



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

LAB MASSA  
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA  
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

## **Tratamento de efluente da indústria têxtil através de biofilme em suporte carbonoso impregnado com nutrientes**

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

Aluna: Jéssica Mulinari

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadoras: Prof.<sup>a</sup> Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dra. Heloísa de Lima Brandão

Florianópolis  
2018



Jéssica Mulinari

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL  
ATRAVÉS DE BIOFILME EM SUPORTE CARBONOSO  
IMPREGNADO COM NUTRIENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadoras: Prof.<sup>a</sup> Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza e Dra. Heloísa de Lima Brandão.

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Mulinari, Jéssica

Tratamento de efluente da indústria têxtil  
através de biofilme em suporte carbonoso impregnado  
com nutrientes / Jéssica Mulinari ; orientador,  
Antônio Augusto Ulson de Souza , coorientadora,  
Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ,  
coorientadora, Heloísa de Lima Brandão, 2016.  
149 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2016.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Efluente têxtil. 3.  
Biofilme. 4. Suporte carbonoso. 5. Tratamento  
aeróbio. I. Ulson de Souza , Antônio Augusto . II.  
Guelli Ulson de Souza , Selene Maria de Arruda .  
III. Brandão, Heloísa de Lima IV. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química. V. Título.

Jéssica Mulinari

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL  
ATRAVÉS DE BIOFILME EM SUPORTE CARBONOSO  
IMPREGNADO COM NUTRIENTES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 14 de setembro de 2018.

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Cíntia Soares  
Coordenadora do Curso

---

Prof.<sup>a</sup> Dr. Antônio  
Augusto Ulson de  
Souza  
Orientador  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Selene  
Maria de Arruda Guelli  
Ulson de Souza  
Coorientadora  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Dra. Heloísa de Lima  
Brandão  
Coorientadora  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Erasmo Mancusi, Dr.  
Università degli Studi del Sannio

---

Profa. Helen Treichel, Dra.  
Universidade Federal da Fronteira Sul

---

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



Aos meus pais, Alcemir e Maria Ines  
Mulinari, e à minha vó Nilda, pelo  
apoio e amor incondicional.



## AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos professores orientadores Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Heloísa de Lima Brandão, pela confiança creditada a mim.

À empresa Coteminas, pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa.

Aos colegas e amigos do LABMASSA, pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

Ao professor Adriano da Silva, pela disponibilidade e ajuda na modelagem das cinéticas.

Ao Tarcísio W. Leal, por todo o auxílio durante o mestrado.

Às colegas Sarah M. Pasini e Alexsandra Valério, pelo auxílio no MEV.

Ao Prof. Diego Peres Netto e à técnica Meri Zaneti do Laboratório de Nutrição Animal, pela disponibilidade e ajuda na realização das análises de Kjeldahl.

Às colegas Tamires Costa e Aline Novak, por me ensinarem a operar o TOC e o absorção atômica.

Ao corpo técnico do LAMEB, pela disponibilidade e ajuda na operação do microscópio óptico, principalmente às técnicas Chirle e Laise.

À Regilene Sousa e Monique Juna, pela amizade e companheirismo durante o mestrado.

Aos amigos Bruno Venturin e Rueliton Sartori, por estarem presentes mesmo longe.

À Sandra, por ter me acolhido nos primeiros meses em Florianópolis.

Ao Francisco W. Reichert Jr., pelo companheirismo, amor e cumplicidade durante todos esses anos.

Aos meus pais, Alcemir e Maria Ines, e à minha vó Nilda, pelo apoio e amor incondicional.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.



*O papel dos infinitamente pequenos na natureza é infinitamente grande.*

(Louis Pasteur)



## RESUMO

O efluente gerado pela indústria têxtil possui um grande potencial poluidor devido à alta concentração de produtos químicos e coloração intensa. Os tratamentos convencionais, além de produzirem um grande volume de lodo, não conseguem remover a cor do efluente de modo satisfatório. Neste trabalho avaliou-se o uso de biorreatores aeróbios de biofilme utilizando um suporte carbonoso impregnado com nutrientes para a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes têxteis. Testou-se o suporte sem impregnação (S), impregnado com potássio, fósforo e nitrogênio (S1) e também com enxofre e cálcio (S2). A adsorção de nutrientes aumentou 143% o teor de potássio, 8% de fósforo e 93% de nitrogênio para o suporte S1. Para o suporte S2, aumentou 85% de potássio, 6% de fósforo, 87% de nitrogênio, 9% de cálcio e 188% de enxofre. Os suportes S, S1 e S2 foram testados em uma solução do corante Reactive Red 141, em um efluente têxtil sintético e em um efluente têxtil real. Também testou-se a biomassa em suspensão isoladamente e com o suporte S. Na fase de formação do biofilme, os biorreatores com os suportes S1 e S2 atingiram o estado estacionário cinco dias antes, comparativamente ao suporte S. Nos ensaios cinéticos a remoção de cor foi de  $21,14 \pm 0,12$  % e  $82,86 \pm 0,41$  % com a biomassa em suspensão e no ensaio contendo também o suporte S, respectivamente, após 120 h. Para os ensaios apenas com biofilme, a remoção de cor foi de  $43,21 \pm 2,54$  % para o suporte S,  $78,38 \pm 0,98$  % para o suporte S1 e  $76,15 \pm 1,03$  % para o suporte S2. Embora as remoções de cor ao final da cinética tenham sido semelhantes para os dois suportes impregnados, o suporte S2 apresentou uma maior remoção após 24 h. Em relação à degradação de matéria orgânica, não houve diferenças consideráveis entre os ensaios. Os resultados dos testes com efluente sintético foram semelhantes aos da solução corante e, para o efluente real, o suporte S2 proporcionou uma maior remoção de cor total. A remoção de cor da solução corante segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e os modelos de Moser e Tessier se ajustam bem os dados. A taxa específica máxima de remoção de cor foi maior para os suportes impregnados, assim como a concentração de saturação foi menor, demonstrando que a biomassa imobilizada nesses suportes apresenta maior afinidade ao corante. Desse modo, a adsorção prévia de nutrientes ao suporte carbonoso se mostrou um método eficaz de aumentar a remoção de cor de efluentes têxteis.

**Palavras-chave:** Biofilme. Suporte carbonoso. Nutrientes. Efluente têxtil.



## ABSTRACT

The effluent generated by the textile industry is among the liquid effluents with the highest polluting potential due to the high concentration of chemicals and intense coloring. However, conventional treatments, besides producing a large volume of sludge, cannot satisfactorily remove the color of the effluent. Based on this, the use of aerobic biofilm bioreactors was evaluated using a carbonaceous carrier impregnated with nutrients for the removal of color and organic matter from textile effluent. The carrier (S) was impregnated with potassium, phosphorus and nitrogen (S1), and sulfur and calcium (S2). The adsorption of nutrients increased 143% the potassium content, 8% phosphorus and 93% nitrogen for the carrier S1. For S2, the increases were 85% potassium, 6% phosphorus, 87% nitrogen, 9% calcium and 188% sulfur. Supports S, S1 and S2 were tested in a solution of Reactive Red 141 dye, in a synthetic textile effluent and in a real effluent. Free biomass and free biomass with S carrier were also tested. In the biofilm formation phase, the bioreactors with S1 and S2 carriers reached steady state five days earlier than bioreactors with S. In the kinetic tests, free biomass presented a color removal of  $21.14 \pm 0.12$  % while the assay containing also the S carrier had a removal of  $82.86 \pm 0.41$  % after 120 hours. For biofilm-only assays, the color removal was  $43.21 \pm 2.54$  % for carrier S,  $78.38 \pm 0.98$  % for S1 and  $76.15 \pm 1.03$  % for S2. Although the color removals at the end of the kinetics were similar for the two impregnated carriers, S2 showed a greater removal after 24 hours. No differences between the trials were observed for the degradation of organic matter. The results of the tests with synthetic effluent were similar to those of the dye solution. For the real effluent, the S2 carrier provided a greater total color removal. The color removal of the dye solution follows a pseudo-second order kinetics and the Moser and Tessier models fit the data well. The maximum specific rate of color removal was higher for the impregnated carriers, as well as the saturation concentration was lower, demonstrating that the biomass immobilized in these carriers presents greater affinity to the dye. Thus, previous adsorption of nutrients to the carbonaceous support has proved to be an effective method of enhancing the color removal of textile effluents.

