conclui-se que grande parte dos compostos formados na ozonização se mostraram recalcitrantes ao tratamento biológico durante esse período experimental.

Os micro-organismos, quando em contato com uma fonte de carbono facilmente biodegradável, como é o caso da glicose, podem optar pela degradação dessa fonte em detrimento de outra, menos suscetível à oxidação biológica (SCHMIDELL *et al.*, 2001). Com isso, decidiu-se operar o R1 sem o fornecimento de glicose (regime 6), para verificar se os produtos de ozonólise do LR16 seriam, então, removidos pelo processo. Contudo, durante os 20 dias em que o R1 foi operado sob as condições do regime 6, a DQO residual se manteve em uma média de 99 ± 11 mgO₂/L. Comparando esse valor com aquele obtido no regime 5 (122 ± 15 mgO₂/L), conclui-se que não houve grande melhoria na remoção dos produtos de ozonização no regime 6, reforçando o caráter recalcitrante de alguns intermediários.

Com o objetivo de ratificar essa afirmação, descontaram-se os 400 mg/L de DQO provenientes da glicose no afluente do R1, durante o regime 5, e calculou-se o percentual de remoção de matéria orgânica, considerando que toda a DQO oriunda da glicose foi removida. Esse procedimento resultou em um valor médio de remoção de 49 ± 16%, referente apenas aos produtos de ozonólise. Durante o regime 6, observa-se que esse valor não sofreu grande variação, ao suprimir a glicose no afluente do R1, já que a remoção média de DQO foi de 44 ± 12%.

Para o R2, observou-se que a alteração da condição de operação do sistema, de aeróbio para anaeróbio, não afetou de maneira significativa a remoção de matéria orgânica. Por outro lado, a redução da concentração de LR16 de 25 para 5 mg/L levou a um aumento na remoção de DQO, de $85 \pm 3\%$ para $93 \pm 2\%$ (Tabela 25).

Tabela 25 - Remoção média de DQO por regime empregado no R2

Reator 2					
Regime	Condição de operação	Concentração de corante (mg/L)	TRH	DQO (mg/L)	Remoção média de DQO (%)
1	Aeróbio	25	6	400 ^a	89 ± 1
2	Anaeróbio	25	6	400 ^a	85 ± 3
3	Anaeróbio	5	6	400 ^a	93 ± 2
4	Anaeróbio	5	12	400 ^a	92 ± 1
5	Anaeróbio	5	12	800^a	85 ± 10

^aOriundos da glicose

Esse comportamento provavelmente se deve à baixa biodegradabilidade do corante. Kapdan e Oztekin (2003) reportaram um aumento na DQO efluente de um reator anaeróbio, que se encontrava inicialmente na faixa de 2000 e 3000 mg/L, para cerca de 5000 mg/L, quando na presença de 50 mg/L de LR16.

Nesse reator, o aumento do TRH de 6 para 12 h, no regime 4, não influenciou na remoção de matéria orgânica, que já era alta, como pode ser visto na Tabela 25. Em contrapartida, o aumento da DQO de 400 para 800 mg/L, levou a uma queda na remoção de DQO, que chegou a um valor mínimo de 63% no dia 256 (Figura 47). Porém, os micro-organismos se adaptaram rapidamente à nova condição e, no dia 261 a remoção subiu para 93%, valor similar àqueles obtidos para o regime 4. Kapdan e Alparslan (2005) também observaram uma queda na remoção de DQO, quando a concentração dessa variável subiu de 800 para 2000 mg/L, no afluente de um biofiltro anaeróbio.

5.3.2) REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

Em reatores biológicos aeróbios para tratamento de efluentes, a remoção de nitrogênio amoniacal geralmente ocorre por nitrificação. Esse processo acontece em duas etapas, pela ação de diferentes bactérias (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Na primeira fase da reação, o íon amônio é oxidado a nitrito (nitritação), pelas bactérias oxidadoras de amônio (AOB). A seguir, o nitrito é convertido em nitrato, durante a nitratação, por ação das bactérias oxidadoras de nitrito (NOB) (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

As bactérias nitrificantes são conhecidas por possuírem menor taxa de crescimento, se comparadas às heterotróficas e, portanto, a remoção de amônio pode ser limitante no tratamento biológico de efluentes. Além disso, esse tipo de bactéria pode sofrer inibição, quando em contato com produtos tóxicos (BASSIN *et al.*, 2012).

Ong *et al.* (2010), assim como He e Bishop (1994), observaram um decréscimo na remoção de amônio, com o aumento da concentração de Laranja Ácido 7. He e Bishop (1994) também verificaram que a presença do corante azo Laranja Ácido 7 afetou a nitrificação de maneira significativa, mesmo para concentrações inferiores a 5 mg/L e inibiu a atividade tanto das bactérias oxidadoras de amônio, quanto das oxidadoras de nitrito. Portanto, a análise do impacto da adição do LR16 e de seus produtos de ozonização na nitrificação é de extrema importância para o sucesso do tratamento.

Durante a aclimação em modo contínuo, ambos os reatores (R1 e R2) apresentaram remoção completa de amônio. Após o início da operação com o corante azo (no R2) ou com seus produtos de ozonização (no R1) em uma concentração inicial de 25 mg/L, observou-se que o R1 e o R2 apresentaram comportamentos similares. Em ambos os sistemas, a remoção de amônio atingiu um valor mínimo de 95% e uma média de $97 \pm 2\%$, dos dias 40 ao 100 (Figura 48 e Figura 49). Observou-se também baixas concentrações de nitrito, enquanto o nitrato foi encontrado em teores mais elevados (Figura 50 e Figura 51), indicando que a oxidação de nitrito a nitrato (segunda etapa da nitrificação) não foi afetada para essas condições, ao contrário do que evidenciaram os resultados obtidos por He e Bishop (1994).

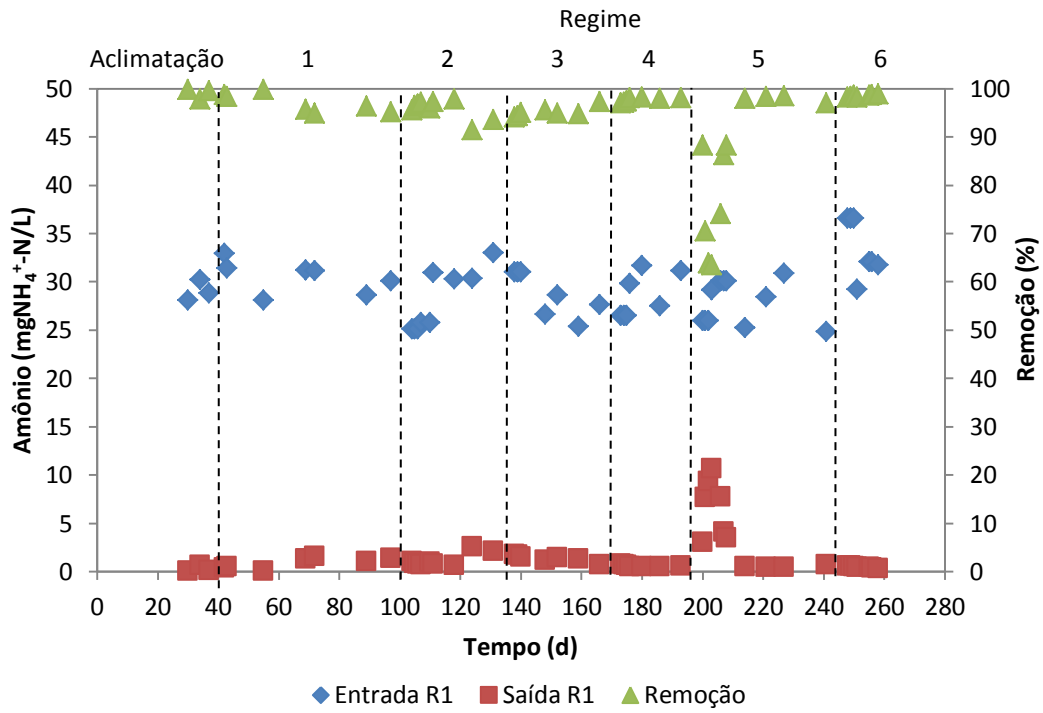


Figura 48 - Amônio afluente e efluente no R1 e percentual de remoção

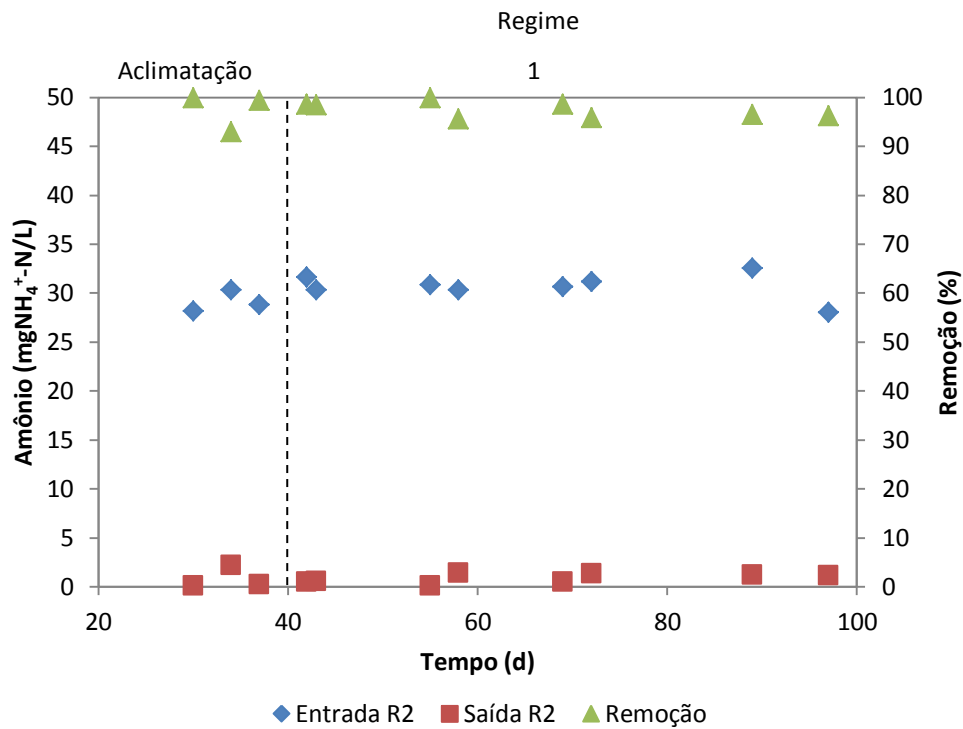


Figura 49 - Amônio afluente e efluente no R2 e percentual de remoção

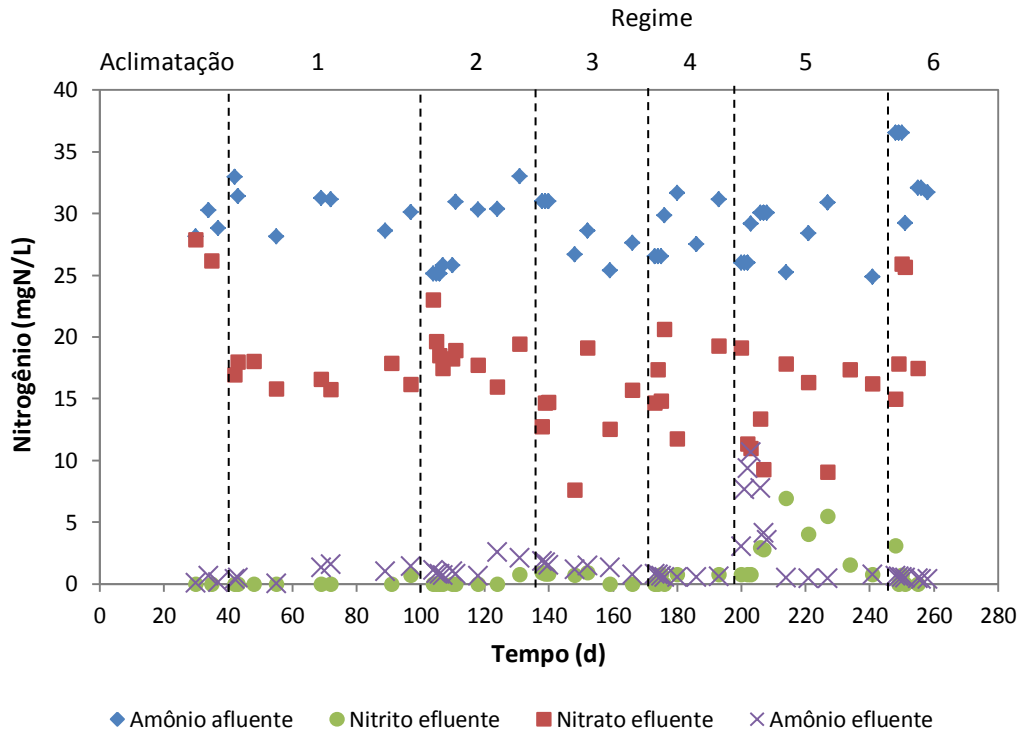


Figura 50 - Teores de amônio afluente e de nitrito, nitrato e amônio efluente (R1)

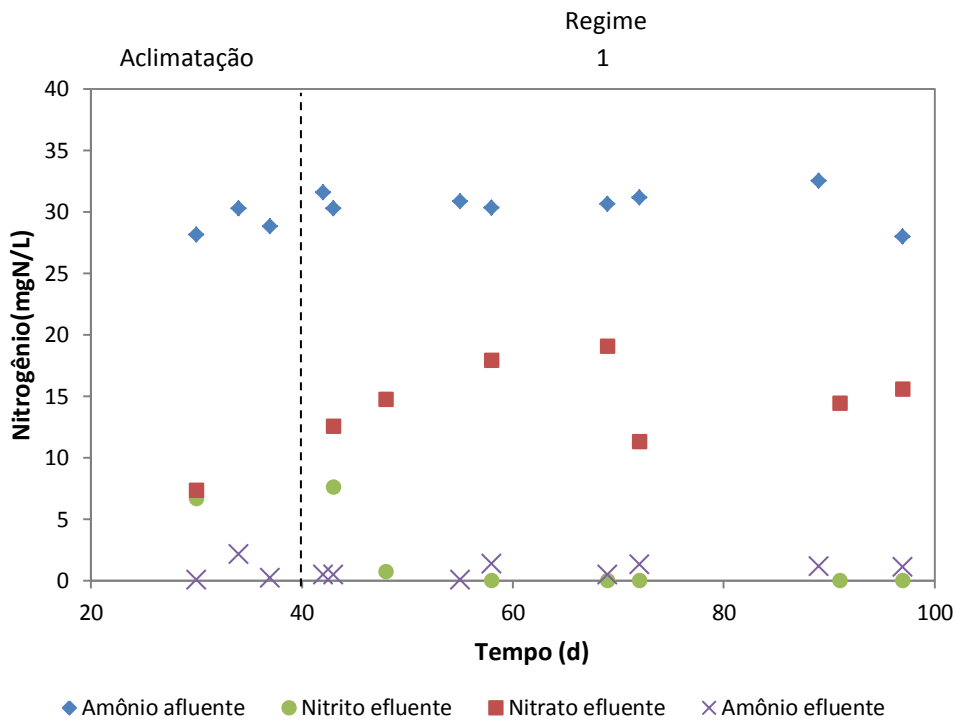


Figura 51 - Teores de amônio afluente e de nitrito, nitrato e amônio efluente (R2)

Para o R2, não foram realizadas análises dos teores de amônio, nitrito e nitrato após o 100º dia de operação, já que, a partir desse dia, esse reator começou a ser operado em condições anaeróbias, sob as quais não ocorre nitrificação. Para o R1, por outro lado, esses parâmetros foram monitorados para todos os regimes.

