

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

**PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RR141
ATRAVÉS DA FORMAÇÃO DE BIOFILME EM SUPORTE
NUTRICIONAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Raquel Talita Seisdedos da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli de Souza

Dr.^a Heloisa de Lima Brandão

Florianópolis, SC.

2016

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

Silva, Raquel Talita Seisededos da
PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RR141 ATRAVÉS DA
FORMAÇÃO DE BIOFILME EM SUPORTE NUTRICIONAL / Raquel
Talita Seisededos da Silva ; orientador, Antônio Augusto
Ulson de Souza ; coorientadora, Selene Maria de Arruda
Guelli Ulson de Souza, coorientadora, Heloisa de Lima
Brandão. - Florianópolis, SC, 2016.
86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Formação de Biofilme. 3.
Suporte nutricional. 4. Efluente Têxtil. 5. Biodegradação
de azo-corante RR141. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto.
II. Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Processo de Degradação do Corante RR141 Através da
Formação de Biofilme em Suporte Nutricional**

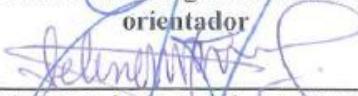
por

Raquel Talita Seisdedos da Silva

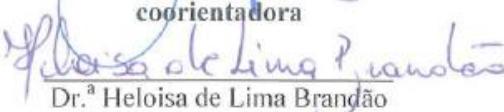
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
orientador



Prof.ª Dr.ª Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
coorientadora



Dr.ª Heloisa de Lima Brandão
coorientadora



Prof.ª Dr.ª Cíntia Soares
coordenadora

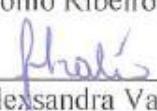
Banca Examinadora:



Prof.ª Dr.ª Débora de Oliveira



Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza



Prof.ª Dr.ª Alessandra Valério

Florianópolis, 30 de setembro de 2016.

A Deus, e a toda minha família e amigos, serei eternamente grata.

"Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca é que vem o conhecimento e o entendimento."

Provérbios 2:6

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho foi dada graças à benção de Deus, muito trabalho, dedicação de professores, amigos e colegas de laboratório e suporte familiar.

Agradeço assim,

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Agradeço também às agências de fomento CAPES/CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos professores orientadores e coorientadores Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Prof^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dr^a. Heloisa de Lima Brandão.

Ao meu marido Leandro Leone da Silva, pelo apoio, por entender que minha ausência muitas vezes era necessária e pelo conforto de voltar para casa e ter sua presença.

À minha família, meus avós, meus pais, meus sogros, meus irmãos, meus cunhados, tios e primos, por me alegrarem e me distraírem em momentos de confraternizações jamais esquecidas.

À minha grande amiga Marcia Michele Fialho Farias, pelas conversas, conselhos, ajudas e incrível senso de humanidade. Amizade que levarei para vida.

Aos colegas de laboratório do LABSIN/LABMASSA, pelo suporte acadêmico fornecido durante a realização deste trabalho.

E a demais pessoas que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Um dos desafios da indústria têxtil é a remoção de corantes dos efluentes, considerando que muitos são recalcitrantes ao tratamento biológico. A biodegradação de corantes por lodo ativado possui algumas limitações, incluindo a complexidade da cadeia do corante. O biofilme, formado pelo aglomerado de células que crescem e se desenvolvem sobre um suporte, possui uma estrutura de células que faz com que a biodegradação seja potencializada, pois na sua espessura é criado um ambiente com gradiente de oxigênio possibilitando simultaneamente os metabolismos anaeróbio e aeróbio dos microrganismos, bem como a adsorção do componente a ser degradado e tornando-o disponível para a ação bacteriana. Neste trabalho estudou-se a biodegradação do corante, tipo RR141, por biofilme formado em suporte nutricional. O material utilizado para suporte do biofilme foi o adsorvente obtido da pirólise do lodo ativado biológico excedente do tratamento de efluentes da indústria têxtil, utilizando assim um subproduto da própria indústria visando uma otimização econômica para o suporte. Os nutrientes selecionados para a impregnação, e conseqüente formação do suporte nutricional, foram baseados na presença em meios de cultura basais para o desenvolvimento de microrganismos, sendo os que aparecem em maior concentração sendo eles o nitrogênio, fósforo e potássio. O objetivo da impregnação com nutrientes é obter uma superfície onde os microrganismos, provenientes de lodo ativado, possuam maior afinidade, facilitando assim a adesão e formação do biofilme. Primeiramente foram testados nutrientes de baixa complexidade como cloreto de amônio e nitrato de sódio, para nitrogênio e para fósforo e potássio utilizou-se os compostos KH_2PO_4 e K_2HPO_4 . Através do planejamento fatorial, pode-se concluir que o fator mais significativo foi o nutriente nitrogênio. O suporte, sem ativação ácida, impregnado com cloreto de amônio e fosfato dipotássio apresentou a melhor biodegradação do corante, com percentual de remoção de 62,54%. A partir do conhecimento da significância do nutriente nitrogênio, estudou-se também compostos mais complexos, além do cloreto de amônio, como Ureia e Peptona. Para este caso, a ureia apresentou o biofilme com melhor desempenho de biodegradação (78,8%), pouca diferença quanto ao resultado da peptona (70%); considerando que a peptona é um nutriente complexo e com custo elevado, recomenda-se a ureia como o melhor resultado.

Palavras-chave: Biofilme. Azo-Corante RR141. Suporte nutricional. Biodegradação. Efluente Têxtil.

ABSTRACT

The textile effluent is a challenge for the industries employing the dyeing as finishing process of fabrics. The dyes added, the great majority of synthetic origin, remain in the dye bath and the effluent must be treated to remove these compounds before the final destination. Many studies have been developed to minimize the impacts of this pollutant in the environment, and produce more efficient processes. The biodegradation of dyes by activated sludge has some limitations including the complexity of the dye chain. The biofilm formed by a cluster of cells which grow and develop on a support, has a cell structure that promotes the biodegradation since in the thickness it is created an atmosphere with an oxygen gradient enabling the aerobic and anaerobic metabolism of microorganisms, as well as the component adsorbing to be degraded making it available. The aim of this work is to study the biodegradation of the dye RR141 type, using the biofilm formed in nutritional support. The material used for support of biofilm was obtained from the pyrolysis of the activated coal obtained from sludge of biological treatment of textile effluents. The pre-impregnated support with nutrient compounds that supplies nitrogen, potassium and phosphorus, makes the microorganisms present in activated sludge are attracted to the surface and form a biofilm denser and more power degradation. First they were tested with low complexity nutrients such as ammonium chloride and Sodium Nitrate to Nitrogen and to phosphorus and potassium it was used KH_2PO_4 and K_2HPO_4 compounds. Through factorial planning, it can be concluded that the most significant factor was the nitrogen nutrient. The support, without acid activation, impregnated with ammonium chloride and dipotassium phosphate showed the best biodegradation of the dye, with 62.54% removal percentage. From the knowledge of the nitrogen nutrient significance, more complex compounds besides ammonium chloride, such as Urea and Peptone, were also studied. In this case, urea had the best biodegradation performance (78.8%), with little difference in the peptone result (70%), considering that peptone is a complex nutrient and with high cost, it is recommended to Urea as the best result.

Keywords: Biofilm. Azo-dye. RR 141. Nutritional support. Degradation. Textile Waste.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BMM	Basal Mineral Medium
CI	Color Index
COT	Carbono Orgânico Total
EDX	Análise Química Qualitativa por Microsonda
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FTIR	Espectroscopia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
PK	Fósforo e potássio
PVC	Policloreto de Polivinila ou Policloroeteno
RR	Reactive Red
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Ultravioleta Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Beneficiamento têxtil.....	28
Figura 2 - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.	31
Figura 3 – Variação da biomassa e remoção do substrato com o tempo indicando as fases da formação do biofilme.....	34
Figura 4 - Estrutura molecular do corante RR141.....	40
Figura 5 - Equipamento utilizado para a análise granulométrica do suporte.....	42
Figura 6 - Esquema básico do experimento de impregnação de nutrientes no material de suporte, 1ª etapa.	49
Figura 7 - Esquema básico do experimento de impregnação de nutrientes no material de suporte, 2ª etapa.	50
Figura 8 - Reator para formação do biofilme.	51
Figura 9 - Gráfico de Distribuição volumétrica do Tamanho de Partícula	54
Figura 10 - Gráfico de pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	55
Figura 11 - Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
Figura 12 - Perda de massa e derivação da perda de massa do suporte.	57
Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do suporte em aproximações de: (a) 50, (b) 100, (c) 250 e (d) 800 vezes.	58
Figura 14 – Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX).	59
Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo da influência dos fatores de impregnação do suporte: (A) Nutriente fonte de nitrogênio, (B) Nutriente fonte de fósforo e potássio e (C) Ativação ácida.....	61

Figura 16 - Representação geométrica da biodegradação, para as variáveis: (B) Nutriente Fonte de fósforo e potássio e ativação ácida. .	62
Figura 17 – Cinética de Biodegradação, para a primeira etapa, considerando-se os tratamentos feitos com ativação ácida.	63
Figura 18 – Cinética de Biodegradação, para a primeira etapa, considerando-se os tratamentos feitos sem ativação ácida.....	63
Figura 19 – Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante K_2HPO_4 , nutriente fonte de potássio e fósforo.....	64
Figura 20 –Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante KH_2PO_4 , nutriente fonte de potássio e fósforo.....	65
Figura 21 - Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante NH_4Cl , nutriente fonte de nitrogênio.	65
Figura 22 - Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante $NaNO_3$, nutriente fonte de nitrogênio.	66
Figura 23 – Perfil de concentração do corante para os 27 dias de formação do biofilme.	67
Figura 24 - Gráficos de Varredura, no espectro visível (λ 380 – 760 nm), da degradação do corante nos tempos 0, 24, 48 e 100 horas. Degradação por biofilme formado sob suporte impregnado.	69
Figura 25 - Gráfico da remoção de Corante e de COT, ao fim das cinéticas.	70
Figura 26 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sobre suporte impregnado com ureia.	71
Figura 27 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sob suporte impregnado com Peptona.	71
Figura 28 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sob suporte impregnado com cloreto de amônio.	72

Figura 29 - Curva de Calibração Corante RR141	83
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro dos nomes genéricos color index, baseados nas propriedades de aplicação.	29
Tabela 2 – Classificação da constituição química dos corantes (Colour Index).	30
Tabela 3 - Composição dos resíduos na indústria têxtil.	32
Tabela 4 - Características gerais do Corante.	40
Tabela 5 - Relação de compostos utilizados para solução nutriente.	46
Tabela 6 - Planejamento fatorial completo 2 ³	49
Tabela 7 - Compostos utilizados na impregnação de cada amostra de suporte.	50
Tabela 8 - Parâmetros de teor de umidade e de cinzas do material de suporte.	53
Tabela 9 - Resultados da análise granulométrica do material de suporte.	54
Tabela 10 - Quantificação em mol, de grupos básicos e ácidos, por grama de suporte.	56
Tabela 11 – Área superficial, volume e tamanho de poro do suporte. ..	59
Tabela 12 - Classificação de poros pelo tamanho de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).	59
Tabela 13 – Planejamento fatorial 2 ³ para avaliação da capacidade de biodegradação dos biofilmes formados a partir de suportes impregnados com micronutrientes.	60
Tabela 14 - Redução média de TOC e cor durante a formação do biofilme.	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. OBJETIVOS	24
1.1.1. Objetivo geral.....	24
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA	27
2.1. PROCESSO DE BENEFICIAMENTO TÊXTIL	27
2.1.1. Corantes.....	28
2.2. EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	31
2.3. TRATAMENTOS APLICADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS .	32
2.4. FORMAÇÃO DE BIOFILME	33
2.4.1. Suportes para formação de biofilme.....	35
2.5. TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO REATORES DE BIOFILME	35
2.5.1. Adsorção de micronutrientes para formação do suporte nutricional.....	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. SUPORTE.....	39
3.2. CORANTE.....	39
3.3. INÓCULO.....	39
3.4. CARACTERIZAÇÕES.....	40
3.4.1. Análises físico-químicas	40
3.4.1.1. <i>Percentual de umidade</i>	41
3.4.1.2. <i>Percentual de cinzas</i>	41
3.4.1.3. <i>Sólidos suspensos</i>	41
3.4.2. Análise de atividade do inóculo	42
3.4.3. Análise granulométrica	42
3.4.4. pH do ponto de carga zero (pHPcz).....	43
3.4.5. Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.4.6. Grupos funcionais – Método de Boehm.....	43
3.4.6.1. <i>Grupos ácidos</i>	44
3.4.6.2. <i>Grupos básicos</i>	44
3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX)	44
3.4.8. Área superficial BET	45
3.4.9. Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
3.4.10. Microscopia ótica do biofilme.....	45
3.5. HIDRÓLISE DA SOLUÇÃO CORANTE.....	46

3.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUTRIENTE PARA O ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	46
3.7. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	47
3.7.1. Impregnação com micronutrientes.....	47
3.7.1.1. Primeira etapa.....	47
3.7.1.2. Segunda etapa.....	49
3.8. FORMAÇÃO DO BIOFILME.....	51
3.8.1. Separação do sólido com biofilme formado.....	51
3.9. CINÉTICA DE BIODEGRADAÇÃO	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. CARACTERIZAÇÕES	53
4.1.1. Suporte.....	53
4.1.1.1. Análises físico-química e granulométrica	53
4.1.1.2. pH do ponto de carga zero (pH _{pcz}), FTIR e Boehm ...	55
4.1.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
4.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e características de superfície (BET)	58
4.1.2. Inóculo	60
4.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	60
4.2.1. Primeira etapa	60
4.2.2. Segunda etapa	66
4.2.3. Biofilme formado.....	70
5. CONCLUSÕES.....	73
6. RECOMENDAÇÕES.....	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO CORANTE R141..	83
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE PELO METODO BOEHM.....	85

1. INTRODUÇÃO

A toxicidade resultante do depósito de efluentes industriais nos cursos de água afeta não somente a qualidade da água, como exerce um impacto prejudicial sobre o ecossistema aquático (KAUR et al., 2010). As águas residuais das indústrias têxteis são altamente poluidoras, principalmente pela sua complexa composição química e coloração, resultante da utilização de corantes sintéticos e aditivos no processo. Sendo assim, o tratamento efetivo dos efluentes do processo têxtil é imprescindível antes da disposição nos cursos d'água.

Os corantes sintéticos possuem estruturas aromáticas complexas o que os tornam estáveis e difíceis de biodegradar. Esses, quando dissolvidos em corpos hídricos, são visíveis e inibem a penetração da luz reduzindo assim as reações de fotossíntese, por outro lado, alguns desses corantes ou seus metabólitos, podem ser tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (HSIU-MEI et al., 2009). O corante utilizado neste estudo, reativo Procion Red HE-7B (C.I. Reactive Red 141 – RR141), possui estrutura azoaromática e mesmo em pequenas concentrações, no efluente final, apresenta forte coloração.

Estudos sobre o tratamento de efluentes residuais de processos têxteis vêm sendo realizados, e eles incluem principalmente tratamentos biológicos como a utilização de membranas e enzimas (FREITAS, 2002) e processos físicos e físico-químicos como sedimentação, filtração, separação, flotação, cloração, ozonização, coagulação, troca iônica, entre outros (PORWAL; MANE; VELHAL, 2015).

Dentre esses processos para remoção de corantes de efluentes têxteis, o tratamento biológico por lodo ativado vem despontando como uma alternativa aos processos físico-químicos, principalmente os que utilizam a biomassa aderida em biofilmes.