**Keywords:** Biofilm. Carbonaceous support. Nutrients. Textile effluent.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma do processo de beneficiamento têxtil .....	32
Figura 2 - Exemplo de estrutura química de um azo-corante.....	34
Figura 3 - Esquemática de um tratamento convencional utilizado na indústria têxtil.....	35
Figura 4 - Exemplo de biofilme formado em partículas de carvão ativado.....	37
Figura 5 - Esquema simplificado das etapas de desenvolvimento de um biofilme.....	38
Figura 6- Fluxograma síntese das etapas realizadas no estudo .....	55
Figura 7 – Estrutura molecular do corante RR141.....	60
Figura 8 - Espectros de absorção de luz dos corantes RO107 (—), RR141 (—) e RB198 (—), e do efluente real com os corantes (—) .....	65
Figura 9 – Ilustração do processo de adsorção sequencial dos nutrientes ao suporte .....	66
Figura 10 – Esquema representando o aparato experimental utilizado para os ensaios de biodegradação de efluente têxtil.....	71
Figura 11 – Imagens obtidas por MEV para o lodo pirolisado utilizado como suporte com aumento de (a) 300x e (b) 2500x.....	80
Figura 12 – Cinética de dessorção dos nutrientes impregnados no suporte S1.....	91
Figura 13 – Cinética de dessorção dos nutrientes impregnados no suporte S2.....	92
Figura 14 – Degradação diária de cor durante a etapa de formação do biofilme para os suportes S, S1 e S2 .....	93
Figura 15 – Degradação diária de COT durante a etapa de formação do biofilme para os suportes S, S1 e S2 .....	94
Figura 16 – Cinética de biodegradação de cor da solução corante.....	96
Figura 17 – Comparativo entre a degradação de cor da solução corante alcançada pelos diferentes ensaios nos tempos de 24 e 120 h.....	97
Figura 18 – Biodegradação de matéria orgânica da solução corante.....	98
Figura 19 - Cinéticas de biodegradação de cor de efluente têxtil sintético .....	99
Figura 20 - Comparativo entre a degradação de cor do efluente têxtil sintético alcançada pelos diferentes ensaios nos tempos de 24 e 120 h .....	100
Figura 21 - Cinéticas de biodegradação da matéria orgânica presente no efluente têxtil sintético .....	101

Figura 22 – Comparativo entre os ciclos C1, C2 e C3 para as diferentes condições testadas com efluente têxtil sintético para 24 h e 120 h de degradação de cor .....	102
Figura 23 – Variação da cor total do efluente real com base na área sob a curva do espectro de absorção de luz.....	105
Figura 24 – Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 436 nm.....	106
Figura 25 – Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 525 nm.....	107
Figura 26 - Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 620 nm.....	107
Figura 27 – Biodegradação de matéria orgânica para os ensaios com efluente sintético .....	108
Figura 28 – Microscopias eletrônicas de varredura do suporte carbonoso antes da formação do biofilme (a) e dos suportes (b) S, (c) S1 e (d) S2 após o ensaio de biodegradação com efluente sintético utilizando um aumento de 2500x.....	109
Figura 29 – Micrografia óptica do biofilme formado nos ensaios com efluente sintético sobre o suporte S (a, b), S1 (c, d) e S2 (e, f) com aumentos de 10 e 40x.....	111
Figura 30 – Micrografias ópticas dos ensaios com efluente sintético contendo apenas biomassa em suspensão com aumento de 40x .....	113
Figura 31 – Micrografias ópticas do biofilme formado no teste com efluente real sobre os suportes S (a) e S2 (b) com aumento de 40x.....	113
Figura 32 – Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem para as diferentes condições testadas .....	115
Figura 33 – Dados experimentais de concentração do corante RR141 ao longo do tempo e ajustes dos modelos de Monod (a) e Tessier (b) .....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do efluente gerado por diferentes etapas do processo produtivo têxtil .....	32
Tabela 2 – Pesquisas realizadas no LABMASSA utilizando lodo biológico pirolisado no tratamento de diversos contaminantes.....	43
Tabela 3 – Ácidos e bases segundo Teoria HSAB.....	48
Tabela 4 – Modelos cinéticos que não consideram o fenômeno de inibição.....	51
Tabela 5 – Composição e características do efluente sintético .....	61
Tabela 6 – Características dos corantes utilizados na tricromia em efluente real.....	64
Tabela 7 – Composição da solução nutriente .....	71
Tabela 8 – Densidade de diferentes materiais utilizados como suporte de biofilme em reatores biológicos .....	80
Tabela 9 – Resultados da análise de EDX para a composição qualitativa da superfície do material suporte.....	81
Tabela 10 – Características do lodo biológico utilizado como inóculo.	81
Tabela 11 – Características do efluente têxtil sintético .....	83
Tabela 12 – Características do efluente têxtil real.....	85
Tabela 13 – Quantidades de nutrientes adsorvidas e dessorvidas durante as impregnações (análise da solução de impregnação) .....	88
Tabela 14 – Quantidades de nutrientes presentes nos suportes S, S1 e S2 através da análise das soluções de digestão.....	88
Tabela 15 – Quantidade de nutrientes presentes no meio para os diferentes suportes utilizados .....	89
Tabela 16 – Quantidade de biomassa em cada ensaio em termos de SSV e proteína.....	102
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para a biodegradação de cor da solução corante para os modelos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	114
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos para a biodegradação de cor da solução corante para os modelos de Monod, Moser e Tessier.....	117



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
ABS	Absorbância
AOAC	Association of Analytical Communities
APHA	American Public Health Association
BMM	Basal Mineral Medium
BTEX	Compostos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BTX	Compostos Benzeno, Tolueno e Xileno
CERMAT	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFZ	Durchsichts Farb Zahl
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR	Fourier-transform Infrared Spectroscopy
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
ISSO	International Standard Organization
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LAMEB	Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia
LNA	Laboratório de Nutrição Animal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
Ppm	Partes por Milhão
PVC	Policloreto de Polivinila
R <sup>2</sup>	Coefficiente de regressão
R <sup>2</sup> S	Variância
RMSE	Raiz do erro médio quadrático
Rpm	Rotações por Minuto
RB198	Reactive Blue 198
RO107	Reactive Orange 107
RR141	Reactive Red 141
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
At.	Atividade microbológica (%)
C1	Ciclo 1
C2	Ciclo 2
C3	Ciclo 3
$COT_f$	Concentração de carbono orgânico total final (mg/L)
$COT_0$	Concentração de carbono orgânico total inicial (mg/L)
$C_m^{calc}$	Concentração predita pelo modelo no ponto $m$
$C_m^{obs}$	Concentração experimental no ponto $m$
$F_{calc}$	Valor do F calculado
$I$	Concentração de inibidor
$k_0$	Constante cinética para reação de ordem zero
$k_1$	Constante cinética para reação de pseudo-primeira ordem
$k_2$	Constante cinética para reação de pseudo-segunda ordem
$K_D$	Constante do modelo cinético de Powel
$K_I$	Constante de inibição
$K_{I,P}$	Constante de inibição pelo produto
$K_{I,S}$	Constante de inibição pelo substrato
$K_M$	Constante de Michaelis-Menten
$K_S$	Constante de saturação do substrato
$l$	Caminho óptico (m)
$m$	Massa (g)
$m_0$	Massa inicial de amostra (g)
$m_{f1}$	Massa de amostra seca em estufa (g)
$m_{f2}$	Massa de sólidos fixos (g)
$n$	Constante de ajuste cinético do modelo de Moser
$n$	Número de pontos experimentais
$p$	Número de parâmetros ajustados
$P$	Concentração de produto
$r$	Velocidade de formação do produto metabólico ou remoção do produto
$r_m$	Velocidade máxima de formação do produto metabólico ou remoção do produto
$S$	Concentração do substrato
$S_0$	Concentração inicial de substrato
S	Suporte sem impregnação

S1	Suporte impregnado com potássio, fósforo e nitrogênio
S2	Suporte impregnado com potássio, fósforo, nitrogênio, cálcio e enxofre
Susp.	Biomassa em suspensão
t	Tempo
$V_0$	Volume inicial de amostra (L)
$V_a$	Volume de amostra titulada (mL)
X	Concentração de células microbianas
$X_0$	Concentração inicial de células microbianas
$Y_{X/S}$	Fator de conversão de substrato a células
$\mu_x$	Velocidade específica de crescimento microbiano
$\mu_m$	Velocidade específica máxima de crescimento microbiano

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	26
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>26</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>26</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	29
<b>2.1.1 Processo de beneficiamento têxtil .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.2 Efluentes da indústria têxtil .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1.3 Corantes têxteis .....</b>	<b>33</b>
2.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO APLICADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	35
2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOFILMES MICROBIANOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	37
<b>2.3.1 Material suporte para formação de biofilme .....</b>	<b>40</b>
2.4 NUTRIÇÃO DE MICRO-ORGANISMOS DO BIOFILME .....	44
2.5 ADSORÇÃO .....	46
2.6 CINÉTICAS DE BIODEGRADAÇÃO.....	48
2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	53
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1 SUPORTE PARA FORMAÇÃO DO BIOFILME .....	56
<b>3.1.1 Caracterização do suporte .....</b>	<b>56</b>
3.1.1.1 Determinação da densidade.....	56
3.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	57
3.2 INÓCULO.....	57
<b>3.2.1 Caracterização do inóculo .....</b>	<b>57</b>
3.2.1.1 Umidade e teor de sólidos totais.....	57
3.2.1.2 Sólidos fixos e sólidos voláteis.....	58
3.2.1.3 Sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.....	58
3.2.1.4 Atividade microbiológica do inóculo.....	59
3.3 CORANTE.....	59
3.4 EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO.....	60
<b>3.4.1 Caracterização do efluente têxtil sintético .....</b>	<b>60</b>
3.4.1.1 Carbono orgânico e carbono inorgânico.....	60
3.4.1.2 Condutividade.....	60
3.4.1.3 Turbidez.....	61
3.4.1.4 pH.....	61
3.4.1.5 Alcalinidade.....	62
3.4.1.6 Demanda Química de Oxigênio.....	62
3.4.1.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	62
3.5 EFLUENTE TÊXTIL REAL .....	63
<b>3.5.1 Caracterização do efluente têxtil real.....</b>	<b>63</b>