Para os regimes 2 a 4 do R1, também não houve alterações significativas na remoção de amônio (Tabela 26). A etapa de oxidação do nitrito a nitrato também não foi afetada para essas condições (Figura 50).

Já para o regime 5, no qual a concentração inicial de LR16 foi de 500 mg/L, a remoção de nitrogênio amoniacal sofreu uma queda, a princípio, atingindo o valor mínimo de 63%. Entretanto, foi observada uma rápida adaptação das bactérias nitrificantes às novas condições e, passados 14 dias da data de início do regime 5, o reator voltou a exibir altos percentuais de remoção de amônio, próximos de 98% (Figura 48). A oxidação do nitrito a nitrato também foi afetada para esse regime. Como pode ser observado na Figura 50, houve aumento na concentração de nitrito, de valores próximos a 0,7 mgN/L a um máximo de 7 mgN/L, valor 10 vezes superior. A seguir, o teor de nitrito voltou a cair. Esses resultados estão de acordo com aqueles observados por He e Bishop (1994).

Tabela 26 - Percentuais de remoção de amônio do R1

Reator 1			
Regime	Concentração de corante (mg/L)	DQO (mg/L)	Remoção média de amônio (%)
1	25	400 ^a +produtos de ozonização	97 ± 2
2	50	400 ^a + produtos de ozonização	96 ± 2
3	100	400 ^a + produtos de ozonização	95 ± 1
4	200	400 ^a + produtos de ozonização	98 ± 1
5	500	400 ^a + produtos de ozonização	83 ± 14
6	500	Produtos de ozonização	97 ± 1

^aOriundos da glicose

Park *et al.* (2015) verificaram que a dose de ozônio empregada no pré-tratamento de efluentes tem grande influência sobre a nitrificação. Os autores observaram que maiores dosagens de ozônio levaram à queda na remoção de amônio pelo processo biológico de cerca de 50%. De acordo com Park *et al.* (2015), maiores dosagens de ozônio podem ter levado à formação de compostos orgânicos de toxicidade mais elevada e que interferem na atividade bacteriana. Como já mencionado no item anterior, o emprego de diferentes tempos de ozonização e concentrações de corante levam à formação de intermediários distintos.

No regime 6 o desempenho da nitrificação não foi afetado, visto que as condições de ozonização foram as mesmas do regime 5 e as bactérias nitrificantes já estavam adaptadas aos intermediários formados.

Esses resultados mostram que o sistema se mostrou robusto para tratamento dos produtos de ozonólise, já que suportou altas concentrações desses compostos sem que a nitrificação fosse afetada de maneira significativa.

5.3.2.1) *Balço de nitrogênio no R1 e R2*

Da análise da Figura 50 e também da Figura 51, verifica-se que, somando os teores de nitrito, nitrato e amônio efluente, o valor obtido não é igual ao teor de amônio na entrada dos reatores. Com isso, para o R1, calcularam-se as médias de perda de nitrogênio para cada regime. Como pode ser visto na Figura 52, esses valores variaram entre 30,0 e 52,3%, dependendo do regime. Já para o R2, esse valor foi de $41,9 \pm 6,8$, para o regime 1.

Sabe-se que parte do nitrogênio (7 a 12%) é utilizada pelos micro-organismos para crescimento celular (SCHMIDELL *et al.*, 2001). Além disso, apesar de se tratar de sistemas aeróbios, o processo de desnitrificação pode ter contribuído para a perda de nitrogênio na forma gasosa, já que, nos biofilmes, podem estar presentes zonas anóxicas (MOHAN *et al.*, 2013). Tan *et al.* (2013) identificaram bactérias desnitrificantes em uma cultura empregada para remoção de corantes azo, mantida sob condições aeróbias, na ausência de fonte externa de carbono.

Além disso, moléculas orgânicas nitrogenadas voláteis podem ter sido formadas, contribuindo para a redução do NT dissolvido no meio aquoso.

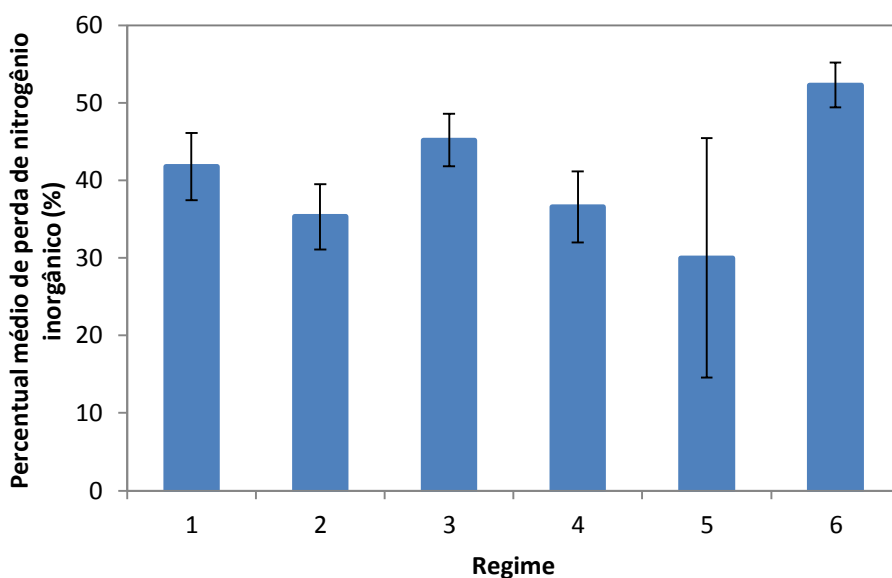


Figura 52 - Percentuais médios de perda de nitrogênio em cada regime, calculados pelo balanço para o R1 entre amônio, nitrito e nitrato

Como pode ser visto na Figura 53, as análises de NT confirmaram a perda de nitrogênio durante o processo, para o R1. Para o R2, houve remoção de NT de $46,7 \pm 8,0$ %, no regime 1. No entanto, nessas análises, é também quantificado o nitrogênio proveniente das moléculas do corante, e não só os teores de amônio, nitrito e nitrato.

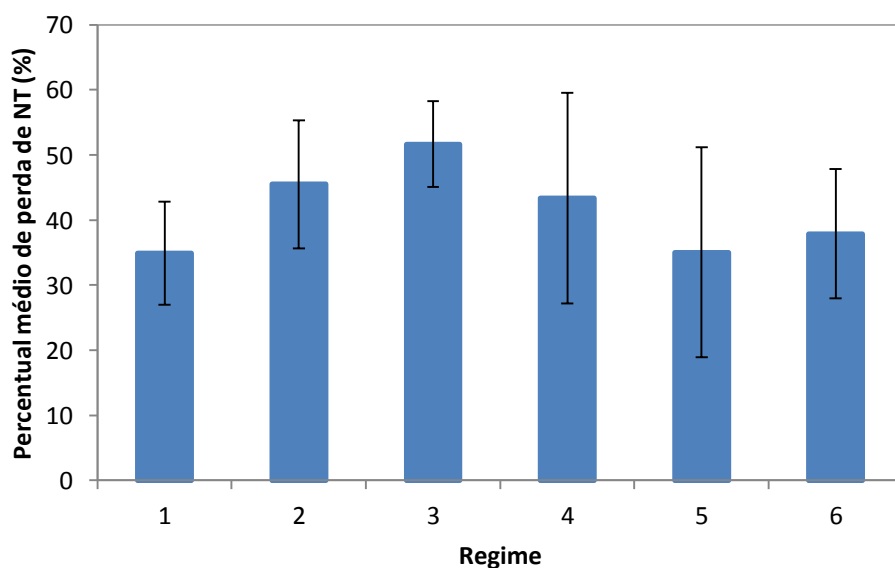


Figura 53 - Percentuais médios de perda de NT em cada regime do R1

5.3.3) REMOÇÃO DE COR PELO R2

A Figura 54 exibe o comportamento do R2 com relação à remoção do corante LR16, para cada regime em estudo. Pode-se observar que, sob condições aeróbias (regime 1), o sistema não foi eficiente para esse propósito. A média de remoção de cor para esse regime foi de apenas $0,7 \pm 0,2\%$ (Tabela 27). Resultados similares são encontrados na literatura. Park *et al.* (2010) obtiveram apenas 1% de remoção de cor em um MBBR aeróbio, em escala piloto, tratando um efluente têxtil real. Shin *et al.* (2006) também observaram baixos percentuais de remoção de cor, para uma série de dois reatores do tipo MBBR aeróbios, em escala piloto. Para o primeiro reator aeróbio, 8,6% de remoção de cor foi observada e para o segundo esse valor caiu para 5,9%.

De acordo com Dos Santos *et al.* (2007), a presença de oxigênio durante a redução do corante azo leva à baixa eficiência de remoção de cor, devido ao fato do oxigênio ser um aceptor de elétrons preferencial e possuir maior potencial de redução, se comparado à maioria dos corantes azo.

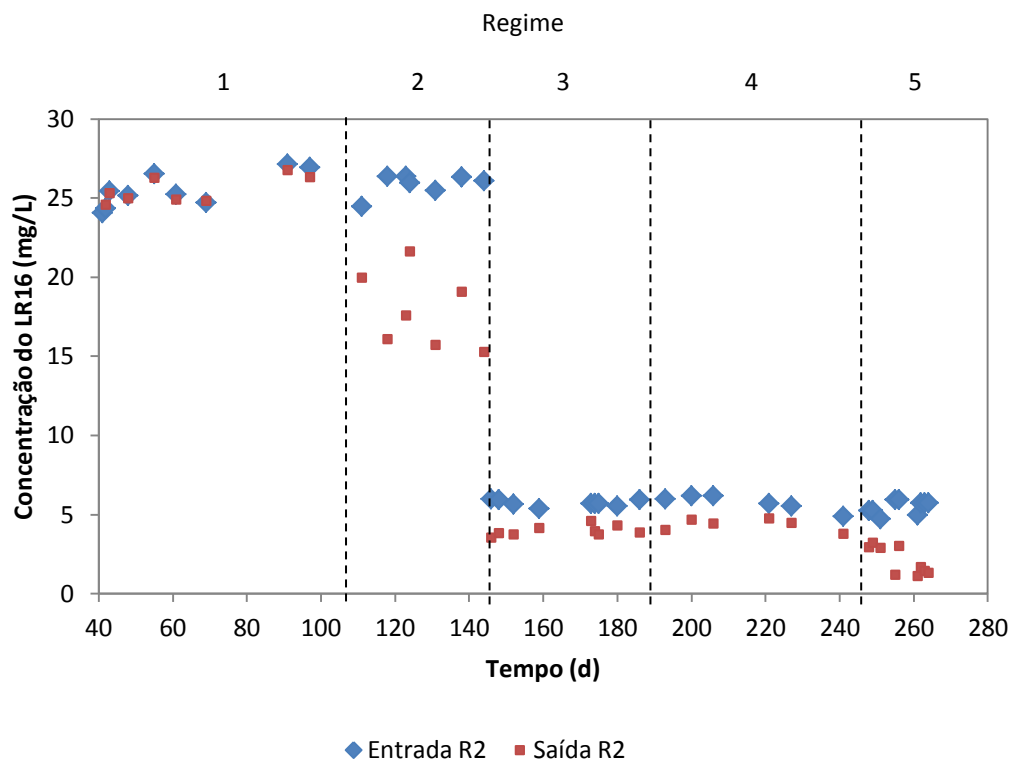


Figura 54 - Remoção de cor pelo R2

Tabela 27 - Remoção média de cor para cada regime

Reator 2					
Regime	Concentração de corante (mg/L)	Condição de operação	TRH (h)	DQO (mg/L)	Remoção média de cor (%)
1	25	Aeróbio	6	400 ^a	0,7 ± 0,2
2	25	Anaeróbio	6	400 ^a	31 ± 10
3	5	Anaeróbio	6	400 ^a	31 ± 8
4	5	Anaeróbio	12	400 ^a	25 ± 7
5	5	Anaeróbio	12	800 ^a	61 ± 18

^aOriundos da glicose

Ao mudar a condição de operação do sistema de aeróbia para anaeróbia, no regime 2, observou-se um aumento da remoção de cor para $31 \pm 10\%$, em média. Devido a essa descoloração observada, foi feita uma varredura do espectro de absorção do corante antes e após o tratamento anaeróbio (Figura 55).

O resultado indicou uma queda na absorção no comprimento de onda de 493 nm, relacionado ao cromóforo e responsável pela cor. No entanto, ao contrário do que foi observado para os produtos da ozonização, o efluente do R2 exibiu absorbância superior à do afluente, na faixa UV, entre 200 e 300 nm. De acordo com Manu e Chaudhari (2002), esse aumento da absorbância está relacionado à formação de intermediários sem cor. Como moléculas mais simples como aldeídos e ácidos carboxílicos não apresentam absorbância significativa na região UV (TIZAOUÏ e GRIMA, 2011), há a preferência pela formação desses compostos por meio da ozonização, como visto nas seções 5.2.1 e 5.2.6. Já no R2, provavelmente, são formados compostos maiores, como aminas aromáticas (SPAGNI *et al.*, 2010). Portanto, observa-se que o grau de mineralização fornecido pela ozonização é superior àquele promovido pelo processo biológico anaeróbio.

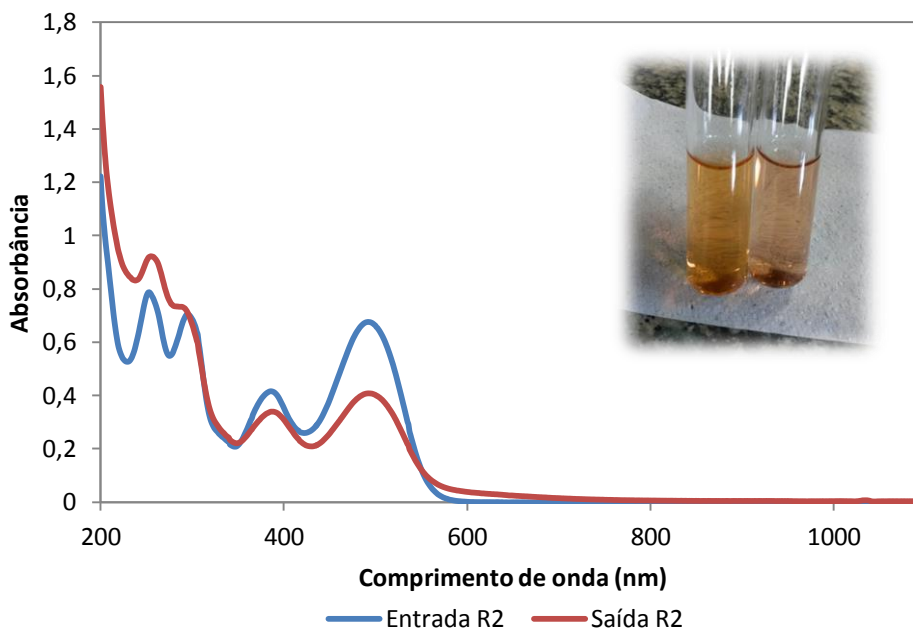


Figura 55 - Espectro de absorção do efluente antes e após o tratamento anaeróbico (regime 2, R2)

Como na literatura são encontrados percentuais de remoção de cor superiores aos obtidos ao longo do regime 2 no R2, em sistemas anaeróbios (Tabela 28), optou-se por reduzir a concentração de LR16 de 25 para 5 mg/L, de modo a avaliar a influência dessa variável na descoloração. Porém, a remoção média de cor se manteve em $31 \pm 8\%$.