Estudos recentes apontam uma tecnologia que utiliza um misto de culturas microbianas e que, quando são associadas a algum material de suporte, aumentam a eficiência do processo (GEBARA, 2006; (BARRAGÁN; COSTA; CARMEN MÁRQUEZ, 2007; PORWAL; MANE; VELHAL, 2015).

O biofilme vem sendo estudado pelo fato de possuir em sua estrutura camadas onde é possível que bactérias anóxicas se desenvolvam e cumpram o papel de degradação anaeróbia fazendo com que, mesmo o processo sendo aeróbio, ocorra a degradação de compostos complexos.

Estudos apontam que, para a formação do biofilme, a etapa de difusão dos micronutrientes do meio para o suporte e consequente orientação dos microrganismos para a superfície desse suporte é limitante para sua formação. Neste contexto, a impregnação prévia do material suporte pode reduzir o tempo de adaptação dos microrganismos no meio e facilitar, assim, a orientação desses para a superfície do suporte.

Em formulações de nutrição basal para microrganismos, os compostos que aparecem mais significativamente e quantitativamente são nitrogênio, fósforo e potássio. Sendo esses os compostos que serão utilizados nesse estudo para formação do suporte nutricional.

Até então estudou-se, e comprovou-se, a melhora na biodegradação de compostos persistentes quando utilizado reator de biofilme. Neste trabalho será apresentada uma metodologia para potencializar o processo de remoção de corante RR141 através de um reator aeróbio de biofilme, formado sobre suporte nutricional.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Estudo dos parâmetros do processo da biodegradação em biorreator de batelada do corante (RR141), utilizando biofilme formado sobre suporte previamente impregnado com micronutrientes.

Objetivos específicos

- i) Impregnar e caracterizar o material suporte com nutriente fonte de nitrogênio, fósforo e potássio para formação do suporte nutricional;
- ii) Realizar a formação do biofilme no suporte nutricional por inóculo de lodo ativado proveniente da indústria têxtil;
- iii) Identificar parâmetros e níveis significativos ao processo através de planejamento fatorial e a partir deste definir um próximo passo com compostos de maior complexidade;
- iv) Analisar a biodegradação do Corante RR141 pelos biofilmes formados nos diferentes suportes nutricionais;

v) Avaliar o desempenho do processo de biodegradação quando o suporte é submetido a um tratamento prévio de impregnação com nutrientes e as melhores condições de processo de formação do suporte nutricional.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica dos principais tópicos relacionados aos processos de tratamento de efluentes têxteis a partir de processos biológicos com biofilme em suporte nutricional.

2.1. PROCESSO DE BENEFICIAMENTO TÊXTIL

O processo de beneficiamento têxtil depende da finalidade e especificidade do produto têxtil desejado. Tem por principal objetivo a transformação de matérias primas como o algodão, a lã, o linho, entre outros, em têxteis onde sua característica dependerá do processo que foi empregado. Segundo Araújo e Castro (1984) e Babu et al. (2007), o beneficiamento têxtil padrão pode ser separado em:

Fiação: processo onde a fibra de uma determinada matéria-prima é aberta, limpa, orientada, paralelizada e torcida. Essa etapa transforma as fibras em fios, e assim confere força e resistência ao material para as etapas seguintes.

Engomagem: nessa etapa os fios formados entram em contato com uma solução de goma para lubrificar e aumentar a resistência mecânica e para que os fios formados resistam a etapa de tecelagem.

Tecelagem e chamuscagem: é o processo em que o tecido se forma. Esse processo consiste no entrelaçamento dos fios e pode ser realizado de diversas formas. A chamuscagem é um processo que ocorre a seco onde o tecido passa por chamas para a queima das fibrilas e pequenas sujidades.

Desengomagem: visa eliminar a goma e outros produtos utilizados na etapa de engomagem e prepara o tecido para as etapas subsequentes.

Purga ou cozimento: neste processo o tecido é mantido sob temperatura de cozimento em meio alcalino com detergente e emulgadores para a remoção de impurezas contidas naturalmente nas fibras têxteis naturais ou sintéticas.

Pré-Alvejamento e Alvejamento: o pré-alvejamento consiste na remoção da cor natural da fibra por agentes oxidantes em meio alcalino e confere melhor hidrofiliabilidade ao material. Já na etapa de alvejamento, confere a brancura dos tecidos por meio de compostos oxidantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio, para que o material seja preparado para a etapa de tingimento ou estampagem.

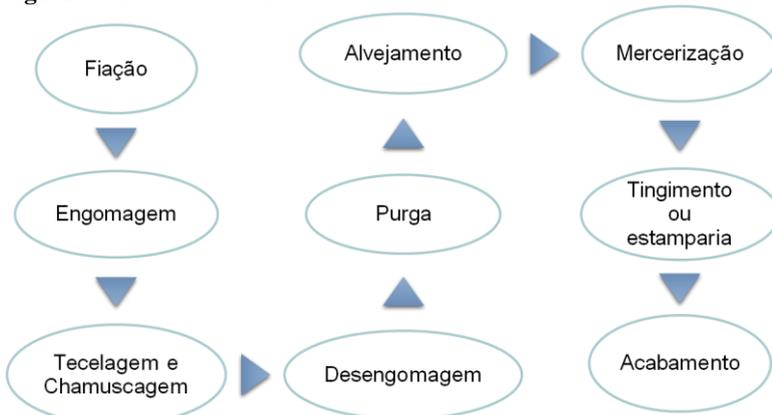
Mercerização: destinados a tecidos de algodão e linho e consiste em tratar o tecido com uma solução concentrada de hidróxido de sódio a frio e sob tensão. Essa etapa tem como objetivo conferir ao tecido brilho, estabilidade, resistência à tração, maior absorção de água e melhor rendimento para o tingimento.

Tingimento ou estamparia: o tingimento é o processo em que corantes são aplicados ao tecido por banho ou impregnação em solução corada afim de conferir-lhes cor. O processo de estamparia se difere do tingimento por imprimir no tecido cores ou desenhos localizados que pode ser feita por telas ou rolos.

Acabamento: visa conferir características especiais ao produto como toque, resistência ao uso, impermeabilização, entre outros.

A Figura 1 representa um fluxograma básico das etapas descritas acima.

Figura 1 - Beneficiamento têxtil.



Fonte: Do autor (2016)

2.1.1. Corantes

Os corantes são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, alimentícia, de cosméticos e de papel. A descoberta do primeiro corante sintético, a Mauveína, por W. H. Perkin, em 1856, deu início a indústria química orgânica. O mercado de corantes sintéticos vem crescendo acentuadamente, como, por exemplo, a produção de corantes sintéticos nos Estados Unidos da América na década de 90 foi de 129 mil toneladas (FIGUEIREDO, 2002). Estimasse que, anualmente, mais de setecentas mil toneladas de aproximadamente dez mil diferentes tipos de

corantes e pigmentos são produzidos em todo o mundo (REDDY et al., 2006).

O sistema de classificação dos corantes de maior aceitação internacional, o Colour Index - CI, atribuiu em primeiro lugar um nome genérico CI baseado na sua característica de aplicação (Tabela 1) em segundo lugar um CI número de constituição baseado na estrutura química (Tabela 2).

Tabela 1 - Quadro dos nomes genéricos color index, baseados nas propriedades de aplicação.

Corantes solúveis em água	Corantes insolúveis em água
- Corantes aniônicos:	Corantes de cuba
Corantes diretos	Corantes sulfurosos
Corantes ácidos	Corantes azoicos
Corantes metalizados	Corantes dispersos
Corantes reativos	Pigmentos
- Corantes catiônicos (ou básicos)	

Fonte: Modificado de (FIGUEIREDO, 2002)

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ et al., 2002). Os grupos mais representativos e largamente empregados pertencem à família dos Azocorantes (Figura 2). A maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis, de 60% a 70%, são compostos Azoaromáticos ($R-N=N-R'$) onde os radicais R e R' são substituídos por cadeias aromáticas (VAN DER ZEE et al., 2003). A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação, como por exemplo nos corantes ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo esse último o mais utilizado em nível mundial (KUNZ et al., 2002).

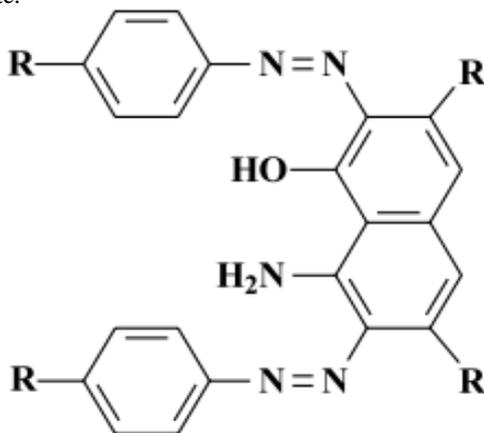
A remoção de corantes é um desafio para a indústria que os utilizam. São compostos altamente complexos e que possuem particularidades especiais para a sua completa remoção ou degradação. Muitos corantes contêm compostos orgânicos com grupos funcionais tais como carboxílicos (-COOH), amina (-NH₂), e grupos azo (-N=N-), tornando as águas residuais, do processo de tingimento com corantes reativos, altamente poluidoras e com alta carga de DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) e de DQO (Demanda Química de Oxigênio), coloração e de sais (BABU et al., 2007).

Tabela 2 – Classificação da constituição química dos corantes (Colour Index).

Classe Química	Número de Constituição CI	Classe Química	Número de Constituição CI
Nitroso	10000 – 10299	Indamina	49400 – 49699
Nitro	10300 - 10999	indofenol	497000 – 49999
Monoazo	11000 – 19999	Azina	50000 – 50999
Diazo	20000 – 29999	Oxazina	51000 – 51999
Triazo	30000 – 34999	Triazina	52000 – 52999
Pliazo	35000 – 36999	Sulfuroso	53000 – 54999
Azoico	37000 – 39999	Lactona	55000 – 55999
Estilbeno	40000 – 40799	Aminocetona	56000 – 56999
Carotenoide	40800 – 40999	Hidroxicetona	57000 – 57999
Difenilmetano	41000 – 41999	Antraquinona	58000 – 72999
Triarilmetano	42000 – 44999	Indigóide	73000 – 73999
Xanteno	45000 – 45999	Ftalocianina	74000 – 74999
Acridina	46000 – 46999	Natural	75000 – 75999
Quinolina	47000 – 47999	Base de oxidação	76000 – 76999
Metina	4800 – 48999	Pigmento inorgânico	77000 – 77999
Triazol	49000 – 49399		

Fonte: modificada de (FIGUEIREDO, 2002)

Figura 2 - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.



Fonte: (KUNZ et al., 2002)

2.2. EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

O volume de resíduos gerados pela atividade têxtil é estimado em cento e cinquenta litros de água por quilograma de tecido produzido que corresponde à quase a totalidade da água consumida no processo, pois a mesma não é incorporada aos produtos têxteis e, portanto, buscaram-se alternativas para uma maior produtividade no tratamento desse efluente a fim de obter um tratamento mais eficaz (KUNZ et al., 2002).

As águas residuais deste setor apresentam, normalmente, cargas poluentes muito variáveis, coloração intensa, carga orgânica elevada, pH alcalino, baixos teores de nutrientes (com exceção dos corantes azoaromáticos). Nas tinturarias, os efluentes produzidos são complexos, contendo uma grande mistura de corantes e outros produtos auxiliares, como os dispersantes, transportadores, sais, ácidos, bases e metais pesados (GEADA, 2006).

No tingimento, sob condições típicas de processos (pH \geq 10, temperatura \geq 60 °C, concentração de sal entre 50 e 100 g·L⁻¹), estima-se que entre 20 e 50 % do corante permaneça no banho de tintura em sua forma hidrolisada (LEAL, 2014).

O efluente têxtil pode conter também concentrações de médias a elevadas de sulfato que são formados pela oxidação de aditivos utilizados durante os banhos de tingimentos, como os sulfetos,

hidrossulfitos e ditionitos, além do sulfato de sódio que é frequentemente utilizado em substituição ao NaCl (VAN DER ZEE et al., 2003).

Tabela 3 - Composição dos resíduos na indústria têxtil.

Característica	Valores
pH	9,8 – 11,8
Alcalinidade Total	17 – 22 mg/L com CaCO ₃
DBO	760 – 900 mg/L
DQO	1400 – 1700 mg/L
Sólidos Totais	6000 – 7000 mg/L
Cromo Total	10 – 13 mg/L

Fonte: Modificado de (BABU et al., 2007)

2.3. TRATAMENTOS APLICADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS

O processo de beneficiamento têxtil gera emissões de poluentes sólidos, gasosos e líquidos. Porém são as emissões de poluentes líquidos que causam a maior contaminação e modificação do ambiente (FREITAS, 2002).

Não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013), pois o tratamento não pode ser generalizado uma vez que há uma variabilidade sazonal e anual dos corantes utilizados no processo, devido às tendências da moda (FIGUEIREDO, 2002).

Os processos de tratamento de separação por flotação ou sedimentação, coagulação ou os de adsorção são sistemas não destrutivos obtendo assim apenas a separação do contaminante e não o seu tratamento. Em função desse inconveniente, existe uma predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse. Entre estes processos, o biológico merece destaque principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em larga escala (KUNZ et al., 2002).

Para o tratamento das águas residuais do processo têxtil são mais comumente utilizados os processos de biodegradação, tratamentos com ozônio, fotocatalise heterogênea, processos físicos, tais como adsorção,

biossorção e membranas (KUNZ et al., 2002; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Considerando a complexidade dos corantes, o objetivo dos processos combinados é aplicar um tratamento mais completo onde são supridas as deficiências apresentadas quando esses são aplicados isoladamente, como exemplo tem-se o estudo realizado por SOUZA; BONILLA; DE SOUZA (2010), utilizando ozonização e reator biológico de biofilme, comprovando não só a eficiência desse tratamento, como também a viabilidade econômica.

2.4. FORMAÇÃO DE BIOFILME

Biofilmes são definidos com uma matriz de populações bacterianas aderidas uma a uma e/ou às superfícies. Pela constante atualização das tecnologias laboratoriais fica cada vez mais fácil observar diretamente a estrutura e reações químicas que ocorrem enquanto um biofilme é formado. São três os mecanismos de formação do biofilme, de acordo com Costerton e Lewandoski (1995):

- adesão às superfícies por bactérias metabolicamente ativas;
- agregação do biofilme em superfícies que é controlada pela quantidade de nutrientes disponíveis para a replicação celular e para a produção de exopolissacarídeos;
- em ambientes extremamente oligotróficos, nutrientes orgânicos tendem a se impregnar nas superfícies disponíveis e assim desencadear a formação de biofilmes, sendo assim geralmente bactérias não aderem as superfícies em situação de deficiência de nutrientes.

O desenvolvimento de um biofilme sobre uma superfície exposta ao escoamento de um fluido é resultante de vários processos físicos, químicos e biológicos como: transporte e adsorção de moléculas orgânicas à superfície; transporte de células microbianas na superfície; a produção de polímeros extracelulares que possibilitam a aderência do biofilme; e o desbastamento do biofilme causado pela ação de tensões de cisalhamento do escoamento (BONILLA, 2009).