3.6 IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE COM NUTRIENTES .....	65
3.6.1 Digestão do material suporte para quantificação de potássio e cálcio	66
3.6.2 Digestão do material suporte para quantificação de fósforo.....	66
3.6.3 Digestão do material suporte para quantificação de enxofre.....	67
3.6.4 Quantificação de fósforo adsorvido.....	68
3.6.5 Quantificação de potássio e cálcio adsorvidos .....	68
3.6.6 Quantificação de nitrogênio adsorvido .....	69
3.6.7 Quantificação de enxofre adsorvido.....	69
3.6.8 Cinéticas de dessorção dos nutrientes .....	70
3.7 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA.....	70
3.7.1 Formação do biofilme.....	70
3.7.2 Adaptação do biofilme e da biomassa em suspensão .....	72
3.7.3 Cinética de biodegradação de solução corante.....	73
3.7.4 Cinética de biodegradação de efluente têxtil sintético .....	74
3.7.5 Reúso do biofilme.....	74
3.8 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA MICROBIANA.....	74
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	75
3.10 ENSAIO COM EFLUENTE TÊXTIL REAL .....	75
3.11 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	76
3.12 ESTUDOS CINÉTICOS .....	76
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>79</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE .....	79
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO .....	81
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO.....	82
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL REAL .....	85
4.5 IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE COM NUTRIENTES .....	87
4.5.1 Cinéticas de dessorção dos nutrientes .....	91
4.6 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA.....	93
4.6.1 Formação do biofilme.....	93
4.6.2 Adaptação do biofilme e da biomassa em suspensão .....	94
4.6.3 Biodegradação de cor e matéria orgânica da solução corante .....	95
4.6.4 Biodegradação de cor e matéria orgânica do efluente sintético .....	98
4.6.5 Avaliação do reúso do biofilme.....	101
4.7 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA MICROBIANA.....	102
4.8 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA COM EFLUENTE REAL .....	104
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	109
4.10 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	110
4.11 ESTUDO CINÉTICO .....	113
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>121</b>
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	122
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>

<b>APÊNDICE A – Espectro de absorção de luz e curva padrão do corante RR141.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE B – Curvas padrão utilizadas para quantificação dos nutrientes adsorvidos no suporte.....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE C – Análise de Kjeldahl.....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE D – Espectros de absorção de luz para a cinética com efluente real.....</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE E – Dados experimentais de concentração de corante ao longo do tempo para a cinética com solução corante.....</b>	<b>149</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a escassez dos recursos naturais impulsiona a busca por técnicas mais eficientes e limpas de tratamento dos resíduos gerados pelas atividades humanas. Entre os resíduos, destacam-se os efluentes industriais que, quando descartados indevidamente, comprometem a qualidade dos mananciais.

O efluente gerado pela indústria têxtil está entre os efluentes líquidos industriais de maior potencial poluidor, cuja concentração de produtos químicos e coloração intensa dificultam o tratamento (BABU et al., 2007). Os corantes presentes no efluente têxtil, mesmo em pequenas concentrações, podem ser altamente tóxicos à vida aquática e afetar a atividade fotossintética de corpos d'água (FRANCIS; SOSAMONY, 2016), além de serem recalcitrantes e gerarem produtos potencialmente carcinogênicos e mutagênicos (WANG et al., 2004).

O processo mais utilizado pelas indústrias têxteis para o tratamento de efluentes consiste na realização de uma etapa físico-química, geralmente coagulação/floculação e decantação, seguida de uma etapa biológica, comumente lodo ativado. No entanto, além de ser muito influenciado pela composição do efluente, o tratamento por lodo ativado produz um volume de lodo muito grande, gerando custos para disposição final desse resíduo (KUNZ et al., 2002).

Com base nisso, nota-se a importância de estudar sistemas alternativos, que promovam um tratamento mais eficiente com uma melhor remoção de cor e menor geração de lodo. Nesse sentido, o uso de biofilme na biodegradação de efluentes têxteis mostra-se promissor, sendo ainda pouco explorado. Estudos mostram que a utilização de biofilme reduz a área necessária para instalação dos sistemas de tratamento, reduz os custos de operação e gera uma menor quantidade de lodo, é resistente a choques de carga, permite a reutilização da biomassa microbiana, reduz o tempo de retenção hidráulica, entre outras vantagens (FATHEPURE; VOGEL, 1991; OXSPRING et al., 1996; KARAMANEV; SAMSON, 1998; SOUZA et al., 2011).

Sabe-se que o suporte utilizado para a formação do biofilme influencia muito a performance do sistema de tratamento de efluentes. O material e o tamanho do suporte interferem no comportamento hidrodinâmico dos biorreatores, assim como suas características superficiais influenciam na formação do biofilme (VAN LOOSDRECHT et al., 1995). No entanto, faltam estudos que avaliem a influência da composição do suporte na formação do biofilme e, consequentemente, na eficiência do tratamento de efluentes. Estudos mostram que o

desenvolvimento de biofilme em uma superfície sólida começa com a adsorção de nutrientes orgânicos e inorgânicos no material para então ocorrer a fixação dos micro-organismos (VAN LOOSDRECHT et al., 1990; COSTERTON et al., 1995). Com base nisso, a utilização de um suporte previamente impregnado com nutrientes pode reduzir o tempo necessário para a formação do biofilme, facilitando a aderência dos micro-organismos ao suporte. Além disso, pode promover a formação de um biofilme mais apto a degradar o composto de interesse, aumentando a taxa de degradação e diminuindo o tempo de retenção hidráulica do efluente no reator.

Desse modo, neste trabalho buscou-se avaliar a eficiência de remoção de cor e matéria orgânica de um efluente têxtil sintético e de um efluente têxtil real através de reatores aeróbios de biofilme. Para isso, utilizou-se um suporte carbonoso de baixo custo obtido por pirólise de lodo biológico têxtil impregnado com diferentes nutrientes.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal a redução da cor e da matéria orgânica presente em um efluente têxtil sintético e um efluente têxtil real através de reator aeróbio de biofilme utilizando suporte carbonoso impregnado com nutrientes.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Impregnar o suporte carbonoso com os nutrientes fósforo, potássio, nitrogênio, cálcio e enxofre;
- b) Determinar as quantidades de nutrientes adsorvidos no suporte e avaliar a dessorção desses nutrientes;
- c) Avaliar a formação de biofilme utilizando os diferentes suportes impregnados e o suporte sem impregnação em relação à degradação de cor e matéria orgânica;
- d) Avaliar e comparar as cinéticas de biodegradação de cor e matéria orgânica de uma solução contendo o corante RR141 utilizando os diferentes suportes impregnados, o suporte sem impregnação e a biomassa em suspensão;
- e) Avaliar e comparar as cinéticas de biodegradação de cor e matéria orgânica de um efluente têxtil sintético utilizando os

diferentes suportes impregnados, o suporte sem impregnação e biomassa em suspensão;

- f) Avaliar o reúso do biofilme em diversos ciclos consecutivos de tratamento de efluente sintético;
- g) Quantificar a biomassa microbiana presente em cada tratamento;
- h) Avaliar a formação de biofilme utilizando um efluente têxtil real;
- i) Avaliar a capacidade de biodegradação de cor e matéria orgânica do suporte impregnado, do suporte sem impregnação e da biomassa em suspensão utilizando um efluente têxtil real;
- j) Realizar um estudo cinético da biodegradação de cor na solução de corante a fim de obter os parâmetros cinéticos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os tópicos referentes à revisão da bibliografia existente sobre a utilização de biofilmes no tratamento de efluentes, principalmente efluentes da indústria têxtil. Será feita uma breve contextualização sobre o cenário atual da indústria têxtil no Brasil, enfatizando o processo de beneficiamento e a produção de efluentes líquidos. As principais técnicas de tratamento biológico de efluentes serão descritas, destacando-se o uso de biofilmes. Além disso, o processo de formação do biofilme também será apresentado assim como os principais aspectos técnicos, vantagens e desvantagens da utilização de reatores de biofilme.