Com isso, na tentativa de melhorar a eficiência do sistema, aumentou-se o TRH de 6 para 12 h, já que, de acordo com Van der Zee (2001), a redução de corantes azo por anaerobiose é um processo lento. Além disso, valores mais altos de TRH são empregados em tais sistemas destinados para a degradação anaeróbia de corantes, tal como descrito na literatura (Tabela 28).

Contudo, novamente o percentual de remoção de cor não sofreu alterações significativas (Tabela 27). A partir dessa limitação observada para o sistema, com relação à descoloração, iniciou-se uma análise das variáveis que poderiam estar afetando negativamente o processo.

Verificou-se que, no R2, a concentração de matéria orgânica na saída do reator era baixa (item 5.3.1) e, por ser um reator de mistura perfeita, a DQO no interior do sistema era, por consequência, baixa. Com isso, concluiu-se que esse baixo teor de

matéria orgânica poderia ser um fator limitante ao processo e, portanto, optou-se por aumentar a DQO afluente de 400 para 800 mg/L, no 5º regime.

Tabela 28 - Percentuais de remoção de cor encontrados na literatura, de acordo com o tipo de sistema biológico e TRH empregados.

Referência	Tipo de sistema	TRH	Percentual de remoção de cor obtido (%)
PARK <i>et al.</i>, 2010	3 MBBR's em série, sendo o primeiro e o segundo anaeróbios e o terceiro aeróbio.	44 h (total).	50%.
SPAGNI <i>et al.</i>, 2010	Biofiltro anaeróbio, seguido por tanque anóxico e MBR aeróbio.	4 a 1 d.	90%.
KOUPAIE <i>et al.</i>, 2011	Reator de batelada sequencial anaeróbio (An-SBR), seguido por um MB-SBBR aeróbio.	2,75 d.	Cerca de 98%.
KAPDAN e ALPARSLAN, 2005	Biorreator anaeróbio de leito fixo, seguido por um sistema de lodos ativados.	22 a 82 h (total).	60 a 90%.
KOCYIGIT e URURLU, 2015	SBR anaeróbio/aeróbio.	16 h (fase anaeróbia) e 4 h (fase aeróbia).	98%.

Esse aumento da DQO afluente resultou em acréscimo no teor de sólidos suspensos, como será abordado no item 5.3.4, e levou a um aumento gradativo da remoção de cor (Figura 54). Além disso, como a glicose age como doador de elétrons para a redução do corante azo, houve acréscimo na concentração de doadores de elétrons no meio, resultando em melhoria da descoloração. O mesmo comportamento foi observado por Kocyigit e Ururlu (2015) ao aumentar a DQO afluente de 500 para 1000 mg/L. Durante o regime 5, foi atingido um valor máximo de 78% de descoloração e o valor médio foi de $61 \pm 18\%$ (Tabela 27).

A remoção de cor no reator anaeróbio pode ter sido dificultada pela alta massa molar do LR16 e também pela presença de grupamentos sulfônicos na molécula. Esses fatores, aliados, podem ter impedido da passagem do corante pela membrana celular,

impossibilitando sua metabolização por via intracelular (PEARCE *et al.*, 2003, CHENGALROYEN e DABBS, 2013).

5.3.3.1) Teste cinético de remoção de cor

Com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre a cinética de degradação anaeróbia do LR16, realizaram-se testes em batelada, durante os quais foram monitorados a concentração do corante e também da DQO ao longo do tempo.

Um modelo cinético muito utilizado para expressar a variação da concentração de substrato e co-substrato ao longo do tempo é a equação de Monod (Equação (28)) (ONG *et al.*, 2012).

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{R_{max}S}{K_S+S} \quad (28)$$

Onde:

S = concentração do substrato;
 R_{max} = taxa máxima de remoção de substrato;
 K_S = constante de saturação.

Em concentrações baixas de substrato ($S \ll K_S$), a equação se reduz a uma reação de primeira ordem (Equação (29)) (IŞIK e SPONZA, 2005).

$$\frac{dS}{dt} = -k_1S = -\frac{R_{max}S}{K_S} \quad (29)$$

Por outro lado, em concentrações altas de substrato ($S \gg K_S$), a reação pode ser simplificada e se torna de ordem zero (Equação (30)) (IŞIK e SPONZA, 2005).

$$\frac{dS}{dt} = -k_0 = -R_{max} \quad (30)$$

A partir da integração das equações (29), (30) e (28), são obtidas as Equações (31), (32) e (33), respectivamente (ONG *et al.*, 2012).

$$S_t = S_0 - k_0t \quad (31)$$

$$S_t = S_0 e^{-k_1t} \quad (32)$$

$$\frac{1}{s_t} = \frac{1}{s_0} + k_2 t \quad (333)$$

Onde:

k_0 = constante de reação de ordem zero;

k_1 = constante de reação de primeira ordem;

k_2 = constante de reação de segunda ordem.

Com isso, foram feitos ajustes lineares de cada uma das equações acima ((31), (32) e (33)), a fim de obter as constante de reação e verificar se a remoção de cor e de DQO seguem cinética de primeira, segunda ou terceira ordem.

Os testes em batelada foram realizados por 6 h. Na Tabela 29 são exibidas as condições empregadas em cada um deles. Todos os testes foram realizados em pH inicial de 7,5.

Tabela 29 - DQO e concentração inicial de LR16 empregada nos testes cinéticos

Teste	1	2
Concentração inicial de LR16 (mg/L)	5,3	6
DQO inicial (mg/L)	400	200

A Tabela 30 exhibe as constantes de reação encontradas para cada caso, assim como os coeficientes de correlação linear (R^2) (vide Figuras A2 a A5, Apêndice I).

Tabela 30 - Taxas de remoção de DQO e do LR16 e coeficientes de correlação linear, para os três testes cinéticos realizados

Teste	Cinética	Remoção de DQO		Remoção do LR16	
		k	R^2	k	R^2
1	Ordem zero	25,7440 mg/L.h	0,9919	0,2057 mg/L.h	0,8965
	Primeira ordem	0,0838 h ⁻¹	0,9975	0,0441 h ⁻¹	0,9105
	Segunda ordem	0,0003 L/mg.h	0,9996	0,0095 L/mg.h	0,9237
2	Ordem zero	21,829 mg/L.h	0,9037	0,3627 mg/L.h	0,9017
	Primeira ordem	0,1340 h ⁻¹	0,9527	0,0795 h ⁻¹	0,9392
	Segunda ordem	0,0009 L/mg.h	0,9721	0,0177 L/mg.h	0,9643

Verifica-se que, para os testes 1 e 2, o modelo mais satisfatório para a remoção de DQO e de corante foi o de segunda ordem. Ong *et al.*, 2012, também observaram que a degradação do Preto Reativo 5 e do co-substrato seguiu uma cinética de 2ª ordem, para uma DQO inicial de 350 mg/L e concentrações de corante de 100 e 200 mg/L.

Observa-se que a redução da DQO de 400 para 200 mg/L levou ao aumento nas constantes de degradação do corante, de 0,0095 L/mg/h para 0,0177 L/mg.h, assim como melhoria no ajuste linear. Esse comportamento pode indicar que em concentrações mais altas de co-substrato, a degradação do LR16 sofre inibição. Nesse caso, os micro-organismos podem ter optado pela degradação do substrato mais facilmente biodegradável (SCHMIDELL *et al.*, 2001). Esse efeito pode ter sido intensificado devido ao emprego de baixas concentrações de LR16 (cerca de 5 mg/L). De acordo com Pearce *et al.*, 2003, a utilização de concentrações muito baixas de corante pode dificultar o reconhecimento do substrato pela enzima.

No entanto, durante a operação do R2, observou-se aumento na remoção de cor, com o aumento da DQO de 400 a 800 mg/L. Esse comportamento pode ter sido observado devido ao acréscimo no teor de sólidos no reator, que também influencia na descoloração, como será discutido na seção 5.3.4.

Yu *et al.*, 2001, levaram em consideração o termo de crescimento celular na taxa de reação e observaram que a mesma seguiu um modelo de primeira ordem em relação à concentração de células. Contudo, neste trabalho, esse efeito foi considerado negligenciável durante os testes em batelada, já que esses testes tiveram curta duração (6h). Durante a operação do reator em modo contínuo, entretanto, a concentração de células possui influência significativa no processo.

5.3.4) TEOR DE SÓLIDOS ADERIDOS E SUSPENSOS

Durante o tratamento biológico de efluentes, a avaliação do teor de sólidos aderidos e suspensos no reator é de extrema importância, já que influencia sobremaneira na degradação dos poluentes. Quando o efluente é constituído por substâncias tóxicas, o crescimento bacteriano pode ser afetado, visto que as toxinas podem reduzir a taxa de respiração dos micro-organismos e até levar a mudanças na composição da população microbiana (ZHANG *et al.*, 1995).

Zhang *et al.* (1995) observaram que a presença de corantes em reatores biológicos pode levar à queda na concentração de sólidos, em comparação à situação na qual os mesmos estão ausentes. Além disso, a presença dessas substâncias levou à redução na espessura do biofilme.

Com isso, nesse estudo, as concentrações de sólidos aderidos e suspensos nos reatores foram quantificadas para cada regime, a fim de avaliar a influência das condições operacionais nessas variáveis. Como cada reator possuía um número muito pequeno de suportes (73), essas análises foram feitas apenas uma vez por regime, para que a retirada de sólidos não influenciasse no processo, visto que a presença de compostos tóxicos nos efluentes sintéticos já poderia levar à redução da concentração de sólidos nos reatores (ZHANG *et al.*, 1995).

Na Figura 56 e na Figura 57, podem ser observados os teores de sólidos aderidos fixos, voláteis e totais, para cada regime do R1 e do R2, respectivamente.

Para o R1, verifica-se que a concentração de SAT decresceu do valor máximo de 2,40 g/L, obtido para o regime 1, até o mínimo de 1,29 g/L, no regime 6. Houve, também, um aumento na taxa de desprendimento do biofilme ao longo do tempo (Tabela 31). Esse comportamento pode ter ocorrido devido ao longo tempo de exposição a concentrações cada vez maiores dos produtos de ozonização do LR16. Koupaie *et al.* (2011) também observaram redução no teor de sólidos aderidos em um MBBR aeróbio, que tratava o efluente de um reator anaeróbio, após o aumento da concentração do corante Vermelho Ácido 18.

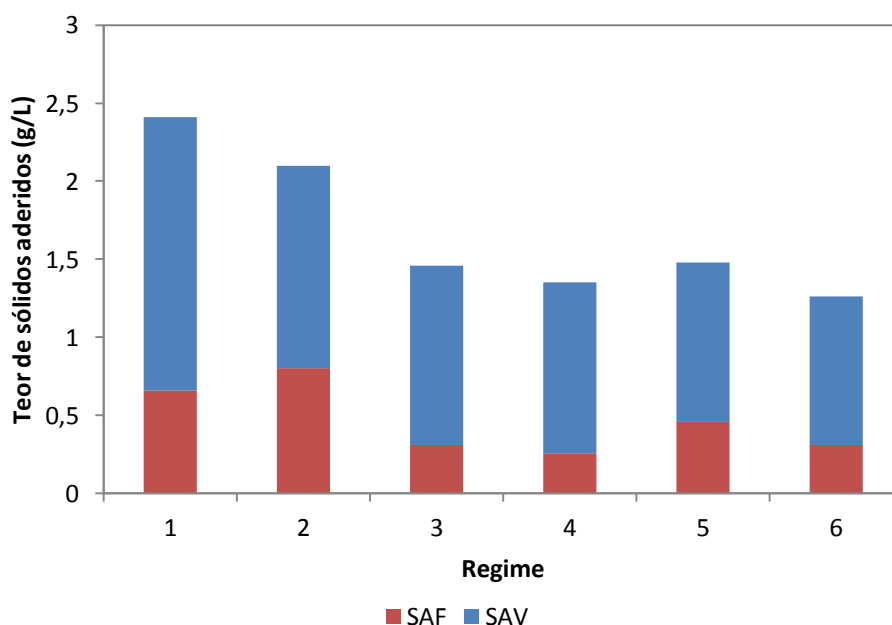


Figura 56 - Teores de sólidos aderidos, para cada regime do R1

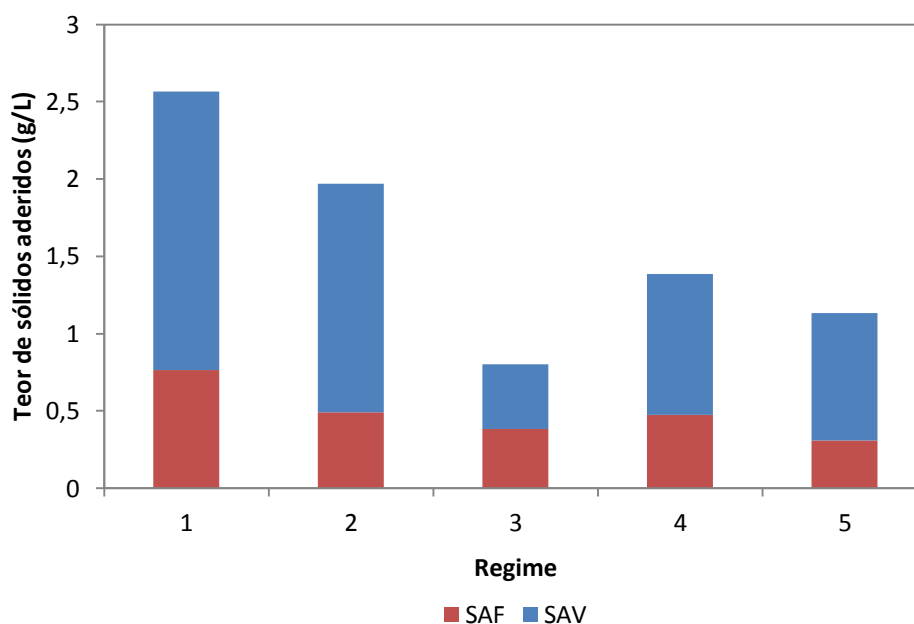


Figura 57 - Teores de sólidos aderidos, para cada regime do R2

Contudo, a maior variação na concentração de sólidos aderidos totais foi observada entre os regimes 1 e 3 e, a seguir, dos regimes 3 ao 6, houve uma estabilização, o que pode indicar a adaptação dos micro-organismos ao meio.

O mesmo comportamento foi observado para o R2. No entanto, nesse caso, a perda de biomassa entre os regimes 1 e 3 foi intensificada, o que se deve, provavelmente, à adaptação do sistema à nova condição de aeração (o reator passou a ser operado anaerobiamente a partir do regime 2).

A seguir, no regime 4, verificou-se um pequeno aumento na concentração de SAV, que pode ter ocorrido devido à aclimação dos micro-organismos, resultando em um maior crescimento microbiano e menor taxa de desprendimento do biofilme (Tabela 31). Além disso, para esse regime, dobrou-se o TRH, de 6 para 12 h. Com isso, esse maior valor de TRH pode ter levado ao aumento na concentração de SAV, em virtude da baixa frequência de troca volumétrica (PAN *et al.*, 2004). Quanto maior o TRH, mais tempo o efluente permanece dentro do reator. Isso faz com que os sólidos presentes no reator sejam retirados com menos frequência, o que pode favorecer o aumento da concentração de biomassa.

Tabela 31 - Valores da taxa específica de desprendimento do biofilme, para cada regime do R1 e do R2

Regime	Taxa específica de desprendimento do biofilme (d^{-1})	
	R1	R2
1	0,24	0,24
2	0,32	0,28
3	0,36	0,85
4	0,37	0,22
5	0,40	0,24
6	0,43	-

Analisando os resultados obtidos para as concentrações de sólidos suspensos do R1 (Figura 58), observa-se que houve aumento no valor de SST entre os regimes 1 e 2, ao mesmo tempo em que ocorreu queda no teor de SAT (Figura 56). Portanto, o aumento da concentração dos intermediários de ozonólise do LR16 levou ao acréscimo na taxa de desprendimento de células (Tabela 31).