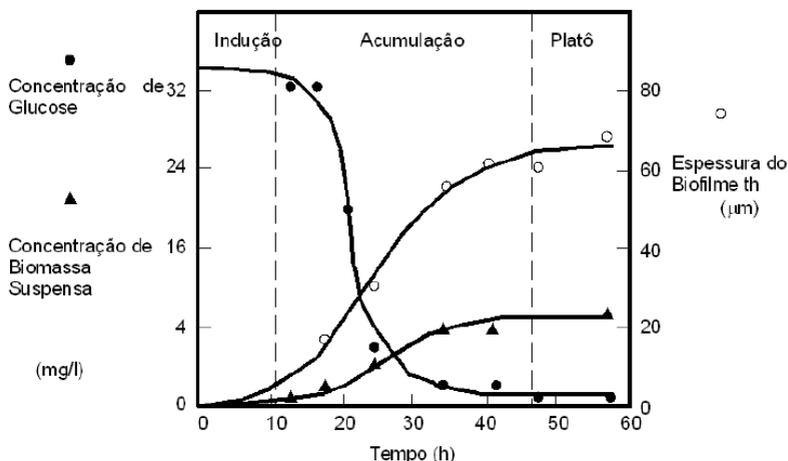
A adesão e a formação de biofilmes são consideradas rápidas e extremamente afetadas pela natureza física ou química da superfície do suporte. Há ainda uma falta de uniformidade entre as informações sobre a estrutura do biofilme. Ensaios físicos, tais como sondas de microeletrodos, identificaram um biofilme como uma distribuição homogênea de células em uma matriz de exopolímeros, em outros estudos, com análises de microscopia ótica e eletrônica, sugerem que os

biofilmes possuem conformações variáveis com heterogeneidade de células e agregados celulares, polímeros extracelulares e espaços vazios. Essa diversidade estrutural reflete da adaptação dos organismos no meio (COSTERTON; LEWANDOSKI, 1995).

Mesmo com a individualidade de forma para cada caso de formação de biofilme, em geral, possui uma estrutura espacial heterogênea, onde é possível observar a existência de diversas espécies de microrganismos de acordo com o perfil de oxigênio ao longo da espessura (GEBARA, 2006).

Segundo Truleare Characklis (1982) (apud GEBARA, 2006), no processo de desenvolvimento do biofilme com relação ao tempo decorrido podem ser identificadas três fases distintas, como podem ser observadas na Figura 3. A primeira fase observada é a fase de indução, onde há o desenvolvimento de uma camada primária de biofilme sobre o suporte e assim a fixação dos micro-organismos. A segunda fase é o período de acumulação, onde os micro-organismos aderidos começam seu crescimento e obtém-se uma taxa de acumulação praticamente constante. Esse crescimento continua até que seja atingida uma espessura crítica do biofilme, a partir dessa espessura a taxa de consumo de substrato passa a ser constante. Por fim, a terceira etapa descreve a fase de estabilização que ocorre quando, na fase final do processo, a produção de biofilme iguala-se a quantidade retirada pelo escoamento e a espessura do biofilme permanece constante.

Figura 3 – Variação da biomassa e remoção do substrato com o tempo indicando as fases da formação do biofilme.



Fonte: Modificado de Truleare Characklis (1982) (apud GEBARA, 2006)

A imobilização da microflora em suportes resulta numa grande quantidade de retenção da biomassa, o que permite que o processo possa ser operado com vazões de carga orgânica no líquido significativamente mais elevadas.

2.4.1. Suportes para formação de biofilme

Os suportes, em reatores biológicos para a formação de biofilme, são constituídos por materiais, peças ou acessórios, em cuja superfície ocorre a fixação e desenvolvimento do biofilme (BONILLA, 2009). As principais características físicas a serem avaliadas durante a escolha do suporte são: tamanho, forma, densidade, área superficial, resistência, durabilidade e rugosidade (Speece, 1996, apud GEBARA, 2006).

Sabe-se que quanto maior o diâmetro da partícula menor é a área superficial, diminuindo assim a área disponível para a colonização microbiana. Por esse motivo, pesquisadores recomendam a utilização de partículas de tamanhos reduzidos (BARRAGÁN; COSTA; CARMEN MÁRQUEZ, 2007). A escolha errada do suporte pode trazer vários problemas ao processo. A transferência de massa será prejudicada caso a partícula possui densidade maior ou menor que a do fluido, pois precipitará ou flutuará, respectivamente. Em processos contínuos, se a partícula de suporte for muito reduzida, poderá sair junto ao efluente tratado, causando perda da biomassa (GEBARA, 2006).

No estudo feito por Barragán; Costa; Márquez (2007) as bactérias foram inoculadas em diferentes suportes sólidos para analisar a biodegradabilidade de corantes azoaromáticos. Os suportes foram a bentonita, o caulim e o carvão ativado em pó. Entre os três diferentes suportes estudados, o carvão em pó foi o que obteve o maior número de células colonizadas em sua superfície, garantindo assim que em partículas menores a formação de biofilme se mostrou mais eficiente.

Souza, Brandão e Ulson de Souza (2008) demonstraram em seu estudo a influência da densidade do suporte sobre a espessura do biofilme formado e por consequência, no modelo empregado, prever a biodegradação para sistemas com biofilme em reatores fluidizados.

2.5. TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO REATORES DE BIOFILME

Diversos trabalhos vêm reportando a utilização de reatores de biofilme para o tratamento de efluentes industriais. Langer et al. (2014) mostraram em seu estudo que a alta densidades celulares ocasionadas na formação dos biofilmes melhoram a biodegradação de compostos orgânicos, mesmo sobre alta carga orgânica ou presença de compostos tóxicos.

A adição de suporte para biomassa não só tem vantagem sobre a biodegradação de compostos orgânicos, como também traz benefícios quando associados a outros processos. Os estudos realizados por Mohan et al. (2013) e Mousaab et al. (2015) compararam um reator de biofilme com um reator de crescimento em suspensão em resposta a biodegradação de azo-corantes de águas residuais e do tratamento de efluentes hospitalares, respectivamente. Os dados obtidos nesses estudos demonstraram que o reator de biofilme possuiu uma maior eficiência na remoção de cor quando comparado um reator em suspensão. Mousaab et al. (2015) também analisaram que para tratamento contínuo com membrana, o biorreator de biofilme diminuiu a incrustação de biomassa nas membranas. Lesage; Sperandio; Cabassud (2008) estudaram Biorreatores de Membranas com Carvão Ativado para meio de suporte da biomassa e assim concluíram que a formação de biofilme, não só aumentou a degradação do composto orgânico estudado como diminuiu a formação de lodo, reduziu a taxa de incrustação na superfície das membranas e ocasionou um aumento da resistência do lodo a substâncias tóxicas.

Barragán; Costa; Márquez (2007) e Mousaab et al. (2015), demonstraram que os tratamentos biológicos são favorecidos quando utilizadas biomassas imobilizadas em suportes. Segundo Rao et al. (2005) a configuração do biofilme em modo batelada é promissor para o tratamento eficaz de águas residuais industriais que contenham compostos de difícil degradação.

Langer et al. (2014) mostraram em seu estudo que as elevadas densidades celulares ocasionadas na formação do biofilme melhoram a biodegradação de compostos orgânicos, mesmo sobre altas cargas.

A investigação sobre a eficiência da associação dos processos biológicos e físicos de tratamento de resíduos vem sendo estudado em diversas áreas. Porwal, Mane e Velhal (2015) realizaram o estudo da biodegradação de efluentes de laticínios utilizando cultura microbiana aeróbica e carvão ativado observando um aumento na eficiência do processo de tratamento.

A Remoção dos compostos BTEX por processo de biodegradação utilizando-se biofilmes, também já estudada e bem defendida,

utilizando-se como suporte partículas de xisto e carvão ativado, obtendo para todos os casos bons resultados de biodegradação (MELLO et al., 2010; ULSON et al., 2011; DIAS, 2015).

Outros suportes têm sido empregados para tratamento de efluentes têxteis como PVC (DE SOUZA; BRANDÃO; ULSON DE SOUZA, 2008), principalmente em reatores trifásicos.

2.5.1. Adsorção de micronutrientes para formação do suporte nutricional

Uma vez já comprovada, e bem fundamentada, que a formação de biofilme em suportes porosos para biodegradação de compostos orgânicos aumenta significativamente a eficiência do tratamento de efluentes sanitários e industriais, vê-se a necessidade de novos rumos para garantir cada vez mais uma maior eficiência de remoção desses compostos. Diante disso, muito se estuda a estrutura e formação do biofilme e pouco se trata do suporte como parte integrante do processo. Por esse lado, considera-se integrar o material de suporte como fonte de nutriente para a biomassa facilitando a etapa de adaptação e fazendo com que a formação de biofilme ocorra de forma mais rápida e com uma estrutura mais densa.

Os fungos e a maioria das bactérias são quimiotróficos, obtendo energia através das reações químicas. Para a renovação da matéria viva, os elementos quantitativamente mais importantes são o carbono, o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre, o fósforo e o potássio (BORZANI et al., 2001).

Há diversas formulações para a nutrição basal de micro-organismo, sendo que cada uma se baseia em um grupo específico de microbiota enquanto outros podem ser mais abrangentes. O meio BMM (Basal Mineral Medium) é um exemplo de meio que fornece nutrição basal para o crescimento de micro-organismos e os compostos presentes em maiores quantidades são: cloreto de amônia, fosfato dipotássio e sulfato de magnésio.

Estudos feitos por Nguyen et al. (2012), para remover compostos orgânicos persistentes utilizando reator biológico de membranas, utilizaram nutrientes como glucose, KH_2PO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , peptona e ureia.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apontados os materiais e as metodologias aplicados na realização dos procedimentos experimentais ao longo do trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LabMassa do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1. SUPORTE

O adsorvente utilizado como suporte foi obtido pelo processo de pirólise contínua de lodo proveniente do tratamento de efluente da indústria têxtil, por gás de combustão de GLP, pobre em oxigênio, como fonte de calor em escala piloto na indústria Coteminas. Devido à assinatura do termo de sigilo e confidencialidade, faz-se necessário manter sob sigilo, todas as informações transmitidas pela UFSC e pela empresa COTEMINAS com o objetivo de subsidiar a execução do Projeto ECOREMOVE, bem como todas aquelas originárias da Universidade e da Empresa, protegidas pela obrigação de sigilo e/ou por direitos de propriedade intelectual de terceiros, independentemente de serem privilegiáveis ou não. O desenvolvimento deste adsorvente está baseado na Patente INPI- RJ PI 0703182-3 desenvolvido no LABMASSA (SOUZA, A. A. U. et al. 2007).

3.2. CORANTE

O corante utilizado foi o reativo Procion Red HE-7B (C.I Reactive Red 141 – RR141), fornecido pela empresa Coteminas, considerando que sua aplicação foi feita na forma hidrolisada. As principais características desse corante podem ser vistas na Tabela 4 e na Figura 4.

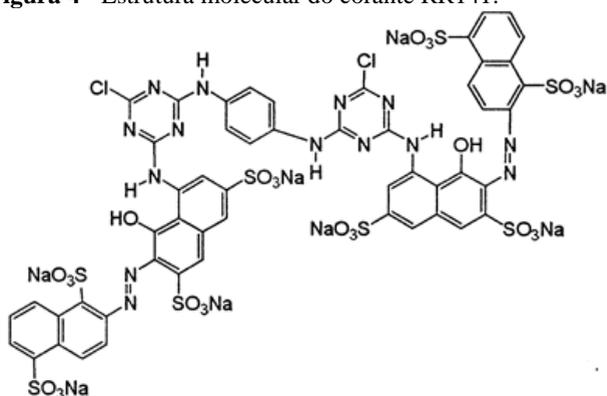
A curva de varredura e a curva de calibração para análise deste corante em equipamento de espectrofotometria pode ser visto no **APÊNDICE A** deste documento.

3.3. INÓCULO

O inóculo utilizado para a formação do biofilme foi o lodo “*in-natura*” coletado do decantador biológico da Estação de Tratamento de

Efluente (ETE) da indústria têxtil COTEMINAS, estando assim adaptado a nutrientes mais complexos como corantes.

Figura 4 - Estrutura molecular do corante RR141.



Fonte: Adaptado de WORLD VARIETY¹.

Tabela 4 - Características gerais do Corante

Fórmula	$C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$
Massa Molar ($g \cdot mol^{-1}$)	1.774,19
Grupo Cromóforo	Diazo (-N=N-)
Classe	Reativo
Color Index	RR141

Fonte: Adaptado de (VASQUES A.R., 2008).

3.4. CARACTERIZAÇÕES

3.4.1. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas a fim de caracterizar os materiais utilizados nos experimentos. Sendo assim, segue abaixo as caracterizações para o suporte, inóculo e biofilme.

¹ Disponível em < <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html>>. Acesso em: Novembro 2015.

3.4.1.1. Percentual de umidade

O percentual de umidade foi aplicado para o suporte e para o inóculo.

Os cadinhos foram primeiramente calcinados a 500 °C por 2 h, deixados em dessecador até atingirem temperatura ambiente, e pesados. As amostras foram pesadas nos cadinhos previamente calcinados. Pesou-se 2 g de amostra. Os cadinhos com as amostras permaneceram, em estufa na temperatura de 105 °C até massa constante. Para a pesagem, os cadinhos permanecem no dessecador até atingirem temperatura ambiente. O cálculo para obtenção do valor de umidade das amostras é representado na Equação 1.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{m_{\text{amostra inicial}} - m_{\text{amostra final}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

3.4.1.2. Percentual de cinzas

O percentual de cinzas foi aplicado para o suporte e para o inóculo.

O procedimento para a determinação do percentual de cinzas foi realizado através de análise gravimétrica, no qual 0,5 g de amostra previamente seca foi adicionada em cadinho e aquecida em mufla até completa queima na temperatura de 700 °C. O Teste foi realizado em duplicata e o cálculo realizado para obtenção do percentual de cinzas está expresso na Equação 2.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+resíduo seco}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (2)$$

3.4.1.3. Sólidos suspensos

Para a análise de sólidos suspensos do inóculo, uma alíquota de 10 ml da amostra foi filtrada em papel de filtro previamente seco e pesado. O Filtrado foi seco em estufa a 105 °C por 2 h e deixado em dessecador até que resfriasse à temperatura ambiente determinando-se a massa. O resultado da análise nos indica a massa de material suspenso por ml de solução e o cálculo utilizado está descrito na Equação 3.

$$\text{Sólidos suspensos} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = \frac{m_{\text{filtro+filtrado seco}} - m_{\text{filtro}}}{m_{\text{alíquota}}} \times 100 \quad (3)$$

3.4.2. Análise de atividade do inóculo

A análise para a atividade do lodo foi realizada adicionando-se 100 ml de solução com DQO de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 50 ml do inóculo, permanecendo em agitação horizontal e aeração por 24 h. Realizou-se as análises de COT, para a solução inicial e para a solução final, com diluições de acordo com a necessidade, em equipamento Shimadzu COT-V (CPH).

3.4.3. Análise granulométrica

O tamanho da partícula é um parâmetro importante para a colonização de bactérias na superfície do material de suporte (BARRAGÁN; COSTA; CARMEN MÁRQUEZ, 2007).

O equipamento utilizado para a análise foi o Mastersizer 2000, Hydro 2000MU, da empresa Malvern, que utiliza a técnica de medição de partículas por difração a laser.

Segundo Costa (2012), na técnica de difração a laser, conforme o tamanho de partícula decresce, o ângulo de luz propagado aumenta em escala logarítmica. Uma vez que o tamanho de partícula é calculado, a distribuição granulométrica da amostra é apresentada em gráfico e tabelas de percentagem de volume das partículas que possuem determinado tamanho.

A análise granulométrica das partículas de suporte foi realizada no Laboratório de Verificação e Validação do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Blumenau (FURB).

Figura 5 - Equipamento utilizado para a análise granulométrica do suporte.



Fonte: O Autor (2016).

3.4.4. pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH do ponto de carga zero caracteriza a carga de superfície existente no suporte, onde a variedade de grupos funcionais presentes determina qual sua magnitude (LEAL, 2014; SONAI, 2012).