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil compreende um grupo de estabelecimentos diversificados e fragmentados que produzem e/ou processam produtos têxteis (fibras, fios e tecidos) para posterior transformação em bens de consumo (BABU et al., 2007).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2017), o Brasil é o quarto maior produtor de malhas do mundo, tendo produzido aproximadamente 1,7 milhão de toneladas em 2017, o que gerou um faturamento de US\$ 45 bilhões, representando 5,7% do faturamento total da indústria de transformação do país. Entre as unidades da federação, os principais produtores têxteis são os estados de São Paulo e Santa Catarina, que concentram cerca de 60% da produção total do Brasil. Nestes estados, destacam-se a Região Metropolitana de São Paulo (SP), o Vale do Itajaí (SC) e Campinas (SP) tanto em número de parques fabris quanto em empregos gerados (BEZERRA, 2014).

A principal matéria-prima utilizada pela indústria têxtil brasileira é o algodão produzido no país, no entanto, as fibras sintéticas vêm ganhando cada vez mais espaço (VOGT, 2003; ABIT, 2017). A matéria-prima utilizada, assim como o produto ao qual se deseja produzir, influencia diretamente a escolha das etapas de beneficiamento têxtil.

#### 2.1.1 Processo de beneficiamento têxtil

O processo de beneficiamento têxtil engloba uma série de atividades aplicadas ao substrato têxtil com a finalidade de agregar características técnicas e estéticas exigidas pelo mercado consumidor (SENAI, 2015). O objetivo é transformar matérias-primas em tecidos

crus, alvejados, tingidos e/ou estampados (LEAL, 2014). Assim, as etapas envolvidas no beneficiamento têxtil variam e dependem da finalidade e das características do produto final desejado.

A primeira etapa compreende os processos de fiação, engomagem e tecelagem das fibras, que podem ser naturais (lã, seda, algodão, linho), não-naturais (viscose, acetato) ou sintéticas (poliamida, poliéster, acrílico). A fiação consiste na produção de fios a partir das fibras, que são abertas, limpas, paralelizadas, estiradas e torcidas a fim de conferir força e resistência ao material (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; LEAL, 2014). Antes de serem submetidos à tecelagem, os fios passam pela engomagem, sendo impregnados e revestidos com substâncias adesivas que ajudam a aumentar sua resistência mecânica. A tecelagem, por sua vez, se caracteriza pelo entrelaçamento dos fios e pode ocorrer de diferentes formas dependendo do tipo de tecido (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Após a tecelagem, o tecido passa por uma série de etapas de transformação que, segundo SENAI (2015) e Alcântara e Daltin (1996), podem ser divididas em beneficiamento primário, secundário e final:

a) beneficiamento primário: tem por objetivo preparar o substrato têxtil para as próximas etapas, principalmente para o tingimento, eliminando gomas, ceras, gorduras e sujeiras. Essa etapa inclui a limpeza da matéria-prima através de diferentes técnicas como chamoscagem, desengomagem, purga, merceirização, alvejamento químico, entre outras;

b) beneficiamento secundário: compreende as etapas de tingimento e estamparia. O tingimento consiste em colorir todo o tecido de uma só vez através do uso de corantes ou pigmentos. Já na estamparia, apenas uma parte do tecido é colorido ou todas as partes são coloridas com cores variadas a fim de imprimir cores ou desenhos localizados no material têxtil;

c) beneficiamento final: engloba os processos de acabamento que visam modificar as características físico-químicas do substrato têxtil, como o toque, a resistência à tração, a impermeabilização, entre outras. Pode se dar por processos químicos (amaciamento, tratamento antirrua, tratamento antichama, impermeabilização, etc.), processos físicos (flanagem, navalhagem, esmerilhagem, etc.) ou processos físico-químicos (gofragem, chintz, etc.).

Todas as etapas do beneficiamento têxtil produzem resíduos, podendo ser sólidos, líquidos e/ou gasosos. No entanto, o volume de efluentes líquidos gerados pela indústria têxtil chama a atenção não apenas pela quantidade, mas pelo potencial poluidor. De acordo com Babu et al. (2007), o principal desafio da indústria têxtil hoje é modificar as técnicas de produção para que o processo se torne mais sustentável,

minimizando a geração de resíduos e mantendo o preço competitivo. Para isso, a busca por corantes e produtos químicos ambientalmente seguros e a redução do custo do tratamento e disposição final dos efluentes é fundamental.

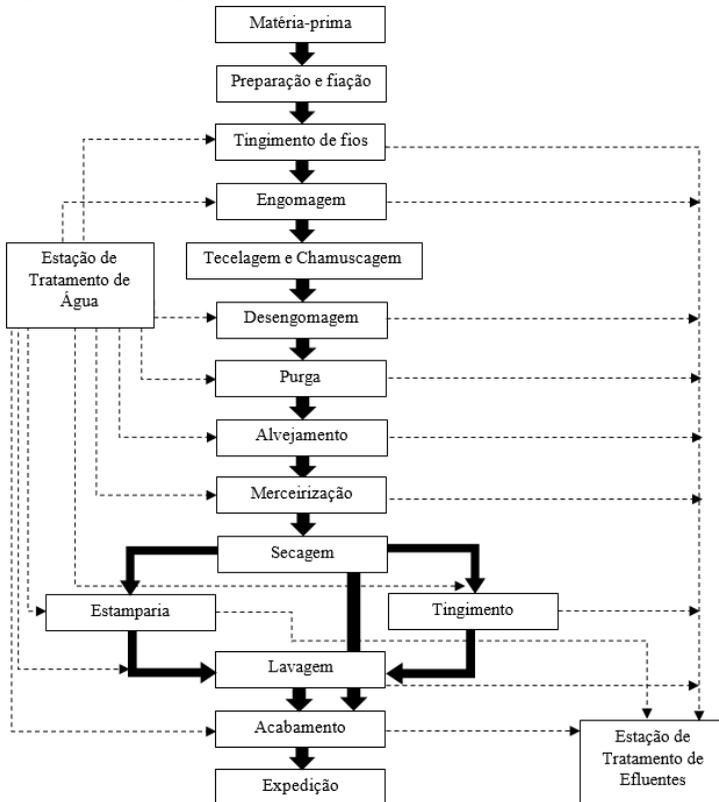
### **2.1.2 Efluentes da indústria têxtil**

Os efluentes gerados nas diversas etapas de beneficiamento têxtil variam muito em termos de composição devido à presença de impurezas nas fibras e aos produtos químicos utilizados (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). A Figura 1 esquematiza as principais rotas de entrada de água e saída de efluente das diversas etapas de produção têxtil.

Segundo Vandevivere, Bianchi e Verstraete (1998), as etapas de lavagem, alveamento e tingimento são as que apresentam o maior consumo de água e, portanto, a maior geração de efluentes. Esses efluentes apresentam forte coloração pois, segundo Khandegar e Saroha (2013), de 10 a 50% dos corantes utilizados na etapa de tingimento não são incorporados aos produtos, passando a compor o efluente das indústrias. Além dos corantes, o efluente têxtil é composto por auxiliares químicos utilizados no processo que contribuem para aumentar sua toxicidade.

Entre esses agentes destacam-se compostos orgânicos como graxas, gomas, amido, sabões, dextrinas, álcoois, ácidos e detergentes, e compostos inorgânicos contendo carbonato, sódio, sulfato, cloreto e metais (DUTRA, 2010). Essas substâncias conferem ao efluente uma alta demanda química de oxigênio (DQO), elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alto teor de sólidos suspensos totais e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002). A Tabela 1 apresenta os valores médios de alguns parâmetros analisados para diferentes etapas do processo produtivo. Nota-se que o maior valor de DQO é decorrente da purga, possivelmente devido ao arraste de óleos, graxas e surfactantes. Já o processo de tingimento se destaca pelos altos valores de pH, cor e condutividade elétrica (LEAL, 2014).

Figura 1- Fluxograma do processo de beneficiamento têxtil



Fonte: Adaptado de Braile e Cavalcanti (1979).

Tabela 1 - Parâmetros do efluente gerado por diferentes etapas do processo produtivo têxtil

Etapa	pH	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L)	Cor (mgPtCo/L)
Purga	10,5	5390	5895	200
Tingimento	11,4	15780	1665	2500
Lavação	9,5	2120	900	1250
Enxágue	8,8	1850	525	300
Processo total	10,9	5310	1565	1275

Fonte: Leal (2014).

Segundo Mullai et al. (2017), cerca de 70 bilhões de toneladas de efluentes são gerados pelas indústrias têxteis por ano e necessitam tratamento adequado antes de serem lançadas nos corpos receptores. Os corantes são os contaminantes responsáveis pela maior parcela do potencial poluidor do efluente têxtil e devem ser removidos antes do descarte do mesmo em ecossistemas aquáticos. Sem o tratamento adequado, o efluente de cor elevada cria problemas estéticos e restringe o uso do manancial no qual é despejado, além de diminuir a solubilidade de oxigênio e a atividade fotossintética devido à redução da transparência da água (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; BELHOUCAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017).