Durante os regimes 3 e 4, por outro lado, a concentração de sólidos suspensos se manteve baixa no reator e, a seguir, atingiu seu valor máximo no regime 5, no qual foi empregada a maior concentração inicial de LR16 (500 mg/L). Nesse regime, a taxa específica de desprendimento do biofilme também foi alta e, como discutido no item 5.3.2, houve perturbação no processo de nitrificação, que levou ao aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no efluente do R1. Essa perturbação pode ter ocorrido devido ao desprendimento de bactérias heterotróficas do biofilme, arrastando consigo as nitrificantes.

Para o R2, o início da operação do sistema sob condições anaeróbias levou ao acréscimo no teor de sólidos suspensos totais no reator, provavelmente devido ao desprendimento de bactérias aeróbias estritas e proliferação de bactérias anaeróbias. Como pode ser visto na Tabela 31, a taxa específica de desprendimento do biofilme chegou a $0,85 d^{-1}$, no regime 3. Após essa fase de adaptação, a concentração de SST voltou a subir, no regime 4, o que pode ter ocorrido também devido ao maior tempo de retenção celular na fase suspensa, como discutido anteriormente, já que o TRH foi aumentado de 6 para 12 h nesse regime.

A maior concentração de células em suspensão foi obtida no regime 5 do R2. No início desse regime, a DQO afluente ao reator subiu de 400 para 800 mg/L, resultando, então, em grande proliferação de bactérias heterotróficas (Figura 60). Como abordado

no item 5.3.3, a máxima remoção de cor foi obtida para esse regime. Portanto, a alta concentração de sólidos em suspensão pode ter contribuído para a maior remoção do LR16 observada. Ong *et al.* (2005) também observaram aumento na descoloração do corante *Orange II*, ao aumentarem a carga orgânica de 2,66 para 5,32 gDQO/L.d. Os autores justificaram esse aumento devido ao aumento da população microbiana.

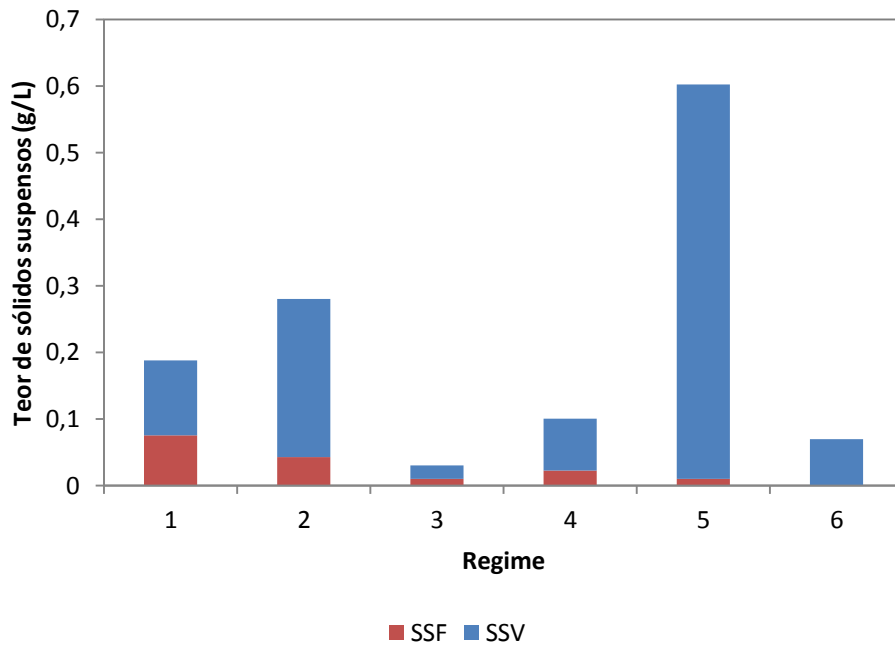


Figura 58 - Teores de sólidos suspensos, para cada regime do R1

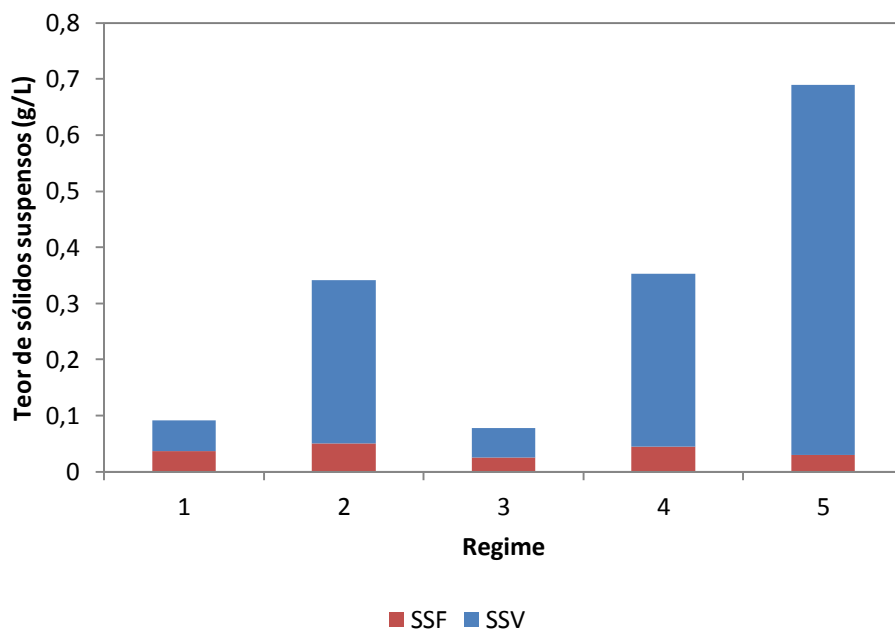


Figura 59 - Teores de sólidos suspensos, para cada regime do R2



Figura 60 - R2 em operação durante o regime 5

5.3.5) POLISSACARÍDEOS E PROTEÍNAS

Os biofilmes são agregados microbianos que se mantêm unidos e se aderem aos suportes pela ação de polímeros extracelulares, também conhecidos como exopolissacarídeos (EPS). Esses polímeros são constituídos principalmente por polissacarídeos (PS) e proteínas (PT) (TAY *et al.*, 2004), os quais podem atuar como uma barreira biológica, protegendo os micro-organismos de situações de estresse (LI *et al.*, 2015).

Em reatores do tipo MBBR, a quantificação dos teores de PS e PT é importante para fornecer informações adicionais sobre a biomassa aderida, já que, nesses sistemas, a completa remoção do biofilme aderido na parte interna dos suportes pode ser dificultada (BASSIN *et al.*, 2012). Com isso, as concentrações de polissacarídeos (PS) e proteínas (PT) no biofilme do R1 e também do R2 foram avaliadas e a razão PS/PT foi determinada para cada reator.

Como nesse estudo cada um dos reatores possuíam apenas 73 biomédias, essas análises foram realizadas apenas uma vez por regime, de modo a evitar que a retirada da biomassa aderida não prejudicasse o processo.

Na Figura 61, podem ser visualizados os resultados obtidos para o R1. A princípio, houve queda nos valores de PS até o regime 4, seguida por um aumento para os regimes 5 e 6. As concentrações de PT seguiram a mesma tendência. No entanto, a

queda sofrida inicialmente se estendeu apenas até o regime 3, a partir do qual houve aumento no teor de PT. Esse decréscimo observado para os primeiros regimes pode estar ligado à redução na concentração de sólidos aderidos (item 5.3.4).

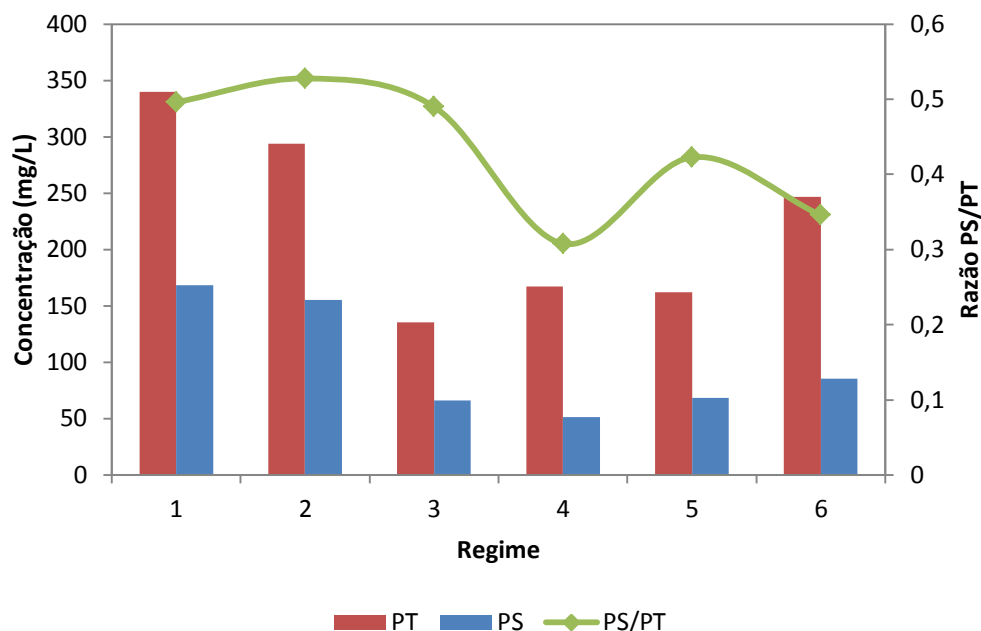


Figura 61 - Teores de polissacarídeos e de proteínas do R1

Nos biofilmes, as células se aderem aos suportes devido à ação de exopolissacarídeos (EPS) e, como resultado da maior produção de biomassa, a excreção de EPS sofre aumento (BASSIN *et al.*, 2012). Ao contrário, se ocorrer perda celular, a concentração de EPS também será reduzida. O teor de PT também possui relação direta com a concentração de biomassa (BASSIN *et al.*, 2012).

Para o regime 6, as maiores concentrações de PT e PS observadas podem ser justificadas pela retirada da DQO facilmente metabolizável (glicose) do afluente do reator. Com isso, apenas os produtos de ozonização, dotados de maior toxicidade, estavam presentes como fonte de carbono, forçando a metabolização desses compostos pelas bactérias heterotróficas.

Os EPS podem ser produzidos pelos micro-organismos como uma forma de proteção, quando submetidos a condições de estresse (LI *et al.*, 2015). Portanto, maior

excreção de PT e PS pode ter ocorrido diante da presença dos compostos de difícil degradação.

Nos regimes 1 a 3, a razão PS/PT no R1 se manteve em valores próximos a 0,5, sendo observada uma queda no regime 4, devido ao aumento do teor de PT e queda na concentração de PS. Para o 5º regime, essa razão sofreu um acréscimo, ocasionado pelo aumento do teor de PS, enquanto para o 6º regime, o valor voltou a cair, impulsionado pelo aumento de PT. No entanto, deve-se considerar que foram feitas poucas análises, nas quais foi utilizada apenas uma biomúdia.

O R2 apresentou comportamento similar ao do R1. Para os regimes 1 a 3, houve queda nos valores de PT e PS, ocasionada pela alteração da condição de operação (de aeróbia para anaeróbia), que levou à redução do teor de SAT (Figura 62). Para o 4º regime, o valor de PT subiu, seguindo a mesma tendência observada para a concentração de sólidos aderidos. O teor de PS, por outro lado, caiu ainda mais, devido ao aumento do TRH durante esse regime e consequente redução da carga orgânica, de 1,6 para $3,8 \cdot 10^{-2}$ gDQO/L.d, levando à redução na razão PS/PT.

Tay *et al.*, 2004, observaram aumento na razão PS/PT, conforme a carga orgânica foi alterada de 1 a 8 kgDQO/m³.d, evidenciando uma relação direta entre esses parâmetros nessas condições operacionais. Portanto, ao reduzir a carga orgânica no regime 4, as condições de operação do reator tornaram-se menos severas aos microrganismos e, conseqüentemente, a razão PS/PT foi também reduzida.

No regime 5, por outro lado, ocorreu aumento nos valores de PT e PS, devido ao aumento da DQO afluente. A maior remoção de cor obtida para essa condição também pode ter levado ao aumento desses teores. De acordo com Baêta *et al.* (2015), a degradação de corantes azo leva à formação de aminas aromáticas tóxicas, que podem aumentar a lise celular e também a produção de EPS. Aquino e Stuckey (2004) também observaram esse fenômeno e propuseram que os EPS são sintetizados para tornar a parede celular mais espessa, reduzindo a transferência de massa do composto tóxico para o interior da célula.

A razão PS/PT para esse reator se manteve próxima de 0,4 para todos os regimes, exceto para o 4º, quando a queda de PS e aumento de PT levou ao decréscimo desse valor para valores menores do que 0,2.

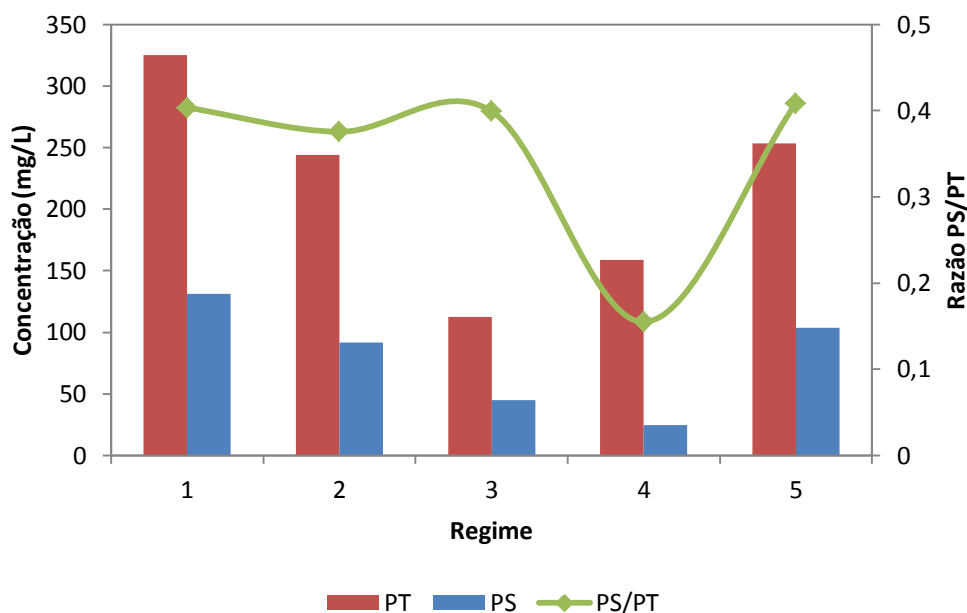


Figura 62 - Teores de polissacarídeos e de proteínas do R2

Os valores de PS/PT obtidos estão de acordo com outros estudos em que foram empregados sistemas do tipo MBBR (Tabela 32).

Tabela 32 - Razões PS/PT encontradas na literatura

Referência	PS/PT
BASSIN <i>et al.</i> , 2012	Cerca de 0,24-0,36
CAO, 2014	Cerca de 0,25 a 0,5
LIMA, 2015	Cerca de 0,3 a 0,6

É importante salientar que o teor de polissacarídeos pode variar bastante, de acordo com o método empregado (LIU *et al.*, 2004). Portanto, os valores exibidos na Tabela 32 foram retirados de estudos em que a mesma metodologia foi utilizada (DUBOIS *et al.*, 1956).