A análise de pH_{pcz} do material de suporte foi realizado a partir do método de equilíbrio em batelada adaptado de Babic et al. (1999). O procedimento consistiu em adicionar 0,1 g de amostra em 50 mL de soluções de 0,01 M NaCl com diferentes valores de pH inicial (pH_i), dentro da faixa de 1 a 11, e determinar o pH final (pH_f) após 24 h de agitação a 140 rpm e em temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

Os valores de pH_i foram ajustados pela adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹. Após as 24 h fez-se a medição do pH_f e assim traçado o gráfico pH_f versus pH_i. O ponto de intersecção do gráfico obtido onde pH_i = pH_f foi identificado como o ponto em que a alteração no pH da solução foi igual a zero e é o valor de pH_{pcz}.

3.4.5. Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes na superfície do suporte foram determinados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para a análise, a amostra foi previamente seca em estufa a 105 °C e então armazenadas em dessecador até atingir temperatura ambiente. Após a secagem a amostra foi macerada junto ao brometo de potássio (KBr) com o intuito de obter um pó fino e homogêneo. A amostra foi então posicionada sob vácuo para obter pastilhas e assim serem colocadas no equipamento para a análise. O espectro de leitura foi realizado entre 4000 e 400 cm⁻¹. A análise de espectrometria de absorção da região do infravermelho foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando um espectrofotômetro modelo FTLA 2000 da marca ABB.

3.4.6. Grupos funcionais – Método de Boehm

A metodologia para quantificação dos grupos funcionais a partir de titulações foi descrita pela primeira vez por Boehm em 1994. Os grupos ácidos e básicos coexistem e caracterizam a superfície do material de acordo com sua concentração (BOEHM, 2002). Essa análise foi realizada para quantificar as classes de grupos funcionais presentes

no suporte antes do processo de adsorção de micronutrientes e posterior formação de biofilme.

Os experimentos foram baseados em (OLIVEIRA, 2011). A análise consiste em métodos volumétricos de neutralização ácido-base onde os grupos básicos são neutralizados por ácido clorídrico e os grupos ácidos, são neutralizados por diferentes bases de acordo com a acidez.

3.4.6.1. Grupos ácidos

Os grupos ácidos presentes na superfície do suporte são grupos carboxílicos e seus anidridos cíclicos, compostos lactônicos e/ou fenólicos. Esses grupos podem ser diferenciados de acordo com sua acidez e neutralizados com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), respectivamente (BOEHM, 2002).

O método baseia-se na neutralização desses ácidos com excessos de bases, deixados por 24 h em agitação, e o neutralizado é determinado por titulação de retorno. Para detalhes experimentais, ver **APÊNDICE B**.

3.4.6.2. Grupos básicos

As propriedades superficiais básicas são causadas por estruturas do tipo pirona, onde a força da base aumenta fortemente quando o grupo carbonila e o oxigênio do anel da estrutura γ -pirona são distribuídos em compostos aromáticos policíclicos (BOEHM, 2002). Os grupos básicos são neutralizados por soluções de ácidos e, depois de atingirem o equilíbrio, faz-se a titulação do neutralizado. Para detalhes experimentais, ver **APÊNDICE B**.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX)

A caracterização por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) fornece imagens da superfície pela incidência do feixe de elétrons, sob condições a vácuo, que promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como raios X característicos e de catodoluminescência e pode ser acoplado o sistema de Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX), o qual possibilita a

determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras (DUARTE et al., 2003).

A preparação das amostras para a análise foi feita a partir da fixação em suportes metálicos com o auxílio de adesivos de fitas de carbono e recoberto com ouro para evitar o acúmulo de cargas negativas (SONAI, 2012).

Para a análise foi utilizado um equipamento da marca *JEOL*, modelo JSM-6390LV. As análises de MEV e de EDX foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.4.8. Área superficial BET

O método BET, desenvolvido por (Brunauer, Emmett e Teller (1938), tem como objetivo quantificar a área superficial levando em consideração a estrutura porosa do material e também classificar essa estrutura em microporo, mesoporo ou macroporo, conforme o diâmetro médio dos poros encontrado.

Para a análise uma amostra do material de suporte foi seca a 300 °C e submetida a adsorção em nitrogênio líquido durante 280 minutos, a -194,8 °C (77,35 K) e pressão de 782,13 mm Hg, em um equipamento automático de fisissorção da marca Quantachrome e modelo Nova 1000. A análise foi realizada no Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) e as curvas de derivações de massa (DTG) foram obtidas através de uma termobalança com módulo de termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG) do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Pós-graduação em Engenharia química (POSENQ).

Para a análise foram pesadas aproximadamente 10,00 mg da amostra do suporte em cadinhos de platina. A análise ocorreu com vazão de aquecimento de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de N₂ e/ou Ar Atmosférico, a faixa de temperatura utilizada foi de 30 a 900 °C.

3.4.10. Microscopia ótica do biofilme

A microscopia ótica foi feita no Laboratório de Engenharia Bioquímica (ENGEBIO), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em microscópio (marca BIOVAL) aumentando-se 100 e 400 vezes o alcance das lentes objetivas (marca Olympus, modelo EA40) e ocular (marca Olympus, modelo PL 100/1,25)

3.5. HIDRÓLISE DA SOLUÇÃO CORANTE

Na indústria têxtil, os corantes que não se fixaram no tecido permanecem em solução na sua forma hidrolisada e assim seguem para o tratamento. A fim de simular uma situação real, a solução de corante passou por processo de hidrólise.

A hidrólise da solução corante foi baseada em Leal (2014), onde a solução é transferida do balão volumétrico para um béquer o qual é aquecido a 90 °C em banho-maria, banho ultratermostatizado. Aguardado o tempo para que a solução resfrie até a temperatura ambiente, foi feito o ajuste do pH até a neutralidade (pH entre 6,5 e 7,5).

3.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO NUTRIENTE PARA O ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

A solução nutriente utilizada foi baseada na formulação de nutrição basal BMM (M1588), considerando apenas os compostos de nutrientes listados na Tabela 5, com suas respectivas concentrações. Para a sacarose foi utilizada uma concentração baseada em Bonilla (2006).

A concentração de corante foi estimada com base na concentração residual típica de efluentes têxteis.

Tabela 5 - Relação de compostos utilizados para solução nutriente.

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
NH ₄ Cl	800
K ₂ HPO ₄	700
MgSO ₄ · H ₂ O	10
FeSO ₄ · H ₂ O	7
Sacarose	500
Corante (RR 141)	30

3.7. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.7.1. Impregnação com micronutrientes

A impregnação com micronutrientes é o tratamento dado ao sólido que servirá de suporte para a formação do biofilme. Este tratamento consiste na adsorção dos nutrientes considerados basais para o desenvolvimento de microrganismos na superfície do suporte.

Para isso, o tratamento foi dividido em duas etapas:

- 1ª Etapa: Para identificar os fatores que mais influenciariam na formação do biofilme foi realizado um planejamento fatorial com variáveis de ativação, compostos de nitrogênio e fósforo e potássio. A realização do planejamento fatorial é indicada para casos onde se pretende determinar qual a influência de uma ou mais variáveis independentes, chamadas de fatores, cada qual com níveis determinados, sobre uma variável resposta de interesse (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Essa etapa consistiu em realizar um planejamento experimental fatorial 2^3 utilizando como fatores compostos inorgânicos que são fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, componentes de formulações de nutrição basal de microrganismos, e a ativação prévia com ácido, foram selecionados dois compostos diferentes para cada fator nutriente e a ativação foi testada com ou sem, sendo esses os níveis. Maiores detalhes descritos no item 3.7.1.1. Os resultados da degradação do corante RR141, em experimento pós-formação de biofilme, foram tratados em *software* STATISTICA® 10.0 e EXCEL.

- 2ª Etapa: Num segundo momento, após a análise da primeira etapa, foram selecionados nutrientes de maiores complexidades para fonte de nitrogênio, considerando também o melhor tratamento da primeira etapa, adicionado experimentos com impregnação de fontes de nitrogênio mais complexas como ureia e peptona. Maiores detalhes descritos no item 3.7.1.2.

3.7.1.1. Primeira etapa

A primeira etapa consistiu na realização de um planejamento fatorial completo com três fatores e dois níveis (2^3) a fim de analisar a

interação dos fatores relacionados com a biodegradação do corante RR141 pelo biofilme formado sobre os sólidos com os diferentes tratamentos. Para isso, foram feitos os ensaios de adsorção dos nutrientes, a formação do biofilme e as cinéticas de biodegradação, sequencialmente, obtendo assim a resposta final em porcentagem de remoção de cor para cada corrida do planejamento experimental.

A adsorção dos nutrientes ocorreu de forma sequencial sendo que primeiramente realizou-se a ativação ácida, depois a adsorção com compostos fonte de nitrogênio e após com compostos fonte de fósforo e potássio. As concentrações das soluções com os adsorbatos foram definidas extrapolando em dez vezes as concentrações utilizadas em formulação basal do tipo BMM.

A ativação foi feita utilizando 250 ml de uma solução de HNO_3 1 M e 1,25 g de suporte. A mistura foi deixada em shaker horizontal, da marca Dist, a 140 rpm por 2 h. Após esse tempo, foi filtrado em papel filtro qualitativo, retenção de partículas de 4-12 μM , em sistema de filtração por sucção a vácuo, e levado à estufa numa temperatura de 105 °C por 4 h.

A impregnação com os compostos fonte de nitrogênio ocorreram com o suporte seco, obtido do processo de ativação, e os que não passaram por processo de ativação, sendo-os submetidos a um novo tratamento, colocando-os em solução de 5 g.L^{-1} de NaNO_3 e, de mesma concentração, NH_4Cl conforme planejamento exposto na Tabela 6. Foi deixado em shaker horizontal a 140 rpm por 6 h e, após filtrado, foram secos em estufa a 105 °C por 4 h.

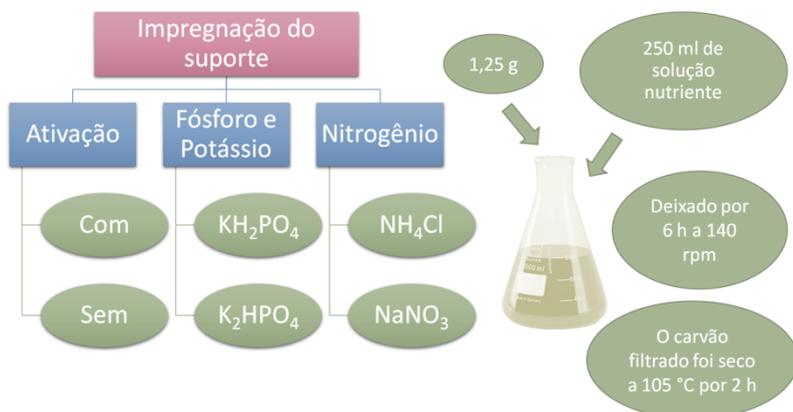
Continuando o tratamento do suporte, foi feita a impregnação dos nutrientes fósforo e potássio, onde os carvões secos da etapa anterior foram colocados em solução de 2,5 g.L^{-1} de K_2HPO_4 ou, com mesma concentração de KH_2PO_4 , conforme planejamento. Foi deixado em shaker horizontal a 140 rpm por 6 h e, após filtragem, secos em estufa a 105 °C por 4 h.

Após o processo de impregnação do suporte com micronutrientes foram feitos os ensaios de formação do biofilme e, após a separação do suporte com o biofilme, foi realizado as cinéticas de biodegradação. A partir dos dados de biodegradação do corante, os diferentes tratamentos foram analisados e comparados estatisticamente pelo *software* Statistica® 5.0.

Tabela 6 - Planejamento fatorial completo 2³.

Corrida	Ativação	Nitrogênio	fósforo e potássio	
1	Com	NaNO ₃	K ₂ HPO ₄	
2	Sem	NaNO ₃	KH ₂ PO ₄	
3	Com	NaNO ₃	KH ₂ PO ₄	
4	Sem	NaNO ₃	K ₂ HPO ₄	
5	Com	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	
6	Sem	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	
7	Com	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	
8	Sem	NH <td>4</td> Cl	4	K ₂ HPO ₄

Figura 6 - Esquema básico do experimento de impregnação de nutrientes no material de suporte, 1ª etapa.



Fonte: O Autor (2016).

3.7.1.2. Segunda etapa

A segunda etapa, além de selecionar compostos de complexidade maior para fonte de nitrogênio, também foi considerado o melhor resultado da primeira etapa, conforme Tabela 7.

Com base na primeira etapa, constatou-se que a ativação ácida não influenciou significativamente, sendo assim nessa etapa não foi levada em consideração.

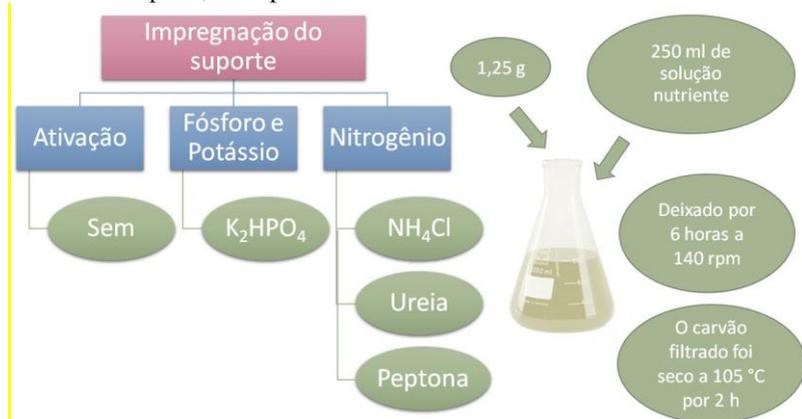
Os compostos peptona e ureia foram escolhidos, sendo nutrientes frequentemente usados em meio de cultura para nutrição microbológica, como fontes complexas de nitrogênio.

Os ensaios seguiram da mesma forma que a primeira etapa de impregnação. Ocorreram de forma sequencial, mas sem a ativação prévia do suporte, realizando o ensaio de adsorção dos nutrientes fósforo e potássio e depois a adsorção dos compostos nutrientes contendo nitrogênio.

Para definir a concentração da solução utilizada para impregnação no suporte, foi considerada a concentração de nitrogênio da primeira etapa e calculada a partir dessa as concentrações para a Peptona e Ureia.

Desta vez, sem o processo de ativação química do suporte, a impregnação começou pela solução de fósforo e potássio, KH_2PO_4 , deixando em shaker horizontal a 140 rpm por 6 h e, após filtragem em bomba a vácuo, seco em estufa a 105 °C por 4 h. Após completa secagem do suporte, já impregnado com fósforo e potássio, ocorreu a impregnação com as soluções contendo nitrogênio deixando em shaker horizontal a 140 rpm por 6 h e, após filtragem em bomba a vácuo, seco em estufa a 105 °C por 4 h.

Figura 7 - Esquema básico do experimento de impregnação de nutrientes no material de suporte, 2ª etapa.



Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 7 - Compostos utilizados na impregnação de cada amostra de suporte.

Amostra	nitrogênio	fósforo e potássio
1	NH_4Cl	K_2HPO_4
2	Peptona	K_2HPO_4
3	Ureia	K_2HPO_4
4 (branco)	-	-

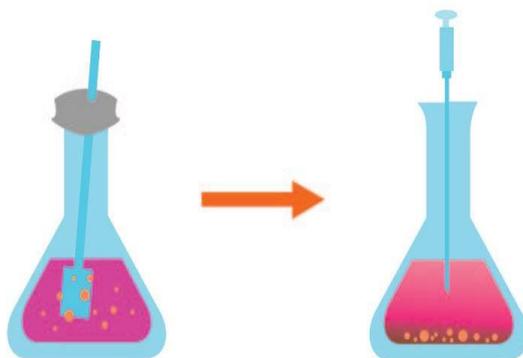
3.8. FORMAÇÃO DO BIOFILME

A formação do biofilme foi conduzida com base em Bonilla (2006) modificada.