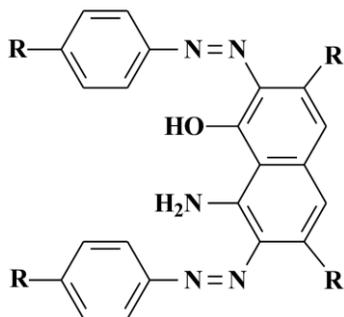
### **2.1.3 Corantes têxteis**

Vários tipos de corantes são produzidos mundialmente com o objetivo de conferir cor permanente a materiais ou a outras substâncias, sendo de grande importância para a civilização humana (PATEL; RAWAL, 2003). Cerca de 100 mil corantes e pigmentos diferentes são utilizados pela indústria, gerando um consumo mundial e nacional de aproximadamente 700 e 26 mil toneladas por ano, respectivamente (KUNZ et al., 2002; SALMANI et al., 2015). De acordo com Maas e Chaudhari (2005), 280 mil toneladas de corantes são descartadas em efluentes industriais por ano no mundo. Segundo Anjaneya et al. (2013), o processo de tingimento é responsável pelo despejo anual de 30 a 150 mil toneladas de corantes nos corpos hídricos. A coloração dos mananciais causada pela presença de corantes é visível a olho nu mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Esse fato apresenta a desvantagem de que mesmo uma pequena quantidade de corante irá afetar a estética e o ecossistema aquático, ao mesmo tempo que apresenta a vantagem de ser facilmente percebida pela população e pelo órgão ambiental responsável (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A molécula de um corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e o grupo auxocromo (KUNZ et al., 2002). O primeiro grupo é a parte insaturada da molécula responsável pela cor resultante da radiação visível, já o segundo grupo é responsável pela solubilidade do corante em água e por fixá-lo à fibra, influenciando na intensidade da cor (GUPTA; SUHAS, 2009). Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química (acridina, aminocetona, antraquinona, azo, entre outros) ou em relação ao método de fixação utilizado (corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, dispersivos, entre outros).

Segundo Porras (2002) e Araújo (2002), no Brasil, os corantes reativos são os mais utilizados devido à grande afinidade com a fibra de algodão, sendo que representam de 20 a 30% dos corantes comercializados mundialmente. A maior parte dos corantes reativos possuem o grupo cromóforo azo em sua estrutura. Os azo-corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos, como pode ser visualizado na Figura 2 (KUNZ et al., 2002).

Figura 2 - Exemplo de estrutura química de um azo-corante



Fonte: Kunz et al. (2002).

Segundo Babu et al. (2007), os azo-corantes constituem a maior e mais importante classe de corantes comerciais utilizados não somente na indústria têxtil, mas também nas indústrias de impressão, de fabricação de papel, de fotografia e curtumes. Os azo-corantes representam mais de 50% da produção de corantes, sendo o principal grupo entre os corantes orgânicos sintéticos (SALMANI et al., 2015). Os azo-corantes reativos são conhecidos como as substâncias mais problemáticas presentes no efluente têxtil devido à sua alta solubilidade em água e baixa degradabilidade (CAO et al., 2014). O alto peso molecular e a presença de anéis aromáticos em sua estrutura podem tornar esses corantes tóxicos aos micro-organismos (SALMANI et al., 2015).

De acordo com Lim et al. (2014), o despejo não controlado de efluentes contendo azo-corantes causam problemas ambientais severos. Além de colorir a água, o que pode causar a depleção de oxigênio e, consequentemente, a redução da atividade fotossintética, a redução das ligações azo em condições anaeróbicas podem levar à formação de aminas aromáticas, que são potencialmente tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Desse modo, a remoção desses corantes dos efluentes

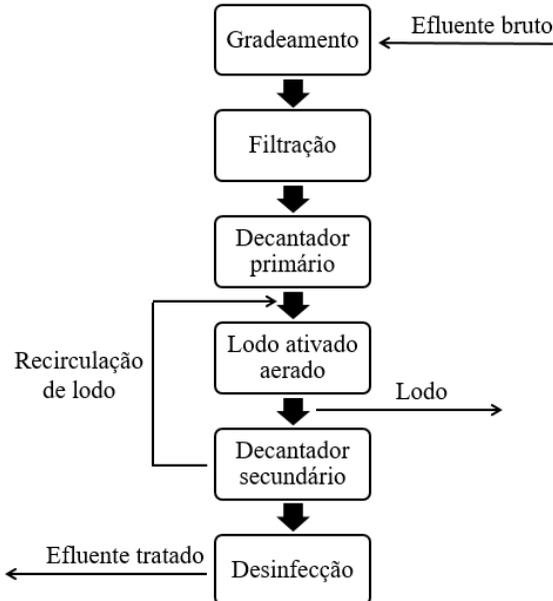
industriais é de fundamental importância do ponto de vista ambiental e de saúde pública.

## 2.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO APLICADOS AOS EFLUENTES TÊXTEIS

A busca por tecnologias eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes cresce cada vez mais devido, principalmente, ao aumento das exigências dos órgãos ambientais quanto à qualidade do efluente a ser lançado nos corpos hídricos. Várias tecnologias podem ser aplicadas no tratamento de efluentes têxteis, incluindo métodos físico-químicos, processos oxidativos avançados e métodos biológicos (LING et al., 2016).

A maior parte das indústrias ainda utiliza o tratamento convencional devido, sobretudo, ao baixo custo de implantação e operação. O tratamento convencional é constituído por uma etapa físico-química seguida de uma etapa biológica conforme apresentado na Figura 3. Os tratamentos terciários são pouco utilizados pois geralmente envolvem um alto investimento e complexidade operacional.

Figura 3 - Esquemática de um tratamento convencional utilizado na indústria têxtil.



Fonte: Adaptado de Kunz et al. (2002).

Segundo Kunz et al. (2002), o tratamento baseado em processos de coagulação seguido de flotação ou decantação possui alta eficiência na remoção de material particulado, mas é insuficiente para a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, além de gerar uma grande quantidade de lodo. Outro método físico-químico que pode ser empregado é o processo de adsorção em carvão ativado, que, apesar de apresentar uma eficiência significativamente maior que o tratamento convencional, possui limitações na adsorção de corantes catiônicos devido ao caráter positivo da superfície do carvão (KUNZ et al., 2002).

Além disso, os processos supracitados são tratamentos não destrutivos e a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema, embora o volume de resíduos seja significativamente reduzido (KUNZ et al., 2002). Desse modo, surgem técnicas alternativas que degradam as espécies contaminantes, como os processos de oxidação avançada, incluindo ozonização, Fenton e fotocatalise, que promovem uma rápida descoloração e redução da DQO, mas apresentam um custo elevado e alta complexidade de operação (LING et al., 2016).

Com base nisso, destacam-se os tratamentos biológicos, que envolvem a ação de micro-organismos, geralmente bactérias, fungos, algas e protozoários, para a degradação dos contaminantes (SOUZA et al., 2011). A degradação ocorre através da metabolização dos poluentes por meio de processos aeróbios ou anaeróbios que convertem estas moléculas em compostos mais simples como sais minerais, gás carbônico e metano (SOUZA et al., 2011). Quando comparados aos métodos físico-químicos, os tratamentos biológicos apresentam certas vantagens como menor consumo de energia e de produtos químicos, além de baixo custo e poucos danos ambientais (ANJANEYA et al., 2013). Segundo Kunz et al. (2002), dentre os tratamentos biológicos, o mais utilizado é o de lodos ativados, caracterizado pela agitação do efluente na presença de micro-organismos aeróbios durante o tempo necessário para que ocorra a metabolização e floculação de grande parte da matéria orgânica. Porém, além de ser muito influenciado pela composição do efluente, produz um volume de lodo muito grande, gerando custos para a disposição final desse resíduo (KUNZ et al., 2002).

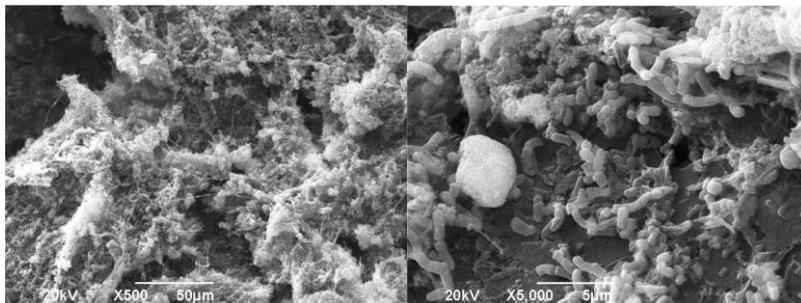
Desse modo, a utilização de reatores de biofilme microbiano surge como uma alternativa de tratamento biológico. Segundo Anjaneya et al. (2013) e Souza et al. (2011), esse sistema é mais efetivo no tratamento de efluentes do que aqueles que utilizam biomassa livre, já que é capaz de atuar a diferentes taxas de diluição, permite a coexistência de micro-organismos aeróbios e anaeróbios, promove uma menor geração de lodo

e é resistente a poluentes recalcitrantes e tóxicos, além de permitir o reúso da biomassa microbiana.