5.3.6) METABOLIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE OZONIZAÇÃO NO R1

O efluente do R1 foi analisado por HPLC/MS, a fim de verificar se os intermediários formados durante a ozonização do LR16 e enviados ao tratamento

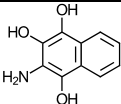
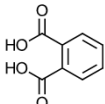

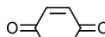
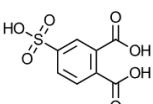
biológico foram metabolizados no processo. Essas análises foram realizadas para os regimes 3 e 5, nos quais a concentração inicial de corante foi igual a 100 e 500 mg/L, respectivamente.

Para o regime 3, observou-se que, dos 5 compostos identificados para 8 min de ozonização (condição de pré-tratamento), somente dois compostos ($C_{10}H_9NO_3$ e $C_8H_6O_4$) foram encontrados na saída do R1, indicando a completa metabolização das outras 3 moléculas pelo processo biológico (Tabela 33).

Nota-se que o sistema exibiu melhor capacidade de degradação dos compostos de menor massa molar ($C_6H_6O_2$ e $C_6H_4O_2$). Além dessas duas substâncias, o R1 também foi capaz de remover $C_8H_6O_7S$, que possui uma massa molar mais elevada. No entanto, nota-se que essa molécula é muito semelhante ao $C_8H_6O_4$, que se diferencia daquela apenas pela ausência de um grupamento $-SO_3$. Portanto, o $C_8H_6O_7S$ pode ter sofrido quebra na ligação C-S, se transformando em $C_8H_6O_4$.

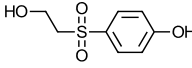
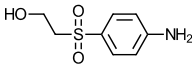
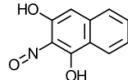
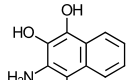
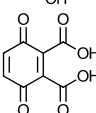

Telke *et al.*, 2009, estudaram a degradação do corante azo LR16 por bactérias isoladas do gênero *Bacillus*. Os autores consideraram a dessulfonação como segundo passo da reação.

Tabela 33 - Compostos identificados na entrada e na saída do R1, durante o regime 3

Entrada R1	Saída R1
	✓
	✓
	-
	-
	-

Já para o regime 5, dos 6 compostos identificados no afluente do R1, 3 foram obtidos também na saída do reator (Tabela 34). Observou-se que o $C_{10}H_9NO_3$, que não foi completamente degradado durante o regime 3, não foi encontrado no efluente do R1, para o regime 5.

Tabela 34 - Compostos identificados na entrada e na saída do R1, durante o regime 5

Entrada R1	Saída R1
	✓
	✓
	-
	-
	-
	✓

Os compostos que não foram biodegradados durante o tratamento biológico contribuem para o aumento da DQO efluente do R1, como foi visto no item 5.3.1. De acordo com Khare *et al.* (2007) dependendo da dose de ozônio aplicada, uma porção significativa dos produtos de ozonização pode ter caráter recalcitrante.

É importante ressaltar que o fato de alguns compostos não serem completamente metabolizados no reator não implica na afirmação de que tal molécula não sofreu degradação alguma. Ou seja, apesar de haver traços das substâncias $C_{10}H_9NO_3$, $C_8H_6O_4$ (Tabela 33), $C_8H_{10}O_4S$, $C_8H_{11}NO_3S$ e $C_6H_5NO_2$ (Tabela 34) no efluente do R1, uma parte desses compostos pode ter sido metabolizada. Só seria possível confirmar esse fato por quantificação da concentração de cada composto, antes e após o tratamento. No entanto, tais análises estavam fora do escopo principal desse estudo.

CONCLUSÕES

A ozonização se mostrou bastante eficiente para a remoção de cor de soluções contendo o corante Laranja Reativo 16 (LR16). Obteve-se mais de 97% de descoloração para um tempo de contato de até 5 min e para concentrações de LR16 de 25 a 100 mg/L. Como foram empregadas altas concentrações de ozônio na entrada do reator ($51,09 \pm 0,76$ mgO₃/L), a cinética de remoção de cor foi de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de corante.

Apesar dos altos percentuais de remoção de cor atingidos, a ozonização não foi eficiente na remoção de COT, chegando a um valor máximo de 44%, para 100 mg/L de LR16. O percentual de remoção de DQO, por outro lado, atingiu 81%, para a mesma concentração de corante. Esses resultados indicaram que, durante a ozonização ocorre, majoritariamente, oxidação parcial (produzindo substâncias de menor massa molar) e não mineralização do LR16. Esses resultados já eram esperados, uma vez que, para se atingir mineralização completa do corante, seria necessária uma dose de ozônio extremamente alta.

Observou-se a queda do pH ao longo da ozonização, indicando a provável formação de ácidos orgânicos, o que foi confirmado pelas análises de HPLC/MS. Foram identificados 21 intermediários formados no processo. Durante a ozonização, observou-se a formação de íons sulfato, nitrato e redução do NT.

O MBBR aeróbio (R1) se mostrou robusto para o tratamento do efluente sintético contendo os produtos de ozonização da solução de LR16. A remoção de matéria orgânica foi superior a 89 ± 1 % para os 4 primeiros regimes, nos quais a concentração inicial de corante foi de até 200 mg/L. O desempenho das bactérias heterotróficas só foi afetado para a concentração inicial de LR16 de 500 mg/L, provavelmente devido à formação de compostos pouco biodegradáveis. A supressão da glicose no afluente do R1 durante o regime 6 não levou ao aumento da remoção de matéria orgânica.

Para regimes 1 a 4 do R1 (concentrações iniciais de corante entre 25 e 200 mg/L), a remoção de nitrogênio amoniacal mínima foi de 95 ± 1 %. A nitrificação também só foi afetada durante o início do regime 5 (concentração inicial de corante de

500 mg/L), quando a remoção de amônio chegou ao mínimo de 63%. No entanto, as bactérias nitrificantes se adaptaram rapidamente e, após 14 dias, voltaram a apresentar elevada atividade.

As análises de HPLC/MS do efluente do R1 evidenciaram a completa metabolização de três ($C_6H_6O_2$, $C_6H_4O_2$ e $C_8H_6O_7S$), dos cinco compostos identificados no afluente do reator, durante o regime 3. Durante o regime 5, três ($C_{10}H_9NO_3$, $C_{10}H_7NO_3$ e $C_8H_4O_7$) dos seis compostos alimentados ao reator, não foram encontrados em seu efluente. Vale salientar que os compostos identificados na saída do R1 podem ter sido parcialmente metabolizados. Além disso, esses compostos contribuem para a DQO residual observada no efluente desse reator, principalmente durante os regimes 5 e 6.

Durante o tempo em que o R2 foi operado aerobiamente, não foi observada remoção significativa de cor. Por outro lado, em condições anaeróbias, o reator chegou a apresentar remoção máxima de cor equivalente a 78% para um TRH de 12 h e DQO afluente igual a 800 mg/L. Verificou-se que o aumento da concentração de DQO de 400 para 800 mg/L levou ao aumento no teor de sólidos suspensos no reator, o que pode ter resultado em maior eficiência de descoloração. Como a glicose pode agir como doador de elétrons para a quebra da ligação azo, o aumento de sua concentração no meio sintético também pode ter favorecido a remoção de cor.

Em suma, os resultados apontaram o sistema composto por ozonização e MBBR como bastante eficiente para a remoção do corante azo LR16, apresentando melhor desempenho para as concentrações de 25 a 200 mg/L. O processo biológico anaeróbio também levou à descoloração desse corante, porém, em percentuais inferiores àqueles observados para a ozonização. Além disso, a baixa concentração de LR16 empregada nesse reator (5 mg/L) e o alto TRH requerido (12 h), podem representar limitações à sua aplicação em escalas reais de operação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar os resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se:

- Estudar a variação da dose de ozônio durante a ozonização;
- Estudar o efeito da variação do pH na degradação do LR16;
- Analisar a toxicidade do efluente após a ozonização e verificar se ocorre redução da toxicidade depois do tratamento biológico;
- Identificar os intermediários de menor massa molar, por CG/MS;
- Empregar um pós-tratamento ao reator anaeróbio, para remoção da amina aromática possivelmente formada;
- Identificar a amina aromática, resultante da degradação anaeróbia do LR16 e monitorar sua formação;
- Aumentar a concentração do corante no reator anaeróbio;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, 2015. Disponível em: http://abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp. Acesso: 27 dez 2015.
- ABIT, 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/110345.pdf>. Acesso: 27 dez 2015.
- ABIT, 2014. Disponível em: www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/040958.pdf. Acesso: 20 fev 2015.
- ABRAFAS, 2014. Disponível em: www.abrafas.org.br/download/EST14.xlsx. Acesso em: 23 dez 2015.
- ABRAHART, E.N., 2014, "Dye", *Encyclopaedia Britannica*. Disponível em: <http://global.britannica.com/EBchecked/topic/174980/dye/277820/Decline-of-natural-dyes>. Acesso: 20 nov 2015.
- AHMAD, A.L., HARRIS, W.A., SYAFIIE, SENG, O.B., 2002, "Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology". *Jurnal Teknologi*, v. 36 (F) (Jun), pp. 31–44.
- AL-GHOUTI, M.A., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N., 2003, "The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth". *Journal of Environmental Management*, v. 69, pp. 229–238.
- ALLÉGRE, C., MOULIN, P., MAISSEU, M., CHARBIT, F., 2006, "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents". *Journal of Membrane Science*, v. 269, pp. 15–34.
- ALVAP, 2016. Disponível em: <http://www.alvap.com.br/site/index.php/2013-01-18-19-48-02>. Acesso: 12 jan 2016.
- ALVARES, A.B.C., DIAPER C., PARSONS S.A., 2001a, "Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review", *Environmental Technology*, v. 22, n.4, pp. 409-427.
- ALVARES, A. B. C., DIAPER, C., PARSONS S. A., 2001b, "Partial oxidation of hydrolysed and unhydrolysed textile azo dyes by ozone and the effect on biodegradability". *Process Safety and Environmental Protection*, v. 79, Part B, (Mar).
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., 1999, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, v. 53, pp. 51–59.
- ANJANEYA, O., SHRISHAILNATH, S.S., GURUPRASAD, K., NAYAK, A.S., MASHETTY, S.B., KAREGOUDAR, T.B., 2013, "Decolourization of Amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor". *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 79, pp. 64-72.

APHA – American Public Health Association, 2005, *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21^a ed., Washington D.C., USA .

AQUINO, S.F., STUCKEY, D.C., 2004, “Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds”, *Water Research*, v. 38, pp. 255–266.

AZIZI, A., MOGHADDAM, M.R.A., MAKNOONA, R., KOWSARI, E., 2015, “Innovative combined technique for high concentration of azo dye AR18 wastewater treatment using modified SBR and enhanced Fenton process as post treatment”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 95, pp. 255–264.

BAE, W., WON, H., HWANG, B., DE TOLEDO, R.A., CHUNG, J., KWON, K., SHIM, H., 2015, “Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 287, pp. 421–428.

BAËTA, B.E.L., LIMA, D.R.S., SILVA, S.Q., AQUINO, S.F., 2015, “Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye”, *Chemical Engineering Journal*, v. 259, pp. 936–944.

BANERJEE, S. CHATTOPADHYAYA, M.C., 2013, “Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product”, *Arabian Journal of Chemistry*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>. Acesso: 14 jan 2016, 13:46.

BARSING, P., TIWARI, A., JOSHI, T., GARG, S., 2011, “Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines”. *Bioresource Technology*, v.102, pp. 765–771.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., 2008, *Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes*. In: DEZOTTI M., Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: E-papers.

BASSIN, J.P., KLEEREBEZEM, R., ROSADO, A.S., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., DEZOTTI, M., 2012, “Effect of Different Operational Conditions on Biofilm Development, Nitrification, and Nitrifying Microbial Population in Moving-Bed Biofilm Reactors”, *Environmental Science & Technology*, v. 46, pp. 1546–1555.

BASTURK, E., KARATAS, M., 2015, “Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 299, n. 15, Fev., pp. 67–72.

BELTRAME, L.T.C. *Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento*. Dissertação de M.Sc. Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2000.

BEYENE, H. D., 2014, “The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology, a Review” *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, v. 2, n. 6, pp. 347–353.

BRADFORD, M. M., 1976, "A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding" *Analytical Biochemistry*, v. 72, pp. 248-254.

CALDERÓN, K., MARTÍN-PASCUAL, J., POYATOS, J.M., RODELAS, B., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., 2012, "Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions". *Bioresource Technology*, v. 121, pp. 119–126.

CALVETE, T., LIMA, E. C., CARDOSO, N. F., VAGHETTI, J.C.P., DIAS, S.L.P., PAVAN, F. A., 2010, "Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies", *Journal of Environmental Management*, v. 91, pp. 1695-1706.

CAO, S.M. de S., 2014, *Remoção Biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CERVANTES, F.J. *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution*. IWA Publishing, London, UK, 2009.

CHAN, Y.J., CHONG, M.F., LAW, C.L., HASSELL, D.G., 2009, "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater", *Chemical Engineering Journal*, v. 155, pp. 1–18.

CHEN, T.Y., KAO, C.M., HONG, A., LIN, C.E., LIANG, S.H., 2009, "Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19", *Desalination*, v. 249, pp. 1238–1242.

CHENGALROYEN, M.D., DABBS, E.R., 2013, "The microbial degradation of azo dyes: minireview", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 29, pp. 389–399.

COLINDRES, P., YEE-MADEIRA, H., REGUERA, E., 2010, "Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes", *Desalination*, v. 258, pp. 154–158.

DONG, B., CHEN, H., YANG, Y., HE, Q., DAI, X., 2014, "Treatment of printing and dyeing wastewater using MBBR followed by membrane separation process", *Desalination and Water Treatment*, v. 52, pp. 4562–4567.

DOS SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J., VAN LIER, J.B., 2007, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresource Technology*, v. 98, pp. 2369–2385.

DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F., 1956, "Colorimetric Methods for Determination of Sugars and Substances", *Analytical Chemistry*, v.28, n.3, PP. 350-356.

DVOŘÁK, L., LEDERER, T., JIRKŮ, V., MASÁK, J., NOVÁK, L., 2014, "Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor", *Process Biochemistry*, v. 49, pp. 102–109.

- EJDER-KORUCU, M., GÜRSES, A., DOGAR, Ç., SHARMA, S.K., AÇIKYILDIZ, M. “Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications”. *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. Chapter 1, USA. Scrivener Publishing LLC, 2015.
- ELMORSI, T.M., RIYAD, Y.M., MOHAMED, Z.H., EL BARY, H.M.H.A., 2010, “Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1–3, (Fev.), pp. 352–358.
- ELOVITZ, M.S., VON GUNTEN, U., KAISER, H.P., 2000, “Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties”, *Ozone: Science & Engineering*, v. 22, n.2, pp. 123-150.
- EREMEKTAR, G., SELCUK, H., MERIC, S., 2007, “Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation”, *Desalination*, v. 211, pp. 314–320.
- FANTINI, L. (2011). Disponível em: <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/21678/Gerador%20de%20oz%C3%83%C2%B4nio.pdf?sequence=1> . Acesso: 28 dez 2015.
- FERSI, C., GZARA, L., DHAHBI, M., 2005, “Treatment of textile effluents by membrane Technologies”, *Desalination*, v. 185, pp. 399–409.
- FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G., 2004, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review”, *Environment International*, v. 30, pp. 953–971.
- GAO, B.Y., YUE, Q.Y., WANG, Y., ZHOU, W.Z., 2007, “Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride”, *Journal of Environmental Management*, v. 82, pp. 167–172.
- GHALY, A.E., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M., RAMAKRISHNAN, V.V., 2014, “Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review”, *Journal of Chemical Engineering Process Technologies*, v. 5, n. 1.
- GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., 2004, “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”, *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 501–551.
- GOODE, C., 2010, *Understanding Biosolids Dynamics in a Moving Bed Biofilm Reactor*. Tese de Ph.D., Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canadá.
- GOKÇEN, F., OZBELGE, T. A., 2005, “Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling”, *Chemical Engineering Journal*, v. 114, pp. 99–104.
- GUARANTINI, C.C.I. E ZANONI, M.V.B., 2000, “Corantes Têxteis”, *Química Nova*, v. 23, n. 1, pp. 71-78.

HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, e-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HE, B.Y., BISHOP, P.L., 1994, "Effect of acid orange 7 on nitrification process", *Journal of Environmental Engineering*, v. 120, pp. 108-121.

HOIGNÉ, J. "The Chemistry of Ozone in Water". In: S. Stucki, Editor, *Process Technologies for Water Treatment*, New York, NY: Plenum Publishing Corporation, 1988.

HOIGNÉ, J., BADER, H., 1983, "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I", *Water Research*, v. 17, pp.173-183.

IMRAN , M., CROWLEY, D.E., KHALID, A., HUSSAIN, S., MUMTAZ, M.W., ARSHAD, M., 2015, "Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 14, pp.73–92.

IŞIK, M., SPONZA, D.T., 2005, "A batch study for assessing the inhibition effect of Direct Yellow 12 in a mixed methanogenic culture", *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 1053–1062.

IŞIK, M., SPONZA, D.T., 2008, "Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater", *Separation and Purification Technology*, v. 60, pp. 64–72.

JADHAV, S.U., JADHAV, M.U., KAGALKAR, A.N., GOVINDWAR, S.P., 2008, "Decolorization of Brilliant Blue G dye mediated by degradation of the microbial consortium of *Galactomyces geotrichum* and *Bacillus* sp.", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 39, pp. 563–570.

JIANG, J.Q., 2015, "The role of coagulation in water treatment", *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 8, pp. 36–44.

KABRA, A.N., KHANDARE, R.V., GOVINDWAR, S.P., 2013, "Development of a bioreactor for remediation of textile effluents and dye mixture: A plant-bacterial synergistic strategy", *Water Research*, v. 47, 1035-1048.

KALME, S., GHODAKE, G., GOVINDWAR, S., 2007, "Red HE7B degradation using desulfonation by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 60, pp. 327–333.

KAPDAN, I.K., ALPARSLAN, S., 2005, "Application of anaerobic–aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal", *Enzyme and Microbial Technology*, v. 36, pp. 273–279.

KAPDAN, I.K., OZTEKIN, R., 2003, "Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition", *Enzyme and Microbial Technology*, v. 33, pp. 231–235.

KARKMAZ, M., PUZENAT, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.M., 2004, "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, pp. 183–194.

KARTHIK, V., SARAVANAN, K., BHARATHI, P., DHARANYA, V., MEIARAJ, C., 2014, "An overview of treatments for the removal of textile dyes", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, v. 7, n. 4, pp. 301-307.

KHADHRAOUI, M., TRABELSI, H., KSIBI, M., BOUGUERRA, S., ELLEUCH, B., 2009, "Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse", *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, pp. 974-981.

KHAN, R., BHAWANA, P., FULEKAR, M.H., 2013, "Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 12, pp. 75-97.

KHARE, U.K., BOSE, P., VANKAR, P.S., 2007, "Impact of ozonation on subsequent treatment of azo dye solutions", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82, pp. 1012-1022.

KHARUB, M., 2012, "Use of various technologies, methods and adsorbents for the removal of dye", *Journal of Environmental Research And Development*, v. 6, n. 3A, pp. 879-883.

KOCYIGIT, H., UGURLU, A., 2015, "Biological decolorization of reactive azo dye by anaerobic/aerobic-sequencing batch reactor system", *Global NEST Journal*, v. 17, n. 1, pp. 210-219.

KOGELSCHATZ, U., "Advanced Ozone Generation", In: S. Stucki, Editor, *Process Technologies for Water Treatment*, New York, NY: Plenum Publishing Corporation, 1988.

KOUPAIE, E.H., MOGHADDAM M.R.A., HASHEMI, S.H., 2011, "Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines", *Journal of Hazardous Materials*, v. 195, pp. 147- 154.

KOUPAIE, E.H., MOGHADDAM M.R.A., HASHEMI, S.H., 2013, "Evaluation of integrated anaerobic/aerobic fixed-bed sequencing batch biofilm reactor for decolorization and biodegradation of azo dye Acid Red 18: Comparison of using two types of packing media", *Bioresource Technology*, v. 127, pp. 415-421.

KOYUNLUOGLU, S., ARSLAN-ALATON, I., EREMEKTAR, G., GERMIRLI-BABUNA, F., 2006, "Pre-Ozonation of Commercial Textile Tannins: Effects on Biodegradability and Toxicity", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 41, n. 9, pp. 1873-1886.

LANGLAIS, B., RECKHOW, D. A., & BRINK, D. R. "Ozone in water treatment: Application and engineering". Boca Raton: Lewis Publishers, Florida, USA, 1991.

LEÃO, M.M.D., CARNEIRO, E.V., SCHWABE, W.K., RIBEIRO, E.D.L., TORQUETTI, Z.S.C., SOARES, A.F.S., NETO, M.L.F. *Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas – Projeto Minas Ambiente*. Segrac Editora e Gráfica Limitada, Belo Horizonte, Brasil, 2002.

LENNTech. Disponível em: <http://www.lenntech.com/library/ozone/history/ozone-history.htm>. Acesso: 14 jan 2016.

LEYVA-DÍAZ, J.C., CALDERÓN, K., RODRÍGUEZ, F.A., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., HONTORIA, E., POYATOS, J.M., 2013a, “Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal”. *Biochemical Engineering Journal*, v. 77, pp. 28–40.

LEYVA-DÍAZ, J.C., MARTÍN-PASCUAL, J., GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., HONTORIA, E., POYATOS, J.M., 2013b, “Effects of scale-up on a hybrid moving bed biofilm reactor – membrane bioreactor for treating urban wastewater”. *Chemical Engineering Science*, v. 104, pp. 808–816.

LI, C., ZHANG, Z., LI, Y., CAO, J., 2015, “Study on dyeing wastewater treatment at high temperature by MBBR and the thermotolerant mechanism based on its microbial analysis”, *Process Biochemistry*, v. 50, pp. 1934–1941.

LI, H., LI, Y., XIANG, L., HUANG, Q., QIU, J., ZHANG, H., SIVAIAH, M.V., BARON, F., BARRAULT, J., PETIT, S., VALANGE, S., 2015, “Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 287, pp. 32–41.

LI, S., CHENG, W., WANG, M., CHEN, C., 2011, “The flow patterns of bubble plume in an mbbf”. *Journal of Hydrodynamics*, v. 23, n. 4, pp. 510-515.

LIMA, P.S., 2015, *Avaliação do efeito da carga orgânica na operação de um sistema mbbf de dois estágios visando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIN, S.H., LIN, C.M., 1993, “Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation”, *Water Research*, v. 27, n. 12, pp. 1743-1748.

LIN, Y.H., 2008, “Kinetics of nitrogen and carbon removal in a moving-fixed bed biofilm reactor”, *Applied Mathematical Modelling*, v.32, pp. 2360-2377.

LIU, M., LÜ, Z., CHEN, Z., YU, S., GAO, C., 2011, “Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse”, *Desalination*, v. 281, pp. 372–378.

LIU, Y.Q., LIU, Y., TAY, J.H., 2004, “The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 65, pp. 143–148.

LOTITO, A.M, FRATINO, U., BERGNA, G., DI IACONI, C., 2012, “Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, v. 195–196, pp. 261–269.

LUCAS, M.S., PERES, J.A., 2006, “Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation”, *Dyes and Pigments*, v. 71, n. 3, pp. 236–244.

MACIEL, R., SANT'ANNA JR., G.L., DEZOTTI, M., 2004, "Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions", *Chemosphere*, v. 57, pp. 711–719.

MALIK, A., RAHMAN, M., ANSARI, M.I., MASOOD, F., GROHMANN, E., "Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Strategies for Sustainability". In: Springer Science+Business Media B.V, *Environmental Protection Strategies: An Overview*, Chapter 1, 2012.

MALIK, P.K., 2004, "Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1–3, (Set), pp. 81–88.

MALIK, M.A., GHAFAR, A., MALIK, S.A., 2001, "Water purification by electrical discharges", *Plasma Sources Science and Technology*, v.10, pp. 82–91.

MANNINA, G., DI TRAPANI, D., VIVIANI, G., ØDEGAARD, H., 2011, "Modelling and dynamic simulation of hybrid moving bed biofilm reactors: Model concepts and application to a pilot plant". *Biochemical Engineering Journal*, v. 56, pp. 23– 36.

MANU, B., CHAUDHARI, S., 2002, "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, v. 82, pp. 225-231.

MARANHÃO, F., LOH, K., JOHN, V.M., 2008, "O uso da fotocatalise em materiais autolimpantes", *Techné*, Edição 141. Disponível em: <http://techne.pini.com.br/engenharia-civil/141/artigo287605-1.aspx>. Acesso: 01 dez 2015.

MENDA, M., 2011, "Corantes e pigmentos". Disponível em: http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos. Acesso em: 16 ago 2014.

MOHAN, S.V., REDDY, C.N., KUMAR, A.N., MODESTRA, J.A., 2013, "Relative performance of biofilm configuration over suspended growth operation on azo dye based wastewater treatment in periodic discontinuous batch mode operation", *Bioresource Technology*, v. 147, pp. 424-433.

NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L., AQUINO, F.J.T., PILÓ-VELOSO, D., 1998, "Ozonólise das ligninas organossolve e kraft eucalipto. Parte II: cinética nos meios ácido e básico", *Química Nova*, v. 21, n. 5, 578-583.

NICDHUINNSHLEIBHE, S. "A brief history of dyestuffs & dyeing". Disponível em: <http://kws.atlantia.sca.org/dyeing.html>. Acesso em 20 nov 2015.

ODEGAARD, H., 2005. "Innovations in wastewater treatment - the moving bed biofilm process". Disponível em: http://www.limpiemoselagua.com.mx/archivos/Presentaciones%20y%20catalogos/35_I_NNOVATIONS%20IN%20WASTEWATER%20TREATMENT%20-%20THE%20MOVING%20BED%20BIOFILM%20PROCESS.pdf. Acesso em 30 de julho de 2014.

- O'NEILL, C. , HAWKES, F. R., HAWKES, D. L., ESTEVES, S., WILCOX, S. J., 2000, "Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye", *Water Research*, v. 34, n. 8, pp. 2355-2361.
- O'NEILL, C. , HAWKES, F. R., HAWKES, D. L., LOURENÇO, N.D., PINHEIRO, H.M., DELÉE, W., 1999, "Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, p. 1009±1018.
- ONG, S., UCHIYAMA, K., INADAMA, D., ISHIDA, Y., YAMAGIWA, K., 2010, "Treatment of azo dye Acid Orange 7 containing wastewater using up-flow constructed wetland with and without supplementary aeration", *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 9049–9057.
- ONG, S.A, HO, L.N., WONG, Y.S., RAMAN, K., 2012, "Performance and Kinetic Study on Bioremediation of Diazo Dye (Reactive Black 5) in Wastewater Using Spent GAC–Biofilm Sequencing Batch Reactor". *Water Air Soil Pollution*, v. 223, pp. 1615–1623.
- PAN, S., TAY, J.-H., HE, Y.-X. E TAY, S.T.-L., 2004, "The effect of hydraulic retention time on the stability of aerobically grown microbial granules", *Letters in Applied Microbiology*, v. 38, pp. 158–163.
- PANDEY, A., SINGH, P., IYENGAR, L., 2007, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, pp. 73–84.
- PARK, H.O. OH, S., BADE, R., SHIN, W.S., 2010, "Application of A2O moving-bed biofilm reactors for textile dyeing wastewater treatment", *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 27, n. 3, pp. 893-899.
- PARK, J., KIM, P.K., PARK, S., DANIELS, H.V., 2015, "Effects of two different ozone doses on total residual oxidants, nitrogen compounds and nitrification rate in seawater recirculating systems for black seabream *Acanthopagrus schlegelii* (Bleeker)", *Aquacultural Engineering*, v. 67, (Jul), pp. 1–7.
- PATEL, H., VASHI, R.T., 2010, "Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation", *E-Journal of Chemistry*, v. 7, n. 4, pp. 1468–1476.
- PEARCEA, C.I., LLOYDB, J.R., GUTHRIE, J.T., 2003, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", *Dyes and Pigments*, v. 58, pp. 179–196.
- PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., 2006, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, pp. 1-84.
- POL, R., GUERRERO, M., GARCÍA-LECINA, E., ALTUBE, A., ROSSINYOL, E., GARRONI, S., BARÓ, M.D., PONS, J., SORT, J., PELLICER, E., 2016, "Ni-, Pt- and (Ni/Pt)-doped TiO₂ nanophotocatalysts: A smart approach for sustainable degradation of Rhodamine B dye", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, (Fev), pp. 270–278.

POPLI, S., PATEL, U.D., 2015, “Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review”, *International Journal of Environmental Science Technology*, v. 12, pp. 405–420.

QI, L., WANG, X., XU, Q., 2011, “Coupling of biological methods with membrane filtration using ozone as pre-treatment for water reuse”, *Desalination*, v. 270, pp. 264–268

RICE, R. G., 1996, “Applications of ozone for industrial wastewater treatment — A review”, *Ozone: Science & Engineering. The Journal of the International Ozone Association*, v. 18, n. 6, pp. 477-515.

RICE R.G., ROBSON C.M., MILLER G.W., HILL A.G., 1981, “Uses of ozone in drinking water treatment”, *Journal of the American Water Works Association*, v. 73, pp. 44–57.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001, “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresource Technology*, v. 77, pp. 247-255.

SANNA, V., PALA, N., ALZARI, V., NUVOLI, D., CARCELLI, M., 2016, “ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation”, *Materials Letters*, v.162, (Jan), pp. 257–260.

SANTANA, M.H.P., DA SILVA, L.M., FREITAS, A.C., BOODTS, J.F.C., FERNANDES, K.C., DE FARIA, L.A., 2009, “Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, pp. 10–17.

SARATALE, R.G., SARATALE, G.D., CHANG, J.S., GOVINDWAR, S.P., 2011, “Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, pp. 138-157.

SHARMA, S., BUDDHDEV, J., PATEL, M., RUPARELIA, J.P., 2013, “Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone”, *Procedia Engineering*, v. 51, pp. 451 – 455.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.
“Biotecnologia Industrial”, v. 2, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil, 2001.

SHIN, D.H. , SHIN, W.S., KIM, Y.-H. , HAN, M.H. CHOI, S.J., 2006, “Application of a combined process of moving-bed biofilm reactor (MBBR) and chemical coagulation for dyeing wastewater treatment”, *Water Science & Technology*, v. 54, n. 9, pp 181–189.

SIGMA-ALDRICH, 2015. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306509?lang=pt®ion=BR>
Acesso: 21 dez 2015.

SILVA, A.C., PIC, J.S., SANT’ANNA JR., G.L., DEZOTTI, M., 2009, “Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, pp. 965–971.