O reator utilizado foi um erlermeyer de 250 ml e nele foram adicionados 50 ml de inóculo, 100 ml de solução nutrientes – contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Sacarose ($500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e Corante ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) – e 1 g de suporte pirolisado, tratados e um sem qualquer tratamento.

Durante a formação do biofilme foi feita a renovação dos nutrientes, a cada 24 h deixava-se decantar o sólido, retirava 50 mL do sobrenadante e colocava-se 50 mL da nova solução nutriente. Após 40 dias de formação do biofilme, fez-se a separação do suporte com o biofilme de forma a evitar o acúmulo da biomassa em suspensão e garantir apenas a separação da biomassa aderida ao suporte.

Figura 8 - Reator para formação do biofilme.



Fonte: O Autor (2016).

3.8.1. Separação do sólido com biofilme formado

Para a separação do sólido, após o período de formação de biofilme, foi utilizado o método de separação por decantação. Como o material utilizado para suporte era de dimensão muito reduzida não foi possível realizar a separação por peneiras ou filtração, evitando também assim perder massa biológica e/ou de suporte.

A separação foi feita adicionando o conteúdo do erlermeyer em um funil decantador e, após alguns minutos, foi feita a separação do sólido. O processo foi repetido dependendo da quantidade de material suspenso em cada situação. Como o objetivo era separar apenas o material biológico aderido à superfície do suporte, para garantir que o material em suspensão não ficasse no decantador, o processo era retornado e assim fazia-se a lavagem do suporte para remover o material suspenso e garantir que no material separado restasse apenas o suporte e a biomassa aderida.

3.9. CINETICA DE BIODEGRADAÇÃO

Os estudos cinéticos conduzidos para obter os resultados de degradação do corante RR141 com o tempo e assim verificar a capacidade de biodegradação para cada situação testada. Para isso foi realizada uma solução sintética contendo corante RR141 e nutrientes, conforme item 2.6.

Na primeira etapa, cada cinética teve duração de 129 h. Amostras de 3 mL foram retiradas em tempos definidos, no início do experimento o intervalo de tempo entre as retiradas foi menor, aumentado à medida que o experimento avançava. Para a retirada das amostras foram utilizadas seringa com prolongado. As amostras eram filtradas e lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm.

Para a segunda etapa o tempo total de experimento foi 100 h, a amostragem foi dividida de forma a obter o perfil de biodegradação adequado. O tratamento das amostras, na segunda etapa foi semelhante à da primeira etapa. Além da análise de cor, acrescentou-se também a análise de COT (Carbono Orgânico Total), em equipamento Shimadzu TOC-V (CPH), a partir da diluição da alíquota retirada e, fez-se também a análise de varredura, a cada ponto, para todo o espectro visível.

Os estudos cinéticos tiveram o objetivo de identificar o biofilme formado mais eficiente para a biodegradação do corante relacionando as capacidades de remoção de cor nas diferentes situações de tratamento submetidas ao suporte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados está organizada neste capítulo de forma a apresentar primeiramente as caracterizações realizadas nos materiais utilizados e, posteriormente, os resultados e as discussões referentes aos experimentos de impregnação do suporte, formação de biofilme e cinética de biodegradação em reator de biofilme batelada.

4.1. CARACTERIZAÇÕES

4.1.1. Suporte

4.1.1.1. Análises físico-química e granulométrica

Os resultados para teor de umidade e cinzas no material de suporte podem ser observados na Tabela 8. O teor de cinzas obtido por Leal (2014) ao pirolisar lodo da indústria têxtil em reator de batelada a vácuo foi de 51,6% valor inferior ao obtido neste trabalho em que o mesmo tipo de lodo foi tratado termicamente em processo contínuo na presença de ar de combustão pobre em O₂.

Tabela 8 - Parâmetros de teor de umidade e de cinzas do material de suporte.

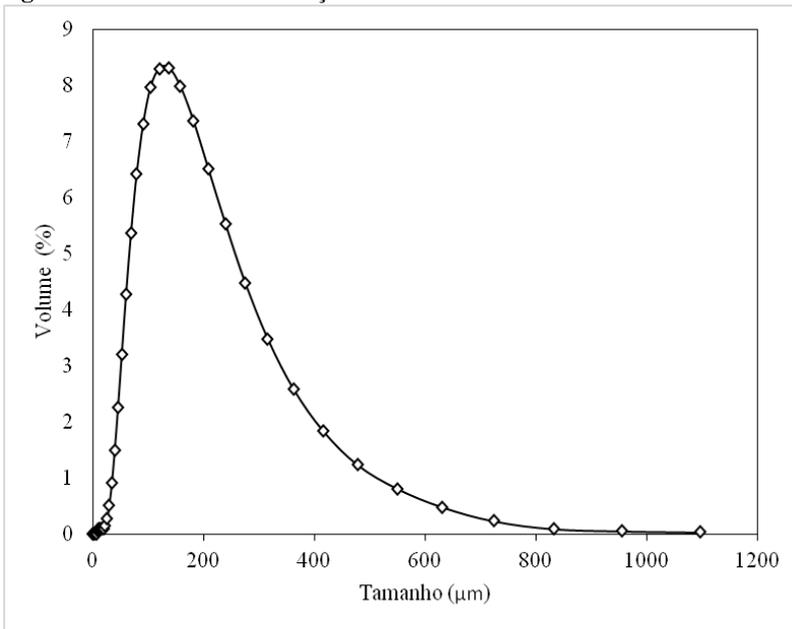
Análise	Valor (%)
Umidade	3,51 ± 0,08
Cinzas	72,92 ± 0,9

Na análise granulométrica, detalhada na Tabela 9, podemos ver que, ao menos, 50% da amostra concentram-se na distribuição de diâmetro menor que 122,20 µm e que o diâmetro médio das partículas do suporte é de 150,89 µm. No gráfico apresentado na Figura 9, observa-se um pico aberto entre os tamanhos de 100 µm e 300 µm, sendo que o seu limite máximo está no tamanho de partícula de 122 µm. Estudos feitos por Barragán et al. (2007) em que compararam diferentes diâmetros de partículas na biodegradação de corante por biofilme, concluíram que partícula com diâmetros menores que 190 µm possuem uma alta taxa de biodegradação no início e essa taxa cai durante cinética tendo por fim um resultado de biodegradação muito próximo do melhor resultado obtido em partículas com 350 µm de diâmetro. Nesse estudo em que a partícula tem o diâmetro médio de 122 µm, resultou em uma biodegradação bastante favorável, confirmando o predito na literatura.

Tabela 9 - Resultados da análise granulométrica do material de suporte.

	Descrição	Valor (μm)
D (4,3)	Diâmetro médio volumétrico	150,889
D (0,5)	Diâmetro que divide a distribuição na metade	122,201
D (0,1)	Diâmetro que corta a distribuição em 10% do volume total	53,686
D (0,9)	Diâmetro que corta a distribuição em 90% do volume total	283,477

Figura 9 - Gráfico de Distribuição volumétrica do Tamanho de Partícula

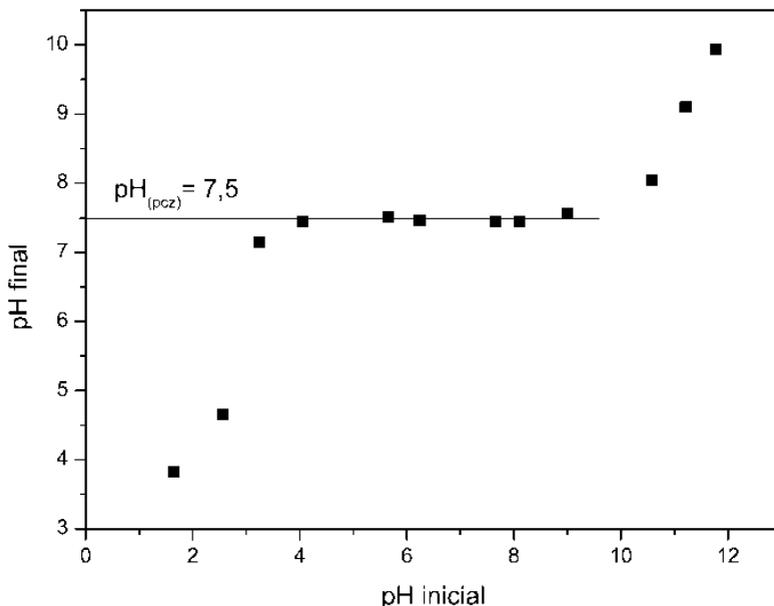


Leal (2014) e Vasques (2008) determinaram um diâmetro médio do lodo tratado termicamente (pirolisado a vácuo em reator de batelada) de 303 μm e 223 μm respectivamente. O menor diâmetro médio encontrado para o lodo pirolisado no processo contínuo pode ser função da matéria prima empregada ou devido o processo contínuo de pirólise que apresenta uma maior turbulência das partículas propiciando maior número de choque entre elas e maior atrito.

4.1.1.2. pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), FTIR e Boehm

Para análise do ponto de carga zero do suporte foi construído um gráfico de pH inicial versus pH final, de acordo com o método descrito no item 3.4.4. Observa-se a Figura 10 que o platô formado, indicando o ponto de carga zero, está no pH 7,5, igual ao encontrado por Leal (2014) para o lodo de efluente têxtil em reator de batelada a vácuo.

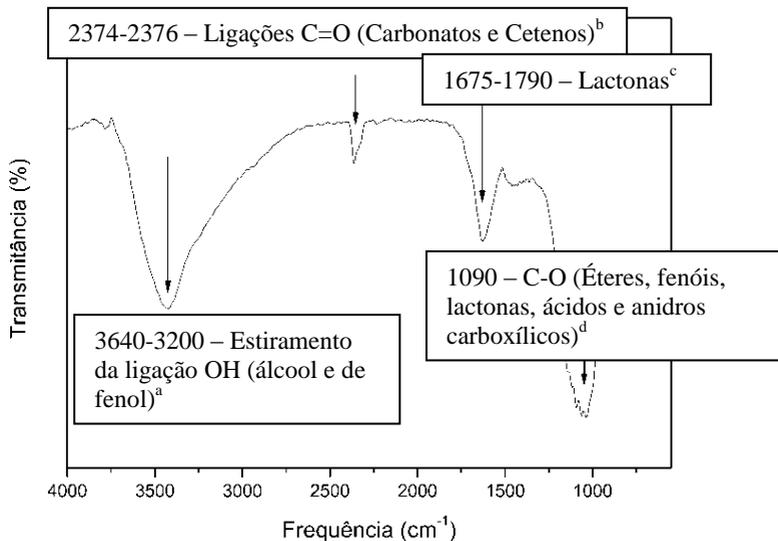
Figura 10 - Gráfico de pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}).



Assim como a carga superficial, a identificação dos grupos funcionais é importante para a caracterização do suporte. O espectrograma da Transformada de Fourier (FTIR) apresentado na Figura 11 com identificações das bandas correspondentes.

Observam-se quatro principais regiões de absorção no espectro, representando as configurações de grupos funcionais prováveis de acordo com a ligação correspondente. Os principais grupos apontados na análise foram os alcoóis e fenóis, carbonatos e cetenos e grupos lactonas.

Figura 11 - Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)



^a (FIGUEIREDO et al., 1999) ; ^b (HAN et al., 2010); ^c (FIGUEIREDO et al., 1999) ; ^d (CAO et al., 2013)

Os resultados da quantificação dos grupos funcionais superficiais, obtidos pelo método de Boehm, estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantificação em mol, de grupos básicos e ácidos, por grama de suporte.

	mmol·g _{suporte} ⁻¹
Grupos básicos	0,814
Grupos ácidos	
Carboxílico	0,322
Lactônicos	0,749
Fenólicos	0,795

Observa-se que o somatório dos grupos ácidos é superior aos grupos básicos, entretanto este adsorvente tem características neutras (PCZ 7,5) isto é devido aos grupos lactônicos e fenólicos, que são mais expressivos, porém tem caráter ácido-fraco/neutro.

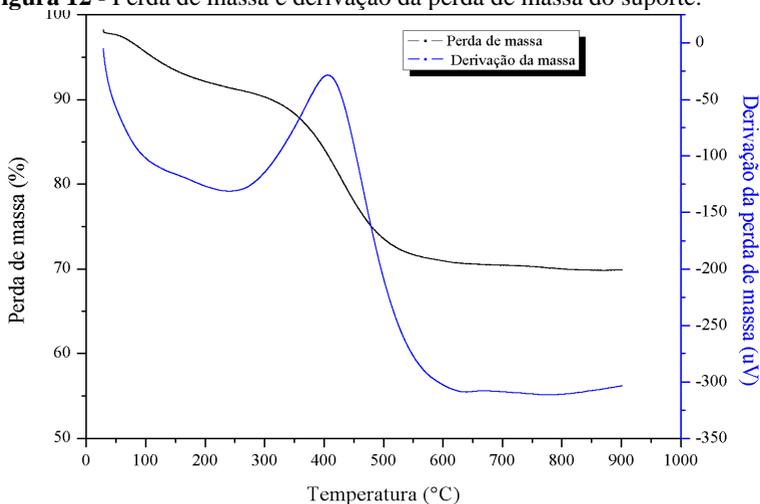
Estas características evidenciadas pelas análises de PCZ e elevada concentração de grupos lactônicos (Tabela 10 e Figura 11) demonstram um caráter anfótero deste adsorvente o que favorece a adsorção dos micronutrientes (tanto os cátions quanto os ânions) bem como, pode-se concluir que a superfície do suporte possui grupos funcionais e cargas que favorecem a formação do biofilme e a biodegradação, pois permite a adsorção do corante fazendo com que haja maior facilidade de consumo pelos microrganismos.

Com as análises pode-se concluir que a superfície do suporte possui grupos funcionais e cargas que favorecem a formação do biofilme e a biodegradação, pois permite a adsorção do corante fazendo com que haja maior facilidade de consumo pelos microrganismos.

4.1.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

O perfil da análise termogravimétrica do material de suporte, obtido a partir do método detalhado no item 3.4.9, está representado na Figura 12.

Figura 12 - Perda de massa e derivação da perda de massa do suporte.



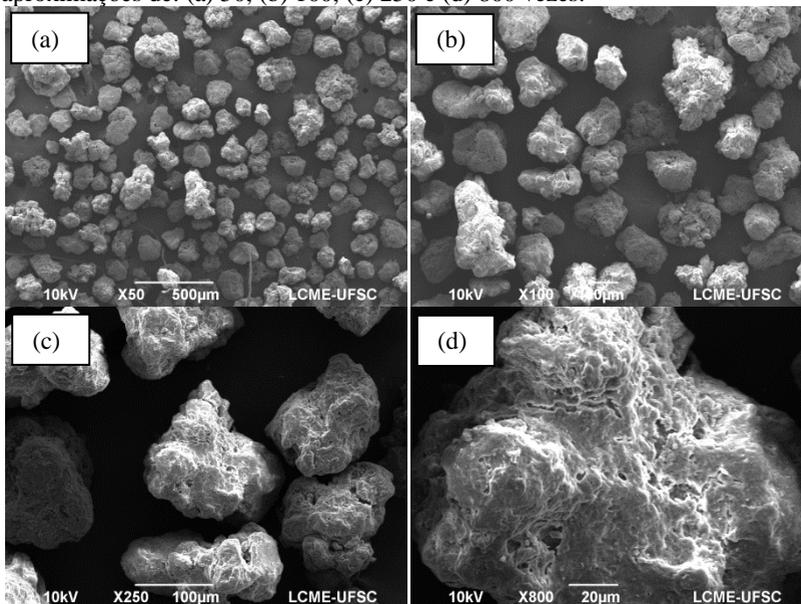
Observa-se na primeira etapa, de 25 a 150 °C, a fase de pré-aquecimento e perda de umidade. A segunda etapa caracteriza-se como a fase de decomposição da matéria orgânica volátil, entre 150 e 350°C.