### 2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOFILMES MICROBIANOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Um biofilme microbiano pode ser definido como uma comunidade de micro-organismos aderidos a uma superfície sólida através da excreção de produtos extracelulares poliméricos, formando uma camada espessa com estrutura externa irregular, conforme pode ser visualizada na Figura 4 (SOUZA et al., 2011; ANJANEYA et al., 2013). Segundo Souza et al. (2011), os biofilmes são tipicamente compostos por água (70 a 95%), substâncias poliméricas extracelulares, partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas.

Figura 4 - Exemplo de biofilme formado em partículas de carvão ativado.



Fonte: Souza et al. (2011).

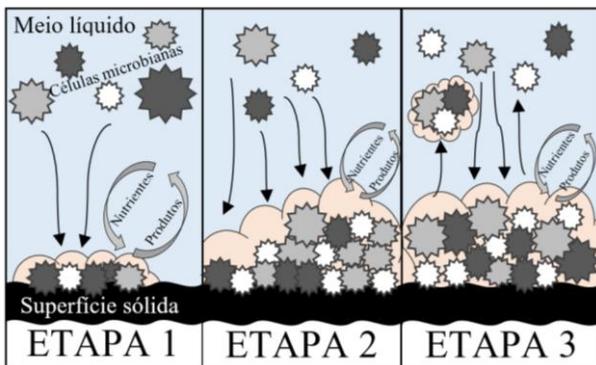
De acordo com Rittmann (2018), biofilmes são onipresentes na natureza, compreendendo 90% ou mais de todos os micro-organismos que ocorrem de forma natural. Isso se deve ao fato de que os micro-organismos tendem a aderir naturalmente a uma superfície sólida sempre que esta estiver em contato com água (SOUZA et al., 2011). A Figura 5 apresenta um esquema simplificado de como ocorre a formação do biofilme, que em geral pode ser dividida em três etapas (XAVIER et al., 2003; BRANDÃO, 2002):

I) etapa 1: fase de latência ou ativação, quando ocorre a adsorção de nutrientes e micro-organismos na superfície do suporte e a fixação por meio de substâncias poliméricas extracelulares excretadas pelos micro-organismos;

II) etapa 2: engloba a fase exponencial ou dinâmica, que consiste na colonização da superfície do suporte com taxa máxima de crescimento e, conseqüentemente, alta taxa de consumo de substrato e produção de proteínas e polissacarídeos; e a fase de acúmulo linear, que se caracteriza por uma taxa constante de acúmulo de biomassa sobre o suporte;

III) etapa 3: consiste na fase de estabilização, na qual começa a ocorrer o desprendimento de células do biofilme por erosão ou o desprendimento de agregados celulares. Isso se dá devido às forças de cisalhamento e atrito geradas pela fluidodinâmica do sistema, que impedem o acúmulo adicional de biomassa. Inicia-se, assim, uma fase estacionária, que corresponde ao equilíbrio entre o desprendimento e o crescimento das células.

Figura 5 - Esquema simplificado das etapas de desenvolvimento de um biofilme.



Fonte: Autor.

A formação de biofilmes começou a ser estudada com o objetivo de evitar o seu desenvolvimento. Quando a sua formação não é desejada, os biofilmes podem causar inúmeros problemas como restrição à transferência de massa em membranas filtrantes (YUN et al., 2006), corrosão de materiais em tubos e equipamentos (BATMANGHELICH; LI; SEO, 2017), deterioração da qualidade da água em sistemas de abastecimento (FISH; OSBORN; BOXALL, 2017), aparecimento de doenças e cáries dentárias (GAO et al., 2016), contaminação de equipamentos da indústria de alimentos (CAMPANA; BAFFONE, 2018), entre outros. No entanto, a capacidade dos micro-organismos de formar biofilme em superfícies sólidas pode ser explorada em inúmeros processos, como no tratamento de efluentes e esgoto sanitário (SHABBIR

et al., 2017), no cultivo de espécies de interesse industrial (KIPERSTOK et al., 2017), na recuperação de materiais (DOMINGUEZ-BENETTON et al., 2018), entre outros.

Segundo Anjaneya et al. (2013), a utilização de biofilmes em sistemas de tratamento de efluentes promove uma performance operacional estável, estabilidade mecânica, permite o reúso da biomassa e é altamente eficiente na remoção de cor. Em comparação com as células livres, o biofilme promove interações entre células da mesma espécie e/ou de espécies diferentes, o que permite a realização de atividades metabólicas mais diversificadas, eficientes e economicamente importantes (MEYER; WALLIS, 1997). Essa interação confere uma maior atividade à biomassa aderida, que apresenta maior taxa de crescimento e de utilização do substrato. Segundo Souza et al. (2011), isso pode ocorrer devido a mudanças fisiológicas nas células, devido ao favorecimento de trocas no ambiente celular causado pelo aumento da concentração local de nutrientes e enzimas e/ou ao efeito seletivo da matriz polimérica extracelular do biofilme a substâncias tóxicas ou inibidoras. Além disso, de acordo com Farhadian et al. (2008), a biomassa aderida a um suporte é menos afetada do que a biomassa livre por mudanças ambientais como temperatura, pH, concentração de nutrientes, subprodutos metabólicos e substâncias tóxicas.

Nos reatores que utilizam biofilme, os substratos devem atravessar a interface líquido-biofilme e então, serem transportados por difusão ao longo do filme, o que resulta em uma distribuição de concentrações de nutrientes ao longo da espessura do biofilme (BRANDÃO, 2002). O mesmo ocorre para o oxigênio dissolvido no tratamento aeróbio; dependendo da espessura do biofilme formado, mesmo em altas concentrações de oxigênio dissolvido no meio líquido, há a presença de micro-organismos anaeróbios no biofilme, principalmente na camada mais próxima ao suporte. Esse fato é interessante no tratamento de diversos contaminantes que exigem um processo de degradação mais complexo, como os azo-corantes por exemplo. A degradação dessa classe de corante, segundo Mohan et al. (2013), necessita inicialmente um ambiente redutor, no qual processos anaeróbios quebram as ligações azo gerando aminas aromáticas incolores. Esses compostos, no entanto, são mutagênicos e devem ser degradados através de processos aeróbios, que facilitam a sua mineralização através de hidroxilação e ruptura do anel aromático (MOHAN et al., 2013).

Existem inúmeros trabalhos na literatura que demonstram a efetividade do uso de reatores de biofilme no tratamento de efluentes. Mello (2007) avaliou a utilização de um reator de biofilme na

biodegradação de compostos tóxicos presentes em efluentes da indústria petroquímica, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (BTEX). Nesse estudo, partículas de carvão ativado foram utilizadas como suporte, e lodo proveniente da Estação de Tratamento de Água Municipal de Florianópolis foi utilizado como inóculo. Os ensaios de biodegradação foram feitos em batelada e demonstraram que os compostos, com concentração inicial de 80 mg/L, foram completamente degradados após 350 min. Zhai et al. (2017) analisaram a remoção simultânea de nitrato e cromato de água subterrânea utilizando biofilme imobilizado em fibras espirais. Os autores obtiveram eficiências de remoção de 99% e 95% para o nitrato e para o cromato, respectivamente, com tempo de retenção hidráulica de 8 h. Outro estudo, realizado por Tang et al. (2017), demonstrou que a utilização de reator de biofilme no tratamento de fármacos em água leva a maiores taxas de biodegradação do que as obtidas com o uso de biomassa em suspensão. Segundo os autores, a degradação de diclofenaco, por exemplo, ocorreu com um tempo de meia-vida de apenas 2,1 h, muito mais rápido do que qualquer outro biorreator descrito na literatura até o presente.

No caso de corantes, Anjaneya et al. (2013) avaliaram a remoção de cor de um efluente sintético contendo amarantho utilizando reator de biomassa em suspensão e reator de leito fixo com lascas de ossos de ovelha como suporte. Os pesquisadores obtiveram nos reatores de biofilme 100% de remoção de cor em 24 h, mesmo utilizando altas concentrações de corante (600 mg/L), e 95% de remoção para o reator de biomassa livre. Assim, concluíram que a utilização de biofilme é mais eficiente do que a utilização de biomassa livre, sendo que o biofilme formado permitiu o reúso da biomassa em 18 ciclos. Kurade et al. (2017) avaliaram a remoção de cor de efluentes têxteis reais utilizando um reator de leito fixo com fibra de coco como suporte e obtiveram uma remoção de 89% da cor em 48 h.