- SOLÍS, M., SOLÍS, A., PEREZ, H.I., MANJARREZ, N., FLORES, M., 2012, "Microbial decolouration of azo dyes: A review", *Process Biochemistry*, v. 47, pp. 1723–1748.
- SOUZA, S.M.A.G.U., BONILLA, K.A.S., DE SOUZA, A.A.U., 2010, "Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment", *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, pp. 35–42.
- SPADARO, J. T., ISABELLE L., RENGANATHAN, V., 1994, "Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzene Generation", *Environmental Science and Technology*, v. 28, pp. 1389-1393.
- SPAGNI, A., GRILLI, S., CASU, S., MATTIOLI, D., 2010, "Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 64, pp. 676-681.
- SPONZA, D.T., ISIK, M., 2005, "Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment", *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 2735-2744.
- STAEHELIN, J., HOIGNE, J., 1985, "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environmental Science Technology*, v. 19, pp. 1206-1213.
- TAKAHASHI, N., KUMAGAI, T., SHIMIZU, M., SUZUKI, T., OHTSUKI, T., 2007, "Removal of Dissolved Organic Carbon and Color from Dyeing Wastewater by Pre-Ozonation and Subsequent Biological Treatment Using Test-Scale Plant", *Ozone: Science & Engineering*, v. 29, n. 2, pp. 139-145.
- TAN, L., NING, S., XIA, H., SUN, J., 2013, "Aerobic decolorization and mineralization of azo dyes by a microbial community in the absence of an external carbon source", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, pp. 210-216.
- TAN, N.C.G., VAN LEEUWEN, A., VAN VOORTHUIZEN, E., SLENDERS, P., RENAFETA-BOLDU, F.X., TEMMINK, H., LETTINGA, G., FIELD, J.A., 2005, "Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines", *Biodegradation*, v. 16, pp. 527-537.
- TANG, J., LI, D., FENG, Z., LONG, C., 2015, "HgI₂: A novel photocatalyst with high performance in degradation of rhodamine B dyes under visible-light irradiation", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 653, (Dec), pp. 310–314.
- TAY, J.H., PAN, S., HE, Y., TAY, S.T.L., 2004, "Effect of Organic Loading Rate on Aerobic Granulation. II: Characteristics of Aerobic Granules", *Journal of Environmental Engineering*, v. 130, pp. 1102-1109.
- TELKE, A.A., KALYANI, D.C., DAWKAR, V.V., GOVINDWAR, S.P., 2009, "Influence of organic and inorganic compounds on oxidoreductive decolorization of sulfonated azo dye C.I. Reactive Orange 16", *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, pp. 298–309.

TEXBRASIL, 2013. Disponível em: <http://www.texbrasil.com.br/Texbrasil/SobreSetor.aspx?tipo=15&pag=1&nav=0&tela=SobreSetor>. Acesso: 20 fev 2015.

TIJANI, J.O., FATOBA, O.O., MADZIVIRE, G., PETRIK, L.F., 2014, “A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water”, *Water, Air, Soil & Pollution*, v. 225, pp. 2102.

TIZAOUI, C., GRIMA, N., 2011, “Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, pp. 463– 473.

TURHAN, K., OZTURKCAN, S. A., 2013, “Decolorization and Degradation of Reactive Dye in Aqueous Solution by Ozonation in a Semi-batch Bubble Column Reactor”, *Water, Air & Soil Pollution*, v. 224, pp.1353.

UMAR, M., AZIZ, H.A. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. Em: "Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment", InTech, 2013. Disponível em: <http://library.umac.mo/ebooks/b28046055.pdf>. Acesso: 14 jan 2016.

UN COMTRADE, 2013. Disponível em: <http://comtrade.un.org/pb/FileFetch.aspx?docID=5462>. Acesso: 27 dez 2015.

UN COMTRADE, 2015. Disponível em: <http://comtrade.un.org/pb/FileFetch.aspx?docID=5906&type=commodity%20pages>. Acesso: 27 dez 2015.

UNESP, 2014. <http://wwwp.fc.unesp.br/~lavarda/procie/dez14/angelina/>

VAN DER ZEE, 2001, *Anaerobic azo dye reduction*. Tese de D.Sc. Universidade de Wageningen, Holanda.

VAN DER ZEE, F. P., VILLAVARDE, S., 2005, “Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies”, *Water Research*, v. 39, pp. 1425–1440.

VIJAYARAGHAVAN, J., BASHA, S.J.S, JEGAN, J., 2013, “A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye”, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, v. 7, n.1, pp. 30-47.

VISHNIAC, W.; SANTER, M., 1957, “The Thiobacilli”, *Bacteriological Reviews*, v. 21, pp. 195–213.

WANG, C., YEDILER, A., LIENERT, D., WANG, Z., KETTRUP, A., 2002, “Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*”, *Chemosphere*, v. 46, pp. 339-344.

WANG, C., YEDILER, A., LIENERT, D., WANG, Z., KETTRUP, A., 2003, “Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products”, *Chemosphere*, v. 52, pp. 1225–1232.

WU, J., WANG, T., 2001, “Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor”. *Water Research*, v. 35, n. 4, pp. 1093-1099.

XAVIER, J. B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J. S., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., 2003, “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes, Biomatemática – Modelação da estrutura de biofilmes”, *Boletim de biotecnologia*, n. 76, pp. 2-13.

YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S., ANG, H.M., 2014, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, (Jul), pp. 172–184.

YU, J., WANG, X., YUE, P.L., 2001, “Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by pseudomonas strains”, *Water Research*, v. 35, n. 15, pp. 3579–3586.

ZAHARIA C., SUTEU D., 2012, “Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview”, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), ISBN: 978-953-307-917-2, InTech. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-organic-dyes-characteristics-polluting-effects-and-separation-elimination-procedures-from-in>. Acesso: 14 jan. 2016, 13:37.

ZHANG, R., YUAN, D.X., LIU, B.M., 2015, “Kinetics and products of ozonation of C.I. Reactive Red 195 in a semi-batch reactor”, *Chinese Chemical Letters*, v. 28, pp. 93-99.

ZHANG, T.C, FU, Y.C., BISHOP, P.L., KUPFERL, M., FITZGERALD, S., JIANG, H.H., HARMER, C., 1995, “Transport and biodegradation of toxic organics in biofilms”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, pp. 267-285.

ZHANG, X.B., DONG, W.Y., YANG, W., 2013, “Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process”, *Chemical Engineering Journal*, v. 233, (Nov), pp. 14–23.

ZHAO, M., SUN, P.F., DU, L.N., WANG, G., JIA, X.M., ZHAO, Y.H., 2014, “Biodegradation of methyl red by *Bacillus* sp. strain UN2: decolorization capacity, metabolites characterization, and enzyme analysis”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, pp. 6136–6145.

APÊNDICE I

AI.1) CURVAS CINÉTICAS DE DESCOLORAÇÃO DO LR16 POR OZÔNIO

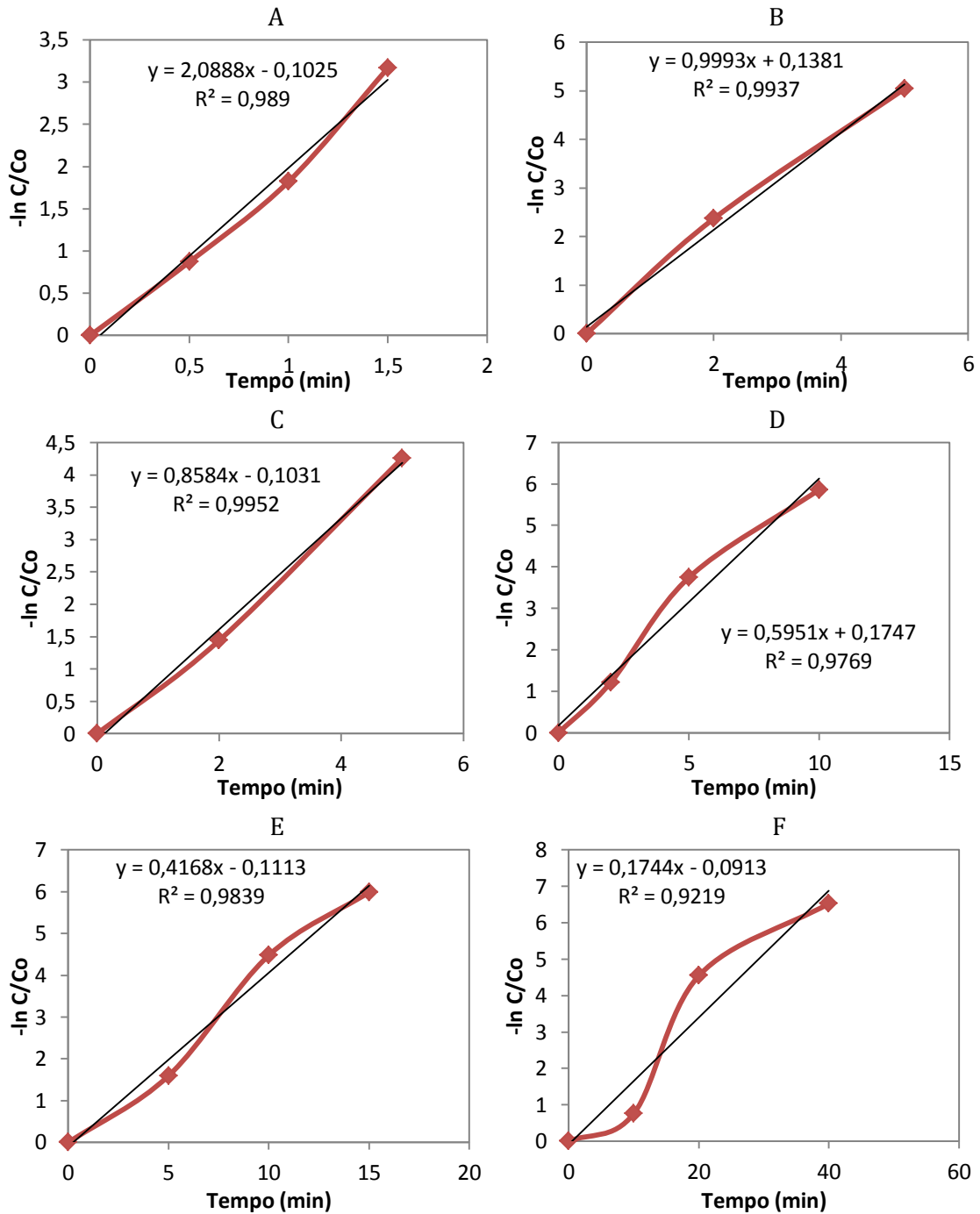


Figura A1 – Curvas cinéticas de descoloração do corante Laranja Reativo 16 (LR16) por ozônio, para as concentrações de: 25 (A), 50 (B), 75 (C), 100 (D), 200 (E) e 500 mg/L (F)

AI.2) COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR HPLC/MS

AI.2.1) CONCENTRAÇÃO INICIAL DE LR16 IGUAL A 100 MG/L

Quadro A1 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 0 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{20}H_{19}N_3O_{11}S_3$	96,05	573,0179
$C_{20}H_{19}N_3O_8S_2$	94,01	493,0611
$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_8S_2$	71,7	537,0239

Quadro A2 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 2 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{10}H_8O_4S$	63,61	224,0142
$C_{10}H_7NO_3$	84,91	189,0426
$C_{10}H_7NO_4$	82,43	205,0376
$C_{10}H_9NO_3$	99,72	191,0583
$C_8H_6O_4$	54,46	166,0263
$C_6H_6O_2$	59,03	110,0346
$C_6H_4O_2$	70,49	108,021
$C_6H_4O_4$	74,89	140,0087

Quadro A3 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 5 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{10}H_8O_4S$	63,04	224,0133
$C_{10}H_7NO_3$	57,29	189,0426
$C_{10}H_7NO_4$	76,63	205,0374
$C_{10}H_9NO_3$	99,69	191,0582
$C_8H_6O_4$	53,93	166,0267
$C_6H_6O_2$	50,53	110,0349

Quadro A4 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 8 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{10}H_9NO_3$	81,81	191,0582
$C_8H_6O_4$	53,23	166,0269
$C_6H_6O_2$	63,01	110,0358
$C_6H_4O_2$	78,48	108,0211
$C_8H_6O_7S$	62,27	245,9837

Quadro A5 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 10 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
C ₆ H ₆ O ₂	56,39	110,0348
C ₆ H ₄ O ₂	76,96	108,0212
C ₈ H ₆ O ₇ S	62,66	245,9841
C ₁₀ H ₆ O ₄	53,37	190,0243

Quadro A6 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 20 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
C ₆ H ₆ O ₂	62,64	110,0361
C ₆ H ₄ O ₂	71,64	108,0213
C ₆ H ₄ O ₄	63,18	140,0087
C ₁₀ H ₆ O ₄	58,92	190,0244

Quadro A7 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 30 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
C ₆ H ₆ O ₂	84,31	110,0362
C ₁₀ H ₆ O ₄	52,98	190,0244

Quadro A8 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 40 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
C ₆ H ₆ O ₂	65,6	110,0361
C ₆ H ₄ O ₂	72,28	108,0211
C ₆ H ₆ O ₄	61,05	142,0265

Quadro A9 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 100 mg/L e 60 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
C ₆ H ₄ O ₂	75,39	108,0209

AI.2.2) CONCENTRAÇÃO INICIAL DE LR16 IGUAL A 500 MG/L

Quadro A10 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 2 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{12}H_{10}N_2O_6S$	91,33	310,0276
$C_{12}H_{11}NO_4S$	95,23	265,0419
$C_8H_{10}O_4S$	97,21	202,0307
$C_8H_{11}NO_3S$	74,69	201,0466
$C_{10}H_7NO_3$	96,78	189,0433
$C_{10}H_9NO_3$	98,21	191,0588
$C_{10}H_8O_3$	80,95	176,0483
C_6H_7NO	76,86	109,0534
$C_6H_5NO_2$	91,15	123,0326
$C_6H_4O_4$	67,37	140,0109

Quadro A11 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 5 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{12}H_{11}NO_4S$	93,52	265,0421
$C_8H_{10}O_4S$	95,51	202,0308
$C_8H_{11}NO_3S$	90,8	201,047
$C_{10}H_9NO_3$	95,19	191,0592
$C_{10}H_8O_3$	53,29	176,0484
$C_8H_7NO_4$	63	181,0382
C_6H_7NO	74,79	109,0537
$C_6H_6O_2$	47,39	110,038
$C_6H_4O_4$	85,73	140,0115

Quadro A12 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 10 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{12}H_{11}NO_4S$	94,09	297,032
$C_8H_{10}O_4S$	95,51	202,0308
$C_8H_{11}NO_3S$	90,8	201,047
$C_{10}H_7NO_3$	96,09	189,0435
$C_{10}H_9NO_3$	95,19	191,0592
$C_{10}H_8O_3$	53,29	176,0484
$C_8H_7NO_4$	63	181,0382
$C_6H_6O_2$	47,39	110,038
$C_6H_4O_4$	85,73	140,0115

Quadro A13 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 20 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{12}H_{10}N_2O_6S$	96,16	310,0269
$C_8H_{10}O_4S$	97,99	202,0304
$C_8H_{11}NO_3S$	92,26	201,0468
$C_{10}H_7NO_3$	85,31	189,0433
$C_{10}H_9NO_3$	97,55	191,0589
$C_{10}H_8O_3$	72,23	176,0481
$C_8H_7NO_4$	47,41	181,0377
C_6H_7NO	83,58	109,0534
$C_6H_5NO_2$	88,77	123,0327
$C_6H_4O_4$	97,08	140,0114