Após a temperatura de 350 °C há um pico de derivação da massa representando a degradação da matéria orgânica. Por apresentar apenas um pico, pode-se concluir também que o material analisado apresenta características térmicas semelhantes.

4.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e características de superfície (BET)

As fotografias obtidas em MEV, nas aproximações de 50, 100, 250 e 800 vezes, são apresentadas na Figura 13. Nas imagens é possível observar que o suporte possui uma superfície porosa e irregular, com presença de grande quantidade de fendas e cavidades.

Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do suporte em aproximações de: (a) 50, (b) 100, (c) 250 e (d) 800 vezes.

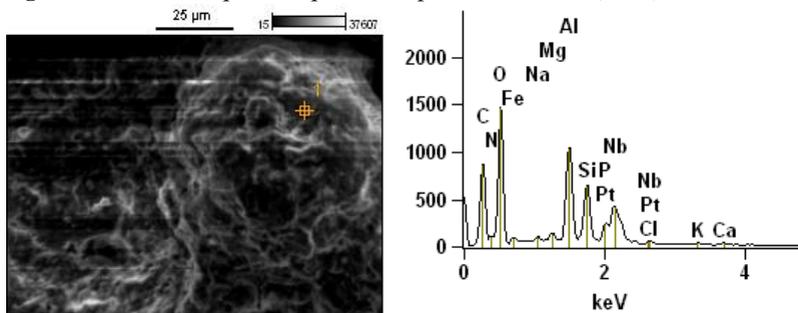


A superfície porosa favorece a adsorção tanto na etapa de preparação do suporte nutricional quanto na biodegradação do corante pelo biofilme formado. A rugosidade também garante uma melhor adesão bacteriana sobre a superfície.

A análise química qualitativa por microsonda, Figura 14, identifica qualitativamente os elementos presentes na superfície do

suporte. Na amostra apresentada identificam-se a presença de carbono, nitrogênio, oxigênio, ferro, manganês, entre outros, elementos utilizados como auxiliares no processo de beneficiamento têxtil e no próprio tratamento de efluente por isso, presentes no lodo.

Figura 14 – Análise química qualitativa por microsonda (EDX).



O estudo da porosidade e da área superficial permite avaliar se o material em estudo possui configurações que propiciam a adsorção de compostos e a adesão bacteriana. A área superficial, volume e tamanho do poro são dispostos na Tabela 11. Predominado poros com diâmetros na ordem de 76,9 Å, mesoporos, de acordo com a

Tabela 12, e área superficial de 135,4 m².g.

Tabela 11 – Área superficial, volume e tamanho de poro do suporte.

Parâmetro	Resultado
Área superficial (m ² /g)	135,4
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,26
Diâmetro médio dos poros (Å)	76,9

Tabela 12 - Classificação de poros pelo tamanho de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Caracterização	Tamanho de poro
Microporos	$\phi < 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	$20 < \phi < 500 \text{ \AA}$
Macroporos	$\phi > 500 \text{ \AA}$

Fonte: Modificado de ZAGO (2010)

No estudo realizado por VASQUES A.R. (2008), o resultado para o carvão ativado obtido da pirolise de lodo tratado quimicamente foi de 137,61 m²/g, muito semelhante ao encontrado nesse estudo, mas o diâmetro médio dos poros foi diferente, podendo ser explicado, talvez, pelo método de preparação do adsorvente.

4.1.2. Inóculo

Para caracterizar o inóculo foram realizadas as análises de sólidos em suspensão e de atividade. A análise de sólidos em suspensão resultou em 6,49 mg·mL⁻¹.

A análise da atividade do inóculo foi feita adicionando o lodo em uma solução nutriente com COT_{inicial} de 2.060 mg·L⁻¹ e medido o COT após 4 h de aeração da mistura. Após o tempo, foi novamente medido o COT resultando em um COT_{final} de 560 mg·L⁻¹, uma diminuição de 74%. Conclui-se que o lodo possui boa atividade de remoção de nutriente fonte de carbono.

4.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1. Primeira etapa

A primeira etapa consistiu na impregnação com compostos fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, com ou sem ativação prévia (Item 3.7.1.1). Para análise dos resultados do ensaio de biodegradação foi realizado um planejamento fatorial 2³ e gráfico de cinética de biodegradação do corante. Sendo que, a resposta utilizada para o planejamento experimental foi o percentual de biodegradação no tempo final, de 129 horas.

Tabela 13 – Planejamento fatorial 2³ para avaliação da capacidade de biodegradação dos biofilmes formados a partir de suportes impregnados com micronutrientes.

Variável	Fator			Nível (-)	Nível (+)	
Fonte de nitrogênio	A			NaNO ₃	NH ₄ Cl	
Fonte de potássio e fósforo	B			K ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	
Ativação com ácido nítrico	C			Sem	Com	
Fator do Planejamento						
Corridas	A	B	C	R1*	R2*	Média ± Desvio
1	-	-	+	1,42	0	0,71 ± 1,00
2	+	-	+	19,04	22,30	20,95 ± 2,30

3	-	+	+	0	0	0 ± 0
4	+	+	+	48,93	45,67	47,30 ± 2,31
5	-	-	-	36,48	32,64	34,56 ± 2,71
6	+	-	-	62,54	62,52	62,53 ± 0,0079
7	-	+	-	0,77	0	0,38 ± 0,54
8	+	+	-	41,65	39,73	40,69 ± 1,35

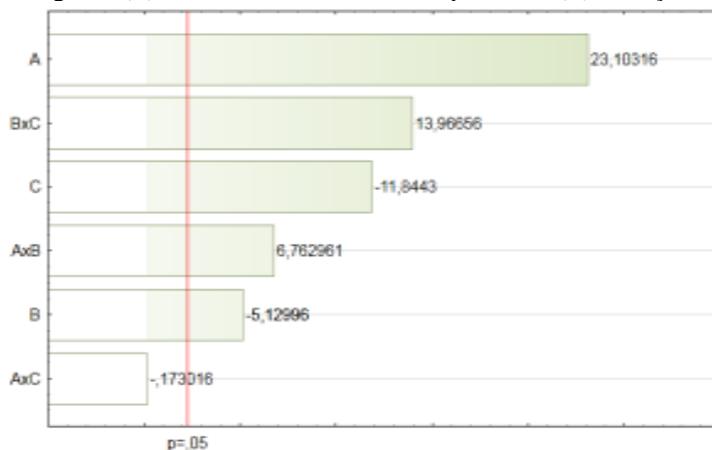
(*) – Resposta em capacidade de biodegradação em % de remoção de cor

Ao construir o planejamento fatorial, avaliaram-se fatores de nutriente fonte de nitrogênio, nutrientes fonte de fósforo e potássio e Ativação ácida, com seus níveis expressos na

Tabela 13. Com base na Análise de Variância (ANOVA), pode-se afirmar que os dados se ajustaram ao modelo quadrático, no qual se verificou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9905, em nível de significância de 5%.

A Figura 15 indica, graficamente, que o fator mais significativo para a capacidade de biodegradação do corante é o nutriente fonte de nitrogênio, seguido pela interação entre o nutriente fonte de fósforo e potássio e ativação ácida, a ativação ácida, a interação entre os nutrientes fonte de nitrogênio e fonte de fósforo e potássio, consecutivamente. Por fim, pode se observar que a interação entre a fonte de nitrogênio e ativação ácida não possuiu nível de significância na biodegradação do corante.

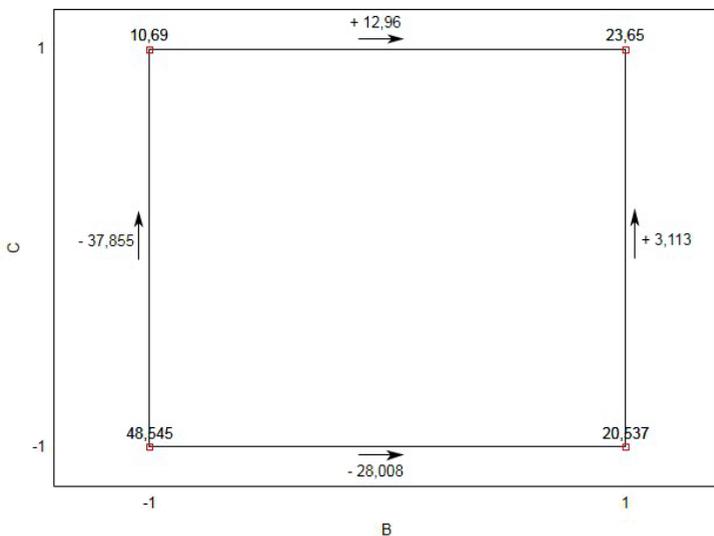
Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo da influência dos fatores de impregnação do suporte: (A) Nutriente fonte de nitrogênio, (B) Nutriente fonte de fósforo e potássio e (C) Ativação ácida.



Ao analisar os fatores separadamente, observa-se que a fonte de nitrogênio é que possui maior influência e no nível +, ou seja NH_4^+ ; seguido pela ativação ácida nível -, sem ativação; e por último a fonte de PK, nível -, correspondendo a K_2HPO_4 .

Analisando as interações tem-se que a interação mais significativa é a B versus C com valor +, o gráfico da representação geométrica do planejamento fatorial para as variáveis B e C, conforme Figura 16, pode se observar que, para as duas variáveis, o nível inferior apresenta o melhor resultado, sendo assim, pode-se concluir que para o melhor resultado pode se fixar o composto fonte de fósforo e potássio em K_2HPO_4 e realizar a impregnação sem a ativação ácida.

Figura 16 - Representação geométrica da biodegradação, para as variáveis: (B) Nutriente Fonte de fósforo e potássio e ativação ácida.



Para avaliar os resultados apresentados a seguir, nos gráficos de cinética de biodegradação, utilizou-se a estratégia de fixar um dos fatores do planejamento e apresentar os resultados das demais situações. Sendo assim, nos gráficos apresentados nas Figuras 17 e 18, fixaram-se os parâmetros de ativação ácida, nos gráficos apresentados nas Figuras 19 e 20, fixaram-se os nutrientes fonte de fósforo e potássio e nos gráficos apresentados nas Figuras 21 e 22, fixaram-se os nutrientes fonte de nitrogênio.

Figura 17 – Cinética de Biodegradação, para a primeira etapa, considerando-se os tratamentos feitos com ativação ácida.

Condições operacionais: $[]_{\text{inicial corante}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.

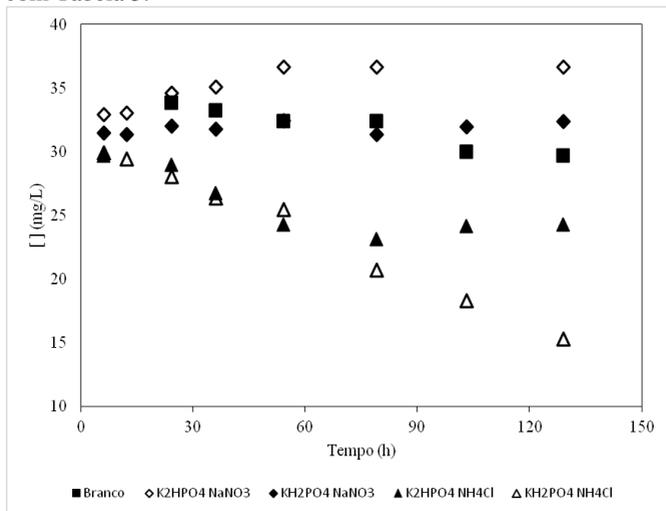
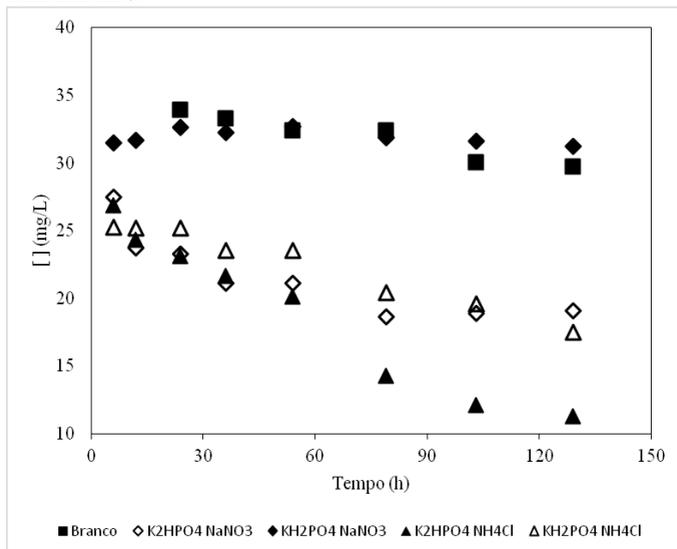


Figura 18 – Cinética de Biodegradação, para a primeira etapa, considerando-se os tratamentos feitos sem ativação ácida.

Condições operacionais: $[]_{\text{inicial corante}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.



Observa-se nas Figuras 17 e 18 que a ativação ácida do suporte não proporciona uma melhora na biodegradabilidade do corante. A ativação ácida, para este tipo de material, tem demonstrado maior eficiência quanto ao processo de adsorção, isto porque remove impurezas e aumenta a protonação dos grupos funcionais, favorecendo a adsorção do corante remazol 141 (LEAL, 2014; JAQUES, 2016). Por outro lado, a protonação torna o PCZ deste material em torno de 3 (LEAL, 2014) o que pode gerar um efeito desfavorável a fixação e formação do biofilme. Além disso, ao remover compostos da superfície do adsorvente, pode remover compostos que exerça um papel importante no desenvolvimento do biofilme (microrganismos) como Fe, Na, Mg e Ca como demonstrado na Figura 14.

Quando fixado o composto fonte de fósforo e potássio pode-se observar que para o composto K_2HPO_4 (Figura 19) a biodegradação apresentou maiores resultados quando comparado ao fixar o composto KH_2PO_4 (Figura 20). Isto poder explicado pelo fato de que para a mesma concentração de sal a quantidade de potássio fornecido é o dobro e a quantidade de fósforo é reduzida em apenas 22%.

Figura 19 – Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante K_2HPO_4 , nutriente fonte de potássio e fósforo. Condições operacionais: $[C]_{inicial\ corante} = 30\ mg\cdot L^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.

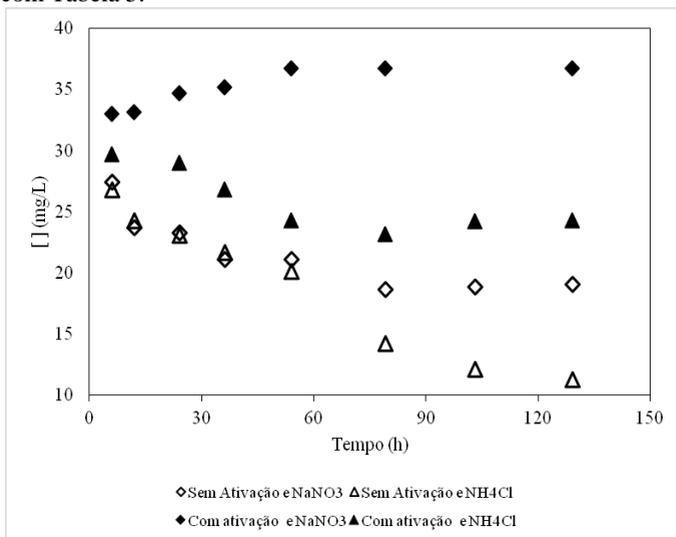


Figura 20 –Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante KH_2PO_4 , nutriente fonte de potássio e fósforo. Condições operacionais: $[\text{C}]_{\text{inicial corante}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.