Desse modo, percebe-se que, quando comparados com reatores de biomassa em suspensão, os reatores de biofilme apresentam inúmeras vantagens, que propiciam um aumento da eficiência de biodegradação.

### **2.3.1 Material suporte para formação de biofilme**

Uma ampla gama de materiais pode ser utilizada como meio suporte em reatores de biofilme, como cascalho, areia, plásticos, borrachas, papel, aço, conchas, carvão ativado, espumas, vidros, entre outros (BARRAGÁN; COSTA; MÁRQUEZ, 2007; ANJANEYA et al., 2013). Para um material ser um bom suporte ele deve apresentar certas

características que favoreçam a fixação dos micro-organismos, como carga superficial favorável, alta rugosidade e hidrofobicidade (BRANDÃO, 2002). Segundo Van Loosdrecht et al. (1995), a rugosidade e a porosidade do suporte são os fatores que mais afetam a formação do biofilme, pois grandes rugosidades e porosidades aumentam a área superficial do material, aumentando conseqüentemente as zonas de fixação de micro-organismos, além de protegerem as células aderidas de forças de cisalhamento que poderiam acarretar em seu desprendimento.

Outras características do suporte que influenciam a formação do biofilme são o tamanho da partícula, a forma, a densidade, a resistência e a durabilidade (SPEECE, 1996). Quanto menor o diâmetro da partícula, maior a área superficial disponível para a colonização microbiana (BARRAGÁN; COSTA; MÁRQUEZ, 2007). A densidade do suporte afeta a transferência de massa, já que materiais com densidade maior que a do meio fluido precipitam, e materiais menos densos flutuam, fazendo com que uma maior energia de fluidização seja necessária (SPEECE, 1983). A resistência e a durabilidade do material afetam o tempo em que o mesmo suporte pode ser utilizado no sistema de tratamento, conseqüentemente influenciando o custo operacional e material do sistema.

Barragán, Costa e Márquez (2007) estudaram o efeito do suporte na biodegradação do azo-corante Acid Orange 7 por três bactérias diferentes em condições aeróbias. Os suportes utilizados foram caulim, bentonita e carvão ativado, inoculados com as bactérias *Enterobacter* sp., *Pseudomonas* sp. e *Morganella* sp.. Os autores constataram que não houve degradação do corante com o uso de caulim e bentonita possivelmente devido à falta de poros. Além disso, as partículas de caulim eram muito pequenas ( $< 1 \mu\text{m}$ ), na mesma ordem de grandeza do tamanho das bactérias, o que não é uma boa característica para a formação de biofilme. Para o carvão ativado, foram testados três tamanhos de partícula ( $< 0,100 \text{ mm}$ ,  $0,125 \text{ mm}$  e  $0,490 \text{ mm}$ ) e a melhor biodegradação ocorreu para o suporte com  $0,490 \text{ mm}$ , o que, segundo os autores, se deve à presença de mesoporos que propiciam condições para que micro-organismos aeróbios e anaeróbios se desenvolvam e coexistam, assim reações oxidativas e redutoras podem ocorrer simultaneamente. Jamali et al. (2017) avaliaram a influência de diferentes tamanhos de partículas de carvão ativado na formação de biofilme a fim de produzir bio-hidrogênio a partir de efluente de indústria de beneficiamento de óleo de palma. Os autores testaram partículas com diferentes volumes de poro (de  $0,31$  a  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) em batelada e a maior taxa de produção de hidrogênio foi obtida utilizando partículas de  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Segundo os autores, o

crescimento do biofilme foi maior em partículas com maiores volumes de poro, no entanto, para poros com diâmetros maiores que certo tamanho limite, o crescimento microbiano foi menor devido à maior exposição às forças de cisalhamento do sistema. Assim, nota-se que além da porosidade do material, o tamanho dos poros também é importante na escolha do suporte.

Outro aspecto importante é o custo do material a ser utilizado como suporte. Diversos estudos exploram a utilização de resíduos, o que, além de agregar valor a esses materiais, diminui a geração de rejeitos. Anjaneya et al. (2013) avaliou a utilização de lascas de ossos de ovelha, resíduo gerado em abatedouros, como suporte para bactérias a fim de degradar o corante amaranço. Ahmad et al. (2015) utilizou bagaço de cana de açúcar como suporte de biofilme redutor de Cr(VI), assim como Asri et al. (2018) testou casca de madeira na degradação de cromo. Le et al. (2016) avaliou a utilização de resíduos de espiga de milho e resíduos de concreto como suportes de biofilme a fim de remover nitrogênio amoniacal de esgoto sanitário. Todos esses suportes se mostraram efetivos, além de serem de baixíssimo custo.

Pesquisadores do Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolveram um adsorvente a partir da pirólise de lodo biológico proveniente da estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil, conforme a patente BR PI nº 0703182-3 (UFSC, 2009). Além de reduzir a quantidade de lodo a ser descartado em aterro industrial e diminuir os custos com transporte e tratamento, a reutilização do lodo pirolisado no próprio processo de tratamento de efluentes vem ao encontro da política de sustentabilidade ambiental sendo desenvolvida em diversas empresas. A utilização do lodo pirolisado para remoção ou degradação de diferentes contaminantes foi alvo de estudo de diversos pesquisadores do LABMASSA, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Pesquisas realizadas no LABMASSA utilizando lodo biológico pirolisado no tratamento de diversos contaminantes

<b>Contaminante alvo</b>	<b>Processo</b>	<b>Referência</b>
Corantes têxteis	Adsorção	VASQUES (2008)
Cor de efluente têxtil	Biofilme	VASQUES (2012)
Corante Reactive Red 2	Adsorção	SONAI (2012)
Corantes têxteis	Adsorção	LEAL (2014)
Corante RR 141	Biofilme	SILVA (2016)
Fenol	Fenton heterogêneo	LEAL (2018)

A maioria dos suportes utilizados industrialmente são inertes, ou seja, a sua composição físico-química não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas ao longo do tempo. No entanto, existem alguns estudos que utilizam suportes não-inertes, principalmente resíduos agroindustriais. Ahmad et al. (2015), utilizaram bagaço de cana-de-açúcar como suporte e como fonte de nutriente para a formação de biofilme redutor de Cr(IV) composto por *Acinetobacter haemolyticus*. Eles utilizaram uma coluna de leito empacotado e bagaço-de-cana como única fonte de carbono, obtendo 100% de redução do teor de Cr(VI) de uma solução com concentração inicial de 25 ppm em 4 h utilizando um fluxo de 3 mL/min. Já Asri et al. (2018) utilizaram casca de madeira como material suporte e fonte de celulose para formação de biofilme de *Wickerhamomyces anomalus* com o objetivo de remediar corpos d'água contaminados com cromo. Utilizando uma solução de 10 ppm de concentração inicial de cromo e 10 g/L de suporte em um processo batelada, os autores obtiveram uma redução de 100% na concentração do metal. Silva (2016) avaliou a utilização de um suporte previamente impregnado com os nutrientes fósforo, potássio e nitrogênio na biodegradação do azo-corante reativo RR 141. Segundo o estudo, houve um aumento de 100% na capacidade de biodegradação do biofilme utilizando o suporte impregnado quando comparado ao suporte sem impregnação. A impregnação prévia do suporte pode diminuir os efeitos da etapa de difusão de nutrientes do meio para o material sólido, reduzindo o tempo de adaptação dos micro-organismos (SILVA, 2016). No entanto, ainda existem pouquíssimos trabalhos na literatura sobre impregnação prévia de suportes de biofilme com nutrientes essenciais aos micro-organismos, o que demonstra que mais estudos devem ser realizados nessa área.

## 2.4 NUTRIÇÃO DE MICRO-ORGANISMOS DO BIOFILME

Apesar dos biofilmes apresentarem muitas vantagens em processos biotecnológicos, eles não conseguem, por si mesmos, degradar certos compostos, resultando em uma biotransformação inexistente ou muito lenta (RITTMANN, 2018). Um exemplo disso são os compostos químicos orgânicos cujas estruturas os tornam recalcitrantes à biodegradação. A recalcitrância é comumente causada por estruturas que possuem complexas ramificações, múltiplos anéis aromáticos, compostos heterocíclicos ou substâncias cujos substituintes são xenobióticos. Isso inclui pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, asfaltenos, solventes clorados, fármacos, corantes, etc. A estrutura complexa dessas substâncias faz com que o acesso das enzimas necessárias para o início da biodegradação do composto seja dificultado. A recalcitrância é exacerbada quando o composto também tem efeito inibitório ou tóxico nos micro-organismos que poderiam, de outro modo, o biodegradar (RITTMANN, 2018).