Quadro A14 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 30 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_{12}H_{10}N_2O_6S$	98,85	310,0264
$C_8H_{10}O_4S$	99,73	202,0302
$C_8H_{11}NO_3S$	64,91	201,0471
$C_{10}H_7NO_3$	87,24	189,0428
$C_{10}H_9NO_3$	99,87	191,0583
$C_{10}H_8O_3$	76,52	176,0478
$C_8H_7NO_4$	46,82	181,0371
$C_8H_4O_7$	68,95	211,9956
$C_6H_5NO_2$	77,1	123,0323
$C_6H_4O_4$	86,67	140,011
$C_4H_5NO_4$	65,11	131,022

Quadro A15 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 40 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_8H_{10}O_4S$	75,71	202,0306
$C_8H_{11}NO_3S$	62,99	201,0454
$C_{10}H_7NO_3$	93,89	189,0432
$C_{10}H_9NO_3$	96,31	191,0588
$C_8H_4O_7$	73,12	211,9957
$C_6H_5NO_2$	79,75	123,0324

Quadro A16 - Percentual de probabilidade e massa dos compostos identificados para uma concentração inicial de LR16 de 500 mg/L e 60 min de ozonização

Fórmula molecular	Percentual de probabilidade (%)	Massa [M]
$C_6H_6O_2$	54,41	110,0378
$C_4H_5NO_4$	45,78	131,0224

AI.3) CURVAS CINÉTICAS DO PROCESSO BIOLÓGICO (R2)

AI.3.1) CURVAS CINÉTICAS DE REMOÇÃO DE DQO

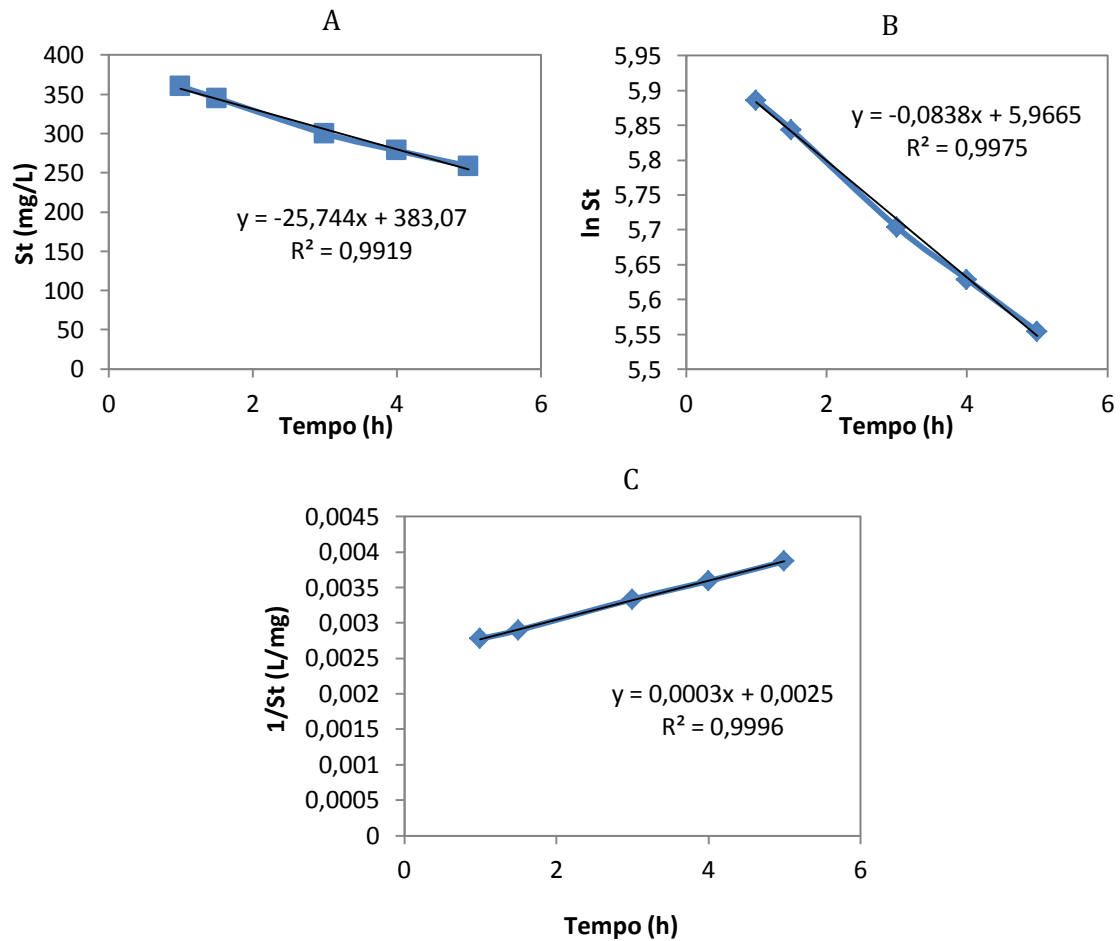


Figura A2 – Curvas cinéticas de remoção de DQO no R2, para a concentração inicial de DQO de 400 mg/L. Ajuste para reação de: ordem zero (A), 1ª ordem (B), 2ª ordem (C)

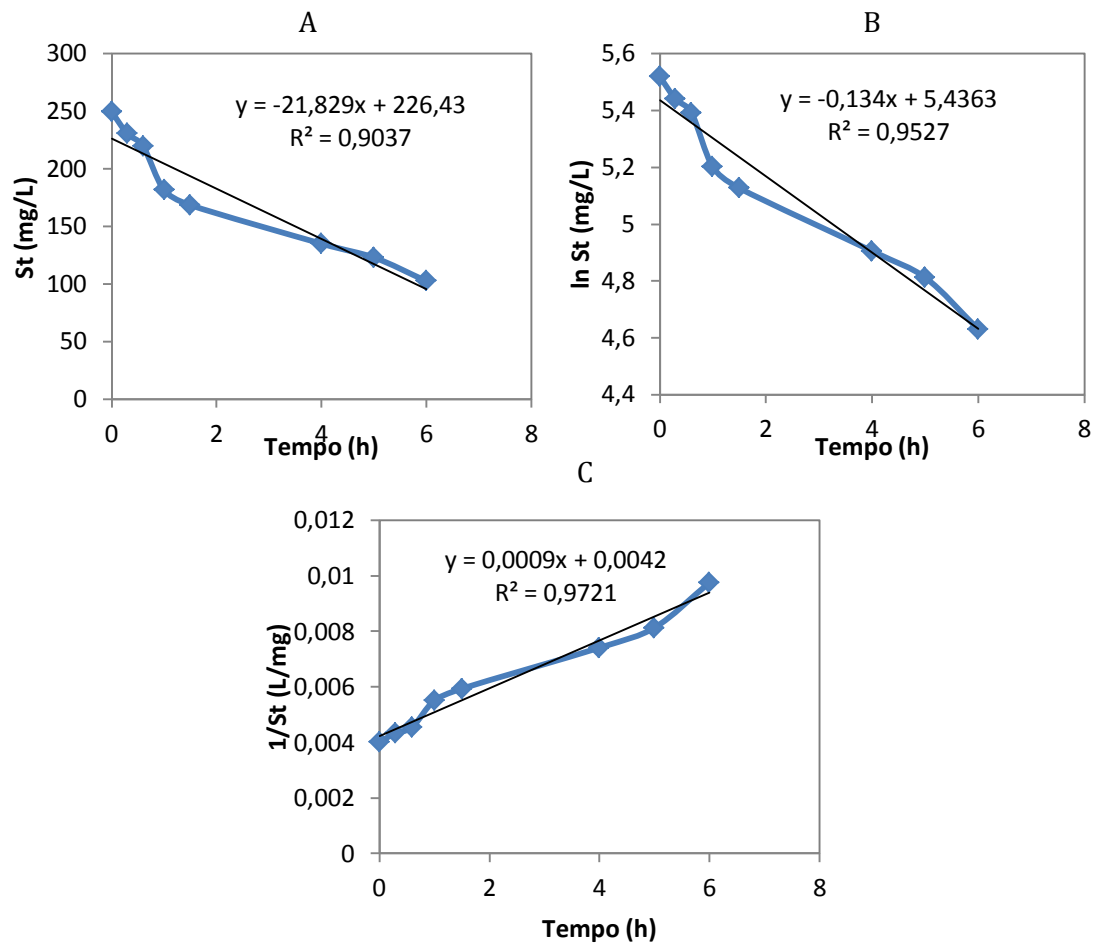


Figura A3 – Curvas cinéticas de remoção de DQO no R2, para a concentração inicial de DQO de 200 mg/L. Ajuste para reação de: ordem zero (A), 1ª ordem (B), 2ª ordem (C)

AI.3.2) CURVAS CINÉTICAS DE REMOÇÃO DO LR16

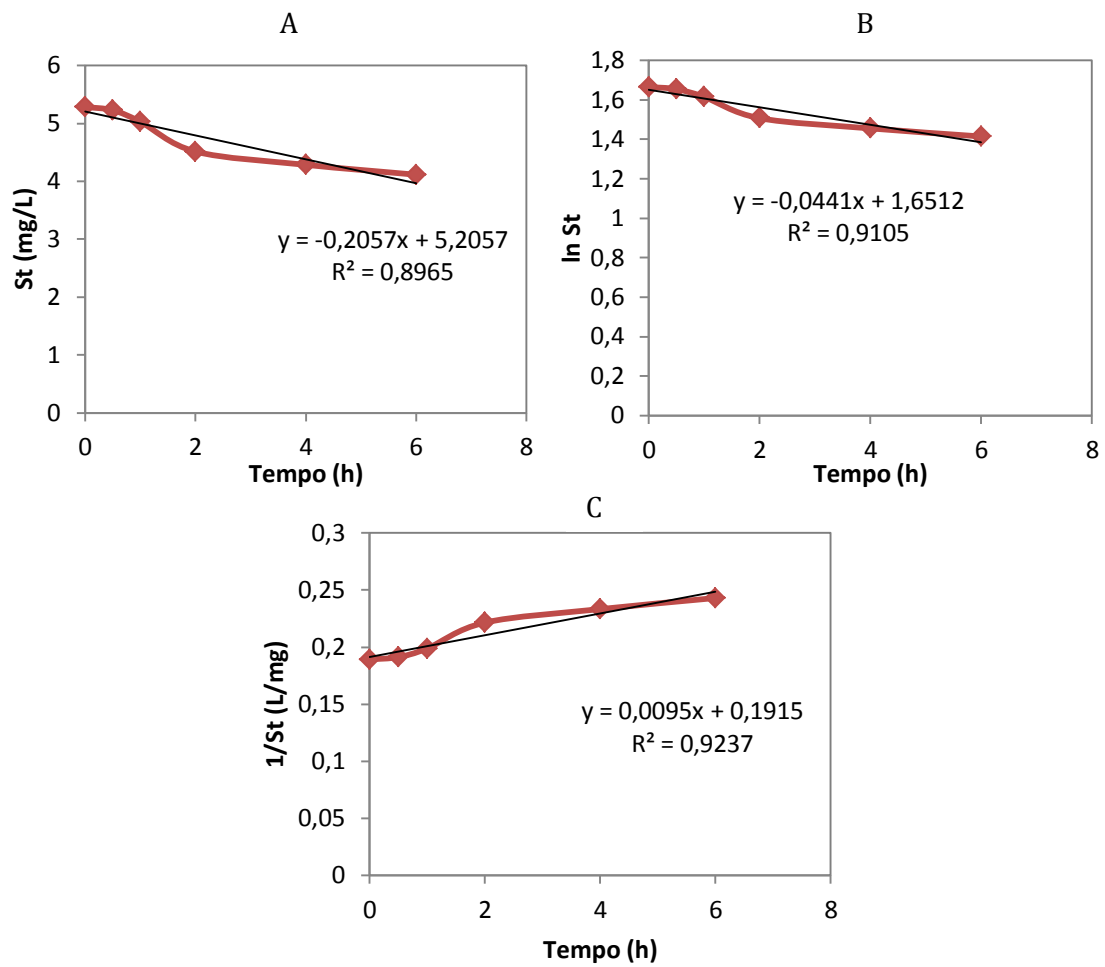


Figura A4 – Curvas cinéticas de remoção do LR16 no R2, para a concentração inicial de DQO de 200 mg/L e concentração inicial de corante de 5 mg/L. Ajuste para reação de: ordem zero (A), 1ª ordem (B), 2ª ordem (C)

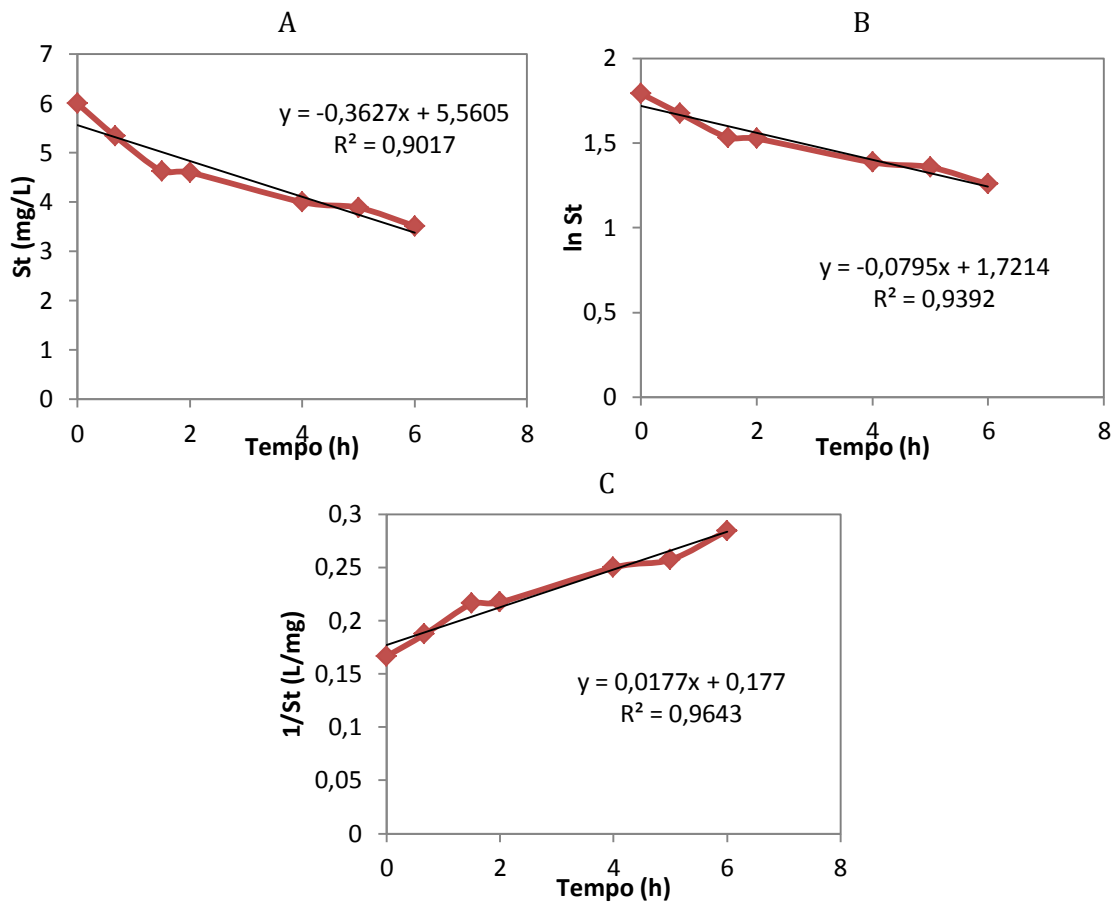


Figura A5 – Curvas cinéticas de remoção do LR16 no R2, para a concentração inicial de DQO de 400 mg/L e concentração inicial de corante de 5 mg/L. Ajuste para reação de: ordem zero (A), 1ª ordem (B), 2ª ordem (C)