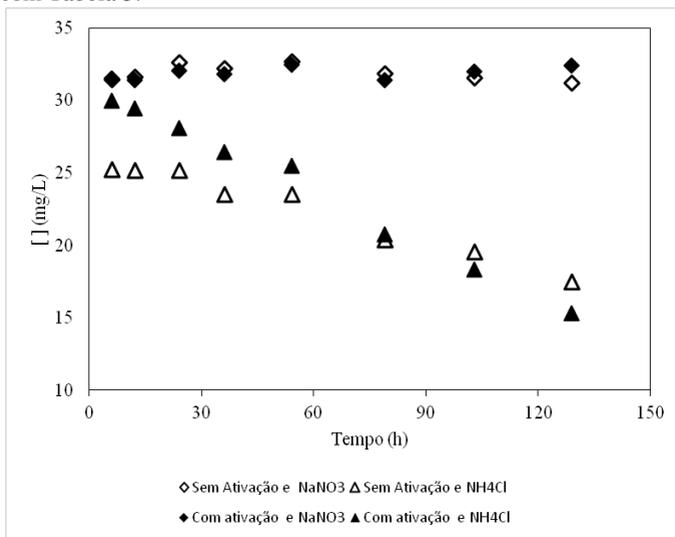


Figura 21 - Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante NH_4Cl , nutriente fonte de nitrogênio. Condições operacionais: $[\text{C}]_{\text{inicial corante}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.

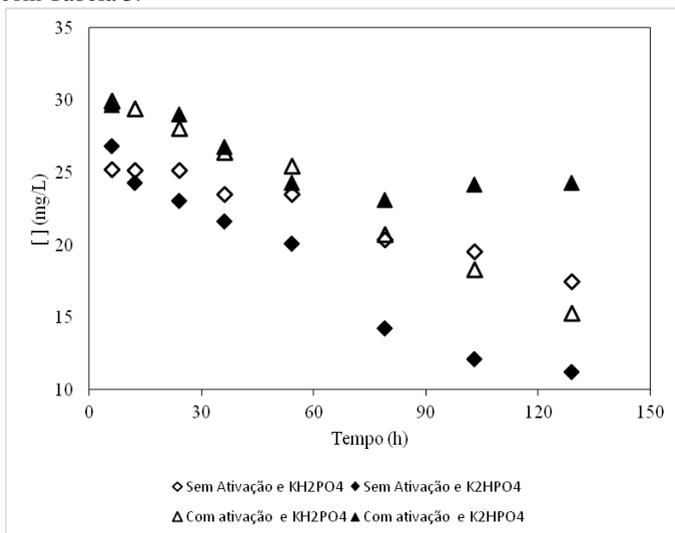
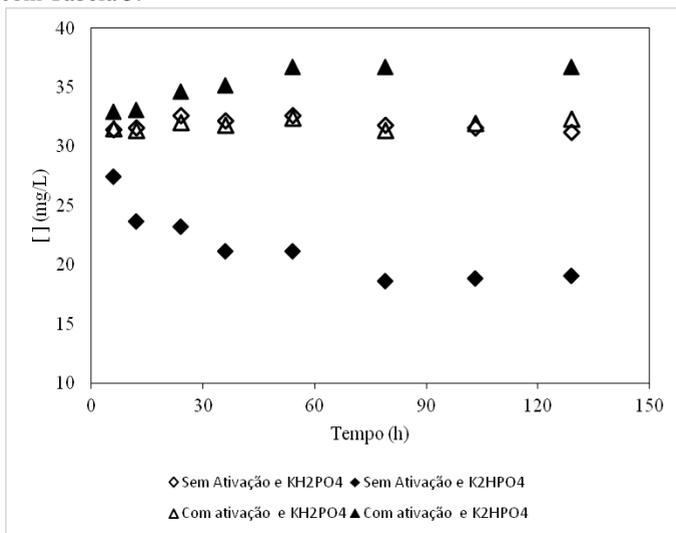


Figura 22 - Cinética de biodegradação, para a primeira etapa, fixado o impregnante NaNO_3 , nutriente fonte de nitrogênio. Condições operacionais: $[\text{C}]_{\text{inicial corante}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Solução nutriente de acordo com Tabela 5.



Por fim, para todos os efeitos, quando fixado o nutriente fonte de nitrogênio, Figura 21 e Figura 22, podemos ver para os dois níveis que os melhores resultados foram obtidos para os fatores ativação ácida e nutriente fonte de fósforo e potássio quando nos níveis inferiores, sem ativação e K_2HPO_4 . Conclui-se que o composto fonte de nitrogênio NH_4Cl , apresentou os melhores resultados para a biodegradação do corante, sendo que em três casos a concentração residual no tempo final ficou abaixo dos $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ contra apenas um caso para o nutriente NaNO_3 .

4.2.2. Segunda etapa

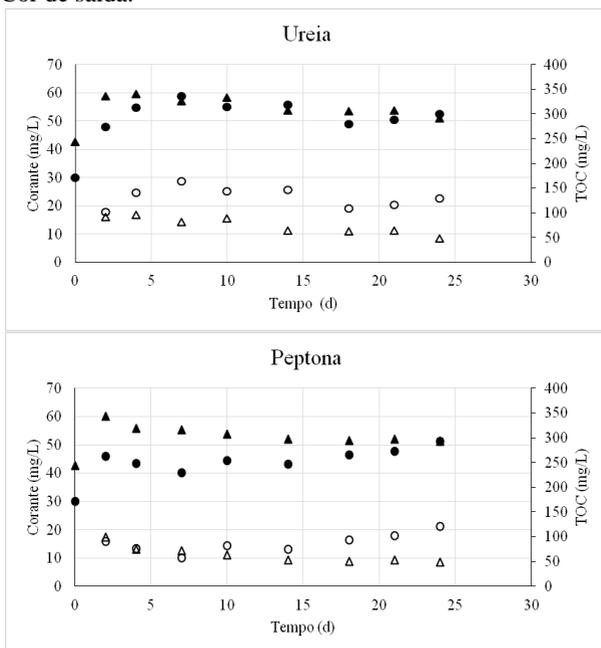
A segunda etapa, conforme dito no item 2.7.1.2, fez-se a impregnação utilizando fontes de nitrogênio compostos orgânicos mais complexos para comparar com o melhor resultado obtido na primeira etapa que utilizou fontes inorgânicas. Nesta segunda etapa o material não foi submetido a ativação ácida e a fonte de fósforo e potássio foi K_2HPO_4 .

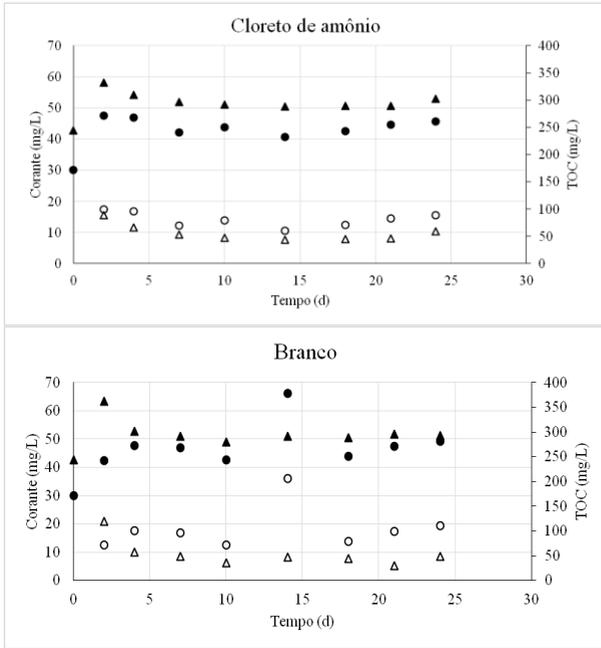
A Figura 23 representa graficamente o perfil de variação da concentração do corante ao longo do ensaio de formação do biofilme.

Neste gráfico é possível analisar que para todas as situações as variações de concentrações são bem próximas e que, mesmo com o acumulando inicial pela reposição da solução de alimentação, logo nos primeiros dias os reatores entraram em regime e o que era alimentado era biodegradado, satisfazendo a proporção e as concentrações não se acumulavam consecutivamente.

Figura 23 – Perfil de concentração do corante para os 27 dias de formação do biofilme.

Legenda: (▲) TOC de entrada; (△) TOC de saída; (●) Cor de entrada; e (○) Cor de saída.





Os valores médios da remoção de TOC e de corante são apresentados na Tabela 14. Nesta, pode-se verificar que as porcentagens de remoção são semelhantes, no entanto, os valores dos desvios da remoção da cor são diferentes, sendo o menor valor do suporte impregnado com ureia.

Tabela 14 - Redução média de TOC e cor durante a formação do biofilme

	% TOC	% COR
Ureia	75,81±7,03	53,35±7,78
Peptona	78,40±7,98	63,58±9,41
NH4Cl	80,49±7,03	65,47±10,38
Branco	81,08±12,24	58,62±19,09

A Figura 24 representa os gráficos de varredura no espectro VIS e confirmam o resultado apresentado anteriormente, sendo o melhor resultado para o suporte impregnado com ureia, apresentando também a maior taxa de biodegradação inicial, entre 0 e 24 horas.

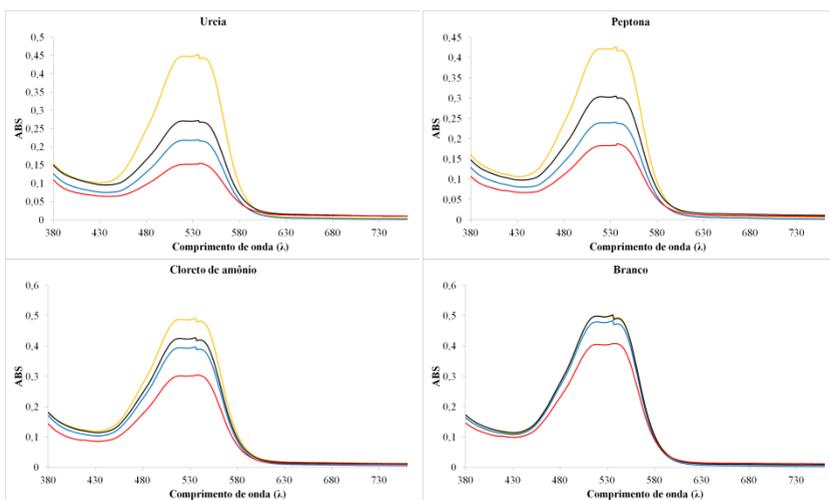
No Geral, os três tratamentos para o suporte nutricional apresentaram resultado maior para eficiência de biodegradação do corante RR141, nas condições experimentais estudadas, quando comparado com o resultado para o biofilme formado sobre o suporte sem tratamento e o inóculo em suspensão.

Na

Figura 25 observa-se o percentual de remoção de corante e de Carbono Orgânico Total (COT), para cada situação de suporte nutricional, no tempo final da cinética de biodegradação.

Figura 24 - Gráficos de Varredura, no espectro visível (λ 380 – 760 nm), da degradação do corante nos tempos 0, 24, 48 e 100 horas. Degradação por biofilme formado sob suporte impregnado.

Legenda: Tempo (—) 0; (—) 24; (—) 48; e (—) 100 horas;



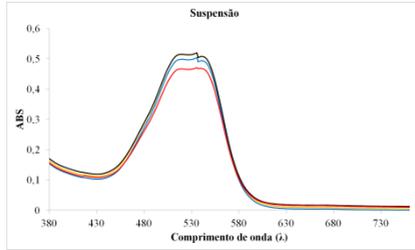
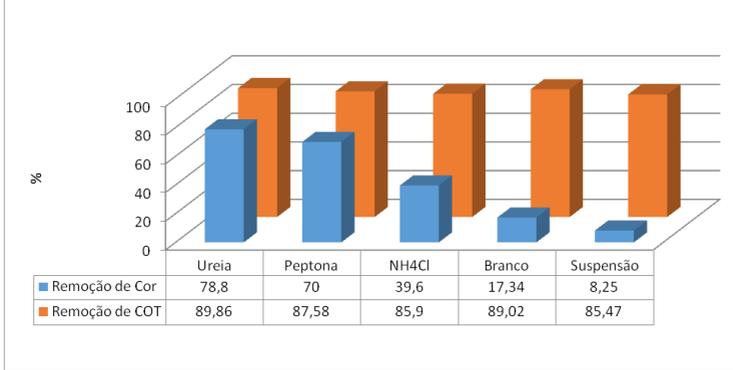


Figura 25 - Gráfico da remoção de Corante e de COT, ao fim das cinéticas.



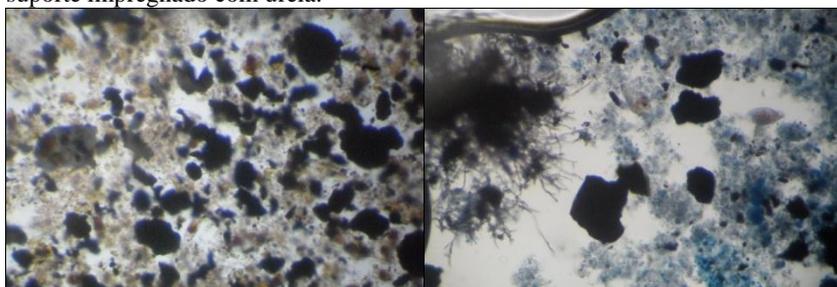
O gráfico revela que a situação de impregnação que apresentou o melhor resultado para a degradação do corante foi o suporte com a ureia, seguido por peptona, cloreto de amônio, suporte em branco e, como o pior resultado, o inóculo apenas em suspensão. A remoção de TOC foi semelhante para todas as situações apresentando uma atividade de lodo boa em todas as situações, mas, por outro lado, a degradação do corante foi diferente. Isso pode ser explicado pela natureza do corante, sendo uma fonte de carbono de difícil degradação, e pela configuração do biofilme formado.

4.2.3. Biofilme formado

Após a cinética de biodegradação, fez-se a microscopia ótica do biofilme a fim de analisar o biofilme formado em cada situação proposta na segunda etapa. Nas figuras 26, 27 e 28 observam-se as estruturas dos biofilmes formados sobre os suportes impregnados com micronutrientes.

Para todos os casos, na imagem da esquerda foi utilizado o corante Lugol 2% e a imagem da direita foi utilizado o corante Lactofenol azul algodão. Esses corantes permitem a visualização das estruturas de paredes celulares, pois cora os amiloplastos, e dos fungos, respectivamente.

Figura 26 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sobre suporte impregnado com ureia.



No suporte impregnado com Ureia possuem maior densidade de aglomerados e presença de microrganismos ativos, seguido pelo biofilme formado no suporte impregnado com Peptona. Em todos os casos houve crescimento e a imobilização dos microrganismos sobre a superfície externa dessas partículas.

Observou-se que a distribuição de microrganismos sobre a superfície externa das partículas não era homogênea, com algumas regiões de grandes aglomerados de bactérias e outros com uma baixa concentração de microrganismos assim como o retratado por Ulson de Souza et al. (2011) em biofilme formado sobre carvão ativado. Por fim, o cloreto de amônio apresentou o pior resultado com colônias pouco densas e células inativas.

Figura 27 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sob suporte impregnado com Peptona.

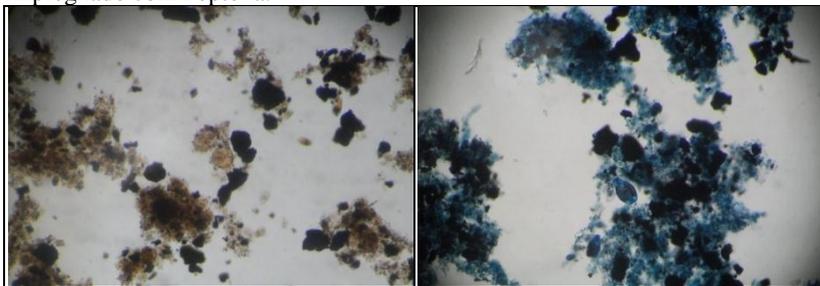
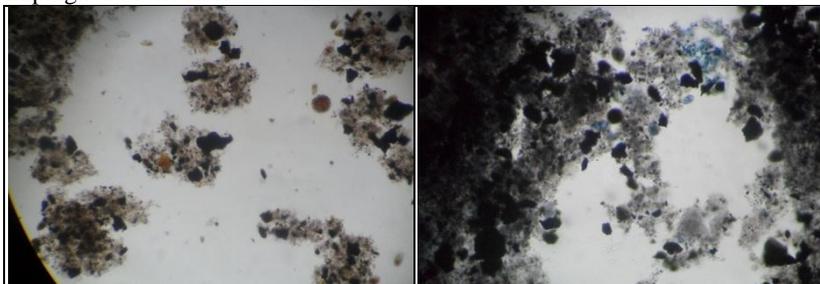


Figura 28 - Imagens obtidas a partir de microscopia ótica. Biofilme sob suporte impregnado com cloreto de amônio.



5. CONCLUSÕES

Tanto o inóculo, como o material de suporte utilizado mostraram boas características para a adesão dos microrganismos ao suporte, o que fez o biofilme formado ser eficiente na degradação do corante. O material carbonoso proveniente da pirólise do lodo do tratamento de efluente da indústria têxtil, utilizado nesse estudo como adsorvente para os compostos nutricionais e suporte para biofilme, possui um diâmetro médio de 122 μm , área superficial de 135,4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 76,9 Å , caracterizado como mesoporos.

No planejamento fatorial, realizado na primeira etapa dos experimentos, obtiveram-se os resultados para a biodegradação do corante por biofilme formados em suportes impregnados por micronutrientes variando os parâmetros de fonte de Nitrogênio, Fósforo e Potássio, com e sem ativação química previa. O melhor resultado foi obtido pelo suporte sem ativação ácida e impregnado com K_2HPO_4 e NH_4Cl , com 62,54% de remoção de corante em 129 h.

Além de poder obter a melhor situação de impregnação para formação do biofilme, o planejamento fatorial permitiu avaliar as interações existentes entre os parâmetros e avaliar a real significância desses na resposta de biodegradação do corante pelo biofilme formado. Conclui-se que, para os dois compostos estudados como fonte de PK, não houve diferença significativa e que a ativação ácida teve efeito negativo na resposta.

A partir desse resultado, a segunda etapa consistiu-se em impregnar o suporte com compostos mais complexos fonte de nitrogênio. A impregnação com ureia resultou em uma biodegradação de 50% em 90 h de ensaio contra 46% de redução de cor para a Peptona, no mesmo tempo de ensaio. Considerando-se que a eficiência de remoção é muito próxima entre estas duas fontes de nitrogênio, a ureia é um composto de menor complexidade e custo, sendo, portanto, mais atrativa sob o aspecto comercial.

Com os resultados obtidos na segunda etapa para a remoção de COT e de corante, para o tempo final da cinética, conclui-se que a remoção de carga orgânica foi muito semelhante entre as situações apresentadas, variando entre 86 e 89%. Com relação a remoção de cor, o suporte com a ureia adsorvida apresentou um resultado de 100% de aumento de eficiência na remoção de corante, com relação ao teste em branco.

As imagens obtidas pela análise em microscopia ótica demonstraram um biofilme denso e com boa atividade no suporte impregnado com ureia, podendo-se destacar a presença de fungos, microrganismos muito estudados pela biodegradação de corantes.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovam a efetividade e o potencial para utilização de biofilmes, suportados no adsorvente obtido da pirólise do lodo do tratamento e efluente da indústria têxtil, com enriquecimento nutricional, para a melhoria do desempenho do processo biológico utilizado na ETA nas indústrias deste setor.

6. RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas neste trabalho, recomenda-se:

- a) Estudos do processo de impregnação, como cinéticas de adsorção dos micronutrientes, que seriam de fundamental importância para a melhor compreensão dos resultados favoráveis quando utilizados suporte impregnados.
- b) Análise da efetiva impregnação dos micronutrientes realizando a caracterização química do suporte após as etapas de impregnação.
- c) Avaliar outros micronutrientes como ferro e manganês e até mesmo uma fonte de carbono para a solução nutriente, além da sacarose utilizada neste estudo.
- d) Avaliar a remoção de cor de efluentes sintéticos, simulando os reais, e efluente reais.
- e) Avaliar a formação do biofilme, através da quantificação da biomassa e do tipo de biota existente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. Manual de engenharia têxtil, v. 2. **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1984.

BABIĆ, B. M. et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BABU, B. R. et al. Cotton Textile Processing : Waste Generation and Effluent Treatment. **The Journal of Cotton Science**, v. 11, p. 141–153, 2007.

BARRAGÁN, B. E.; COSTA, C.; CARMEN MÁRQUEZ, M. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 73–81, jan. 2007.

BARROS NETO, B. .; SCARMINIO, I. S. .; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. [s.l: s.n.].

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

BONILLA, K. A. S. **Tratamento combinado de ozonização e biológico com biofilme para a remoção de cor e dco de efluentes têxteis**. [s.l.] UFSC, 2009.

BORZANI, W. et al. **Biotecnologia Industrial - Volume 1**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CAO, J.-P. et al. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. **Fuel**, v. 104, p. 1–6, 2013.

COSTA, K. K. DA. **Análise das interações sólido-sólido ciclones por experimentação numérica e física**. [s.l.] Universidade Regional de Blumenau, 2012.

COSTERTON, J.; LEWANDOSKI, Z. Microbial biofilms. **Annual Reviews Microbiol**, v. 49, p. 711–45, 1995.

DE SOUZA, S. M. A G. U.; BRANDÃO, H. D. L.; ULSON DE SOUZA, A. A. Modeling of liquid pollutant biodegradation process in a fluidized bed reactor with biofilm. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 162–173, 2008.

DE SOUZA, S. M. DE A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; DE SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 35–42, 2010.

DIAS, M. **Biodegradação de Compostos BTEX em Reator com Biofilme Suportado em Xisto Retornado**. Tese (doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DUARTE, L. DA C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

FIGUEIREDO, J. . et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.

FIGUEIREDO, S. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais contendo quitina**. Porto, Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2002.

FREITAS, K. R. DE. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

GEADA, O. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. [s.l.] Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.

GEBARA, D. **Desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário** DIB Gebara **Desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

HAN, L. et al. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 199–206, 2010.

HSIU-MEI, C. et al. Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers. v. 161, p. 1384–1390, 2009.

JACQUES, G. V. **Aplicação de Adsorventes Carbonosos na Regeneração de Água e de Efluentes Têxteis**. (Relatório Parcial - Programa de Iniciação Científica) Departamento de Engenharia Química e Alimentos , UFSC, 2016.

KAUR, A. et al. Physico-chemical analysis of the industrial effluents and their impact on the soil microflora. **Procedia Environmental Sciences**. v. 2, p. 595–599, 2010.

KUNZ, A. et al. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LANGER, S. et al. Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste. **Anaerobe**, v. 29, p. 44–51, 2014.

LEAL, T. W. **TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS ADSORTIVOS VISANDO O REÚSO DA ÁGUA**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

LESAGE, N.; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 3, p. 303–307, 2008.

MELLO, J. M. M. DE. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MELLO, J. M. M. DE et al. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor-Modeling and simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 70, n. 1–2, p. 131–139, 2010.

MOHAN, S. V. et al. 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, p. 424–33, nov. 2013.

MOUSAAB, A. et al. Upgrading the performances of ultrafiltration membrane system coupled with activated sludge reactor by addition of biofilm supports for the treatment of hospital effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 456–463, fev. 2015.

NGUYEN, L. N. et al. Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor-granular activated carbon (MBR-GAC) system. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 169–173, 2012.

OLIVEIRA, L. M. D. E. **Adsorção de Cromo VI em carvão ativado granular**. Euímica Industrial, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: uma Revisão. **HOLOS-ISSN 1807-1600**, v. 5, p. 98–106, 2013.

PORWAL, H. J.; MANE, A. V.; VELHAL, S. G. Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 1–15, mar. 2015.

RAO, N. C. et al. Treatment of composite chemical wastewater by aerobic GAC-biofilm sequencing batch reactor (SBGR). **Journal of hazardous materials**, v. 124, n. 1–3, p. 59–67, 30 set. 2005.

REDDY, S. et al. The removal of composite reactive dye from dyeing unit effluent using sewage sludge derived activated carbon. **Tur. J. Engg. Env. ...**, v. 30, n. 6, p. 367–373, 2006.

SONAI, G. G. **Ativação de Adsorventes Carbonosos pPara a Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUZA, A. A. U. et al. **Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes**. Patente INPI – RJ PI 0703.182-3, 2007.

ULSON, A. et al. Application of biofilm in the degradation os contaminants industrial effluents In: Application of Biofilm in the Degradation of

Contaminants in Industrial Effluents Florianópolis, 2011.

VAN DER ZEE, F. P. et al. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water research**, v. 37, n. 13, p. 3098–109, jul. 2003.

VASQUES A.R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ZAGO, J. F. **Influência das Características Físico-Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas**. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO CORANTE R141

A análise de espectrometria de absorção molecular UV-VIS baseia-se na medida da transmitância (T) ou na absorbância (A) de soluções colocadas em cubetas transparentes. Esta análise é aplicada sempre que se deseja quantificar espécies orgânicas ou inorgânicas que possuem interação no espectro UV-VIS.

Segundo SONAI (2012) *apud* (HOLLER et al., 2009), a concentração do analito relaciona-se linearmente com absorbância pela lei de Beer, conforme equação abaixo:

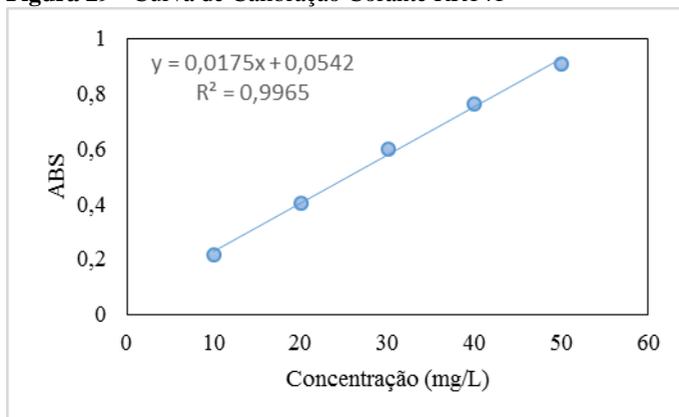
$$A = a \times b \times c$$

Sendo:

- A Absorbância
- a Absortividade, $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$
- b Concentração do analito, $g \cdot L^{-1}$
- c Caminho óptico da amostra, cm

O equipamento utilizado para obter os resultados foi um *Shimadzu*, modelo 1240. Preparou-se 5 soluções de diferentes concentrações, variando de 10 a 50 $mg \cdot L^{-1}$, e a partir dessas foram lidas suas respectivas absorbâncias em comprimento de onda (λ) de 450 nm. A partir dos resultados, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 29 e possibilitou assim determinar a sua concentração em soluções após o experimento de biodegradação.

Figura 29 - Curva de Calibração Corante RR141



APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE PELO METODO BOEHM

Para a quantificação de Grupos Básicos, adicionou-se 1 g de carvão em um erlenmeyer com 50 ml de HCl 0,1 M padronizado. Os erlenmeyers foram deixados em shaker orbital por 24 horas a 100 rpm e 25°C. Após esse tempo, as amostras foram filtradas a vácuo e o carvão descartado. A solução filtrada foi titulada com solução padrão de NaOH 0,1 M padronizada adicionando 3 gotas de fenolftaleína como indicador.

$$G_{\text{Básicos}} = \frac{[(V_{\text{gasto para titular a amostra}} - V_{\text{gasto para titular o branco}}) \cdot FC_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}] \cdot V_{\text{total(HCl+NaHCO}_3)}}{V_{\text{de solução para a titulação (10ml)}} \cdot m_{\text{carvão adicionado}}}$$

Para a quantificação dos grupos ácidos como grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, adicionou-se 1 g de carvão em um erlenmeyer com 50 ml de NaOH 0,1 M padronizado, 1 g de carvão em um erlenmeyer com 50 ml de Na₂CO₃ 0,1 M e 1 g de carvão em um erlenmeyer com 50 ml de NaHCO₃ 0,1 M, respectivamente. Os erlenmeyers foram deixados em shaker orbital por 24 horas a 100 rpm e 25°C. Após esse tempo, as amostras foram filtradas a vácuo e o carvão descartado. Pegou-se 10 ml de cada filtrado e fez-se a titulação adicionando excesso de HCl conforme segue: para a titulação do Carbonato de Sódio, foi adicionou-se 15 ml de solução HCl 0,1 M; para a titulação do Bicarbonato de Sódio, foi adicionou-se 20 ml de solução HCl 0,1 M; para a titulação do Hidróxido de Sódio, foi adicionou-se 15 ml de solução HCl 0,1 M. Os erlenmeyers foram levados a banho maria por 30 minutos a temperatura de 80°C para que houvesse a evaporação do ácido carbônico formado. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e depois foi realizada a titulação com solução padrão de NaOH 0,1 M padronizada utilizando fenolftaleína como indicador. O branco foi feito tirando-se uma alíquota de 10 ml de cada uma das 3 soluções e adicionando os excessos de HCl respectivos. Os cálculos foram realizados conforme as equações:

$$G_{\text{Carboxílicos}} = \frac{[(V_{\text{gasto para titular a amostra}} - V_{\text{gasto para titular o branco}}) \cdot FC_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}] \cdot V_{\text{total(HCl+NaHCO}_3\text{)}}}{V_{\text{de solução para a titulação (10ml)}} \cdot m_{\text{carvão adicionado}}}$$

$$G_{\text{Lactônicos}} = \frac{[(V_{\text{gasto para titular a amostra}} - V_{\text{gasto para titular o branco}}) \cdot FC_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}] \cdot V_{\text{total(HCl+ Na}_2\text{CO}_3\text{)}}}{V_{\text{de solução para a titulação (10ml)}} \cdot m_{\text{carvão adicionado}}}$$

– $G_{\text{carboxílico}}$

$$G_{\text{Fenólicos}} = \frac{[(V_{\text{gasto para titular a amostra}} - V_{\text{gasto para titular o branco}}) \cdot FC_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}] \cdot V_{\text{total(HCl+NaOH)}}}{V_{\text{de solução para a titulação (10ml)}} \cdot m_{\text{carvão adicionado}}}$$

– $G_{\text{carboxílico}} - G_{\text{Lactônicos}}$