Uma possível estratégia é ajudar os micro-organismos a superar o problema. Uma vantagem dos biofilmes nessa questão é que eles se desenvolvem em superfícies sólidas, que são essenciais para o crescimento microbiano. Os suportes tradicionais para biofilme são superfícies inertes, como rochas, cascalho, areia, cerâmica e plásticos. São materiais amplamente disponíveis e baratos que, para aplicações comuns, são suficientes para o desenvolvimento de um reator de biofilme efetivo. No entanto, segundo Rittmann (2018), esses suportes tradicionais não são suficientes quando o composto de interesse para a biodegradação é uma substância recalcitrante, como o caso dos azo-corantes reativos.

Pensando nisso e com base nas necessidades nutricionais dos micro-organismos, Silva (2016) realizou uma série de ensaios de adsorção de nutrientes a um suporte carbonoso. Os nutrientes escolhidos foram fósforo, potássio e nitrogênio, sendo adsorvidos ao suporte de forma sequencial. Como descrito no item 2.3.1, houve um aumento de 100% na degradação de cor de uma solução do corante RR 141 ao usar o suporte impregnado em comparação com o suporte sem nutrientes.

Sabe-se que a quantidade e os tipos de nutrientes disponíveis no ambiente influenciam o desenvolvimento, a composição química final e a variedade de micro-organismos presentes no biofilme (BOWDEN, LI; 1997). Além disso, diferentes micro-organismos possuem diferentes demandas em relação a tipos e quantidades de nutrientes. Segundo Wolff (1997) e Acuña et al. (2002), a presença de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio e enxofre estimula o crescimento do biofilme

na superfície do suporte, pois são importantes para a produção de polissacarídeos. No entanto, de acordo com Acuña e al. (2002), apesar de ser conhecido que esses nutrientes devem estar presentes no meio para que o biofilme tenha uma boa performance, não há consenso sobre as concentrações ótimas necessárias para cada nutriente. Alguns nutrientes são necessários em grande quantidade (macronutrientes) enquanto outros são necessários apenas em quantidades traço (micronutrientes). Os macronutrientes são essenciais a todos os micro-organismos, sendo eles hidrogênio, oxigênio, carbono, nitrogênio, enxofre e fósforo. Entre os micronutrientes, destacam-se o ferro, magnésio, manganês, cálcio, potássio, entre outros, que geralmente estão disponíveis na forma de íons metálicos (MADIGAN et al., 2015).

O carbono compõe cerca de 50% da massa seca de uma célula bacteriana e é obtido de aminoácidos, ácidos graxos, ácidos orgânicos, açúcares, bases nitrogenadas, compostos aromáticos, etc. O nitrogênio é essencial para a síntese de diversas macromoléculas celulares, principalmente ácidos nucleicos e proteínas, sendo que essas dominam a composição molecular de uma célula, correspondendo a 55% da massa seca total celular (MADIGAN et al., 2015). O fósforo é requerido pela célula para a síntese de ácidos nucleicos e fosfolipídios, e geralmente é fornecido à célula na forma de fosfato ( $\text{PO}_4^{-2}$ ). O enxofre está presente nos aminoácidos cisteína e metionina, e em uma série de vitaminas, como tiamina, biotina, ácido lipoico, e geralmente é fornecido à célula na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ). O potássio e o magnésio são necessários para a atividade de diversas enzimas, sendo que o magnésio também é necessário para a estabilização dos ribossomos, membranas e ácidos nucleicos (MADIGAN et al., 2015). O cálcio e o sódio são nutrientes essenciais para alguns micro-organismos apenas. O cálcio atua como cofator de enzimas e é um dos principais componentes do endósporo.

Assim, a composição nutricional do meio influencia a formação do biofilme e a performance do sistema de tratamento. A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura avaliam a composição do meio líquido pois assumem que os nutrientes irão adsorver no meio sólido conforme a etapa 1 de formação do biofilme descrita no item 2.3. No entanto, faltam estudos que investiguem a influência da composição do meio suporte e quais as vantagens de se utilizar um suporte que já possua nutrientes adsorvidos.

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção trata-se de um processo de transferência de massa em um sistema sólido-fluido, onde ocorre a adesão de um soluto (adsorbato) na superfície de um sólido (adsorvente) devido à diferença de potencial químico entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). A maioria dos estudos envolvendo adsorção visa a purificação de matérias-primas, a recuperação de produtos primários ou a remoção de certos poluentes de efluentes líquidos ou gasosos (MOREIRA et al., 2017; DING et al., 2018; GHRAB et al., 2018; PRADAL et al., 2018).

O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas: física e química (quimissorção). O que diferencia os dois mecanismos são as forças de ligação entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. A adsorção física se dá por meio de ligações de Van Der Waals e forças eletrostáticas, que são processos rápidos e reversíveis (RUTHVEN, 1984; LEAL, 2014). Já a quimissorção envolve ligações químicas através da troca ou compartilhamento de elétrons (RADECKI, 1999).

Devido ao fato de a adsorção ser um fenômeno de superfície, ela requer um adsorvente de elevada área superficial, ou seja, um material altamente poroso. A capacidade de adsorção dos materiais depende do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida (HACKBARTH, 2014). Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior o contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do material e, conseqüentemente, maior a quantidade de soluto adsorvido. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas ao interior do adsorvente, pois limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005; STANDEKER; NOVAK; KNEZ, 2009). Assim, para um material ser caracterizado como um bom adsorvente, ele deve possuir uma alta área superficial específica e ser o mais poroso possível.

O processo de adsorção, além do tipo de adsorvente, também depende da natureza do adsorbato, como polaridade, hidrofobicidade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade. Também depende das condições do meio, como concentração inicial do adsorbato, agitação, quantidade de adsorvente, presença de eletrólitos, tempo de contato, pH e temperatura (SALAME; BANDOSZ, 2003). O tempo que a molécula do adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é aprisionada, ou seja, depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre o

adsorbato e as forças de campo de outras moléculas, além da fluidodinâmica do sistema (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser monocomponente (apenas um adsorbato) ou multicomponente (dois ou mais adsorbatos). Segundo Luz (2012), diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro. Quando há mais de um composto a ser adsorvido, pode ocorrer competição pelos sítios ativos do adsorvente, e vários fatores podem afetar a preferência do adsorvente por um íon específico presente na solução. Entre esses fatores, além do tipo de adsorção (física ou química), estão as características dos sítios ativos, ou seja, os grupos funcionais presentes na superfície e as propriedades dos íons em solução (como concentração, massa molar, estrutura química, raio iônico, estado de oxidação e número de coordenação) assim como as características da solução (como pH, força iônica e presença de diferentes contra-íons) (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006; RAMOS et al., 2015).

Shahalam et al. (1997) estudaram a competição por sítio ativo na adsorção de uma mistura de compostos petroquímicos dissolvidos em hexano, os resultados mostraram que quanto maior era a concentração dos compostos, maior era a adsorção. Bezerra et al. (2014) compararam a adsorção de dois corantes de massas molares distintas em um sistema multicomponente utilizando um bioadsorvente à base de quitosana. Os autores constataram que o corante de menor peso molecular foi adsorvido em maior quantidade.

Em relação à preferência por um determinado íon, os grupos funcionais presentes no adsorbato, como grupos carboxílicos por exemplo, podem formar complexos (ou compostos de coordenação) com os íons. A formação de complexos pode ser eletrostática ou de caráter covalente, sendo que íons que se ligam eletrostaticamente não podem trocar com íons ligados de forma covalente (VILAR, 2006). No caso de íons metálicos, o tipo de ligação pode ser explicado pela teoria de ácidos e bases duros e macios (Teoria HSAB) introduzida por Pearson (1963). Segundo essa teoria, os metais podem ser classificados como ácidos duros ou macios de acordo com sua eletronegatividade e polarizabilidade, conforme Tabela 3. Ácidos duros reagem preferencialmente com bases duras formando uma ligação de caráter iônico, e ácidos macios preferem se ligar a bases macias formando uma ligação de caráter covalente (PEARSON, 1990). Assim, por exemplo, no trabalho de Niu et al. (2016) constatou-se que, em uma solução contendo os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , o íon  $\text{Hg}^{2+}$  foi adsorvido em maior quantidade pelo adsorvente (que continha um ligante de enxofre), o que pode ser explicado pela

Teoria HSAB. Ramos et al. (2015) constataram a preferência pela adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em comparação aos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , o que corrobora com a ordem de maciez dos íons metálicos estudados ( $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ ). No trabalho de Liu et al. (2018) testou-se a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução utilizando um adsorvente híbrido orgânico-inorgânico, e os resultados mostraram uma maior afinidade do adsorvente com o íon  $\text{Pb}^{2+}$ . Segundo os autores, o  $\text{Pb}^{2+}$ , por ser classificado como ácido macio pela Teoria de HSAB, tem prioridade em relação ao íon  $\text{Cu}^{2+}$  na interação com os grupos ditiocarbamatos do adsorvente, que são bases macias.

Tabela 3 – Ácidos e bases segundo Teoria HSAB.

<b>Ácidos duros</b>	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{CO}_2$ , $\text{HX}$
<b>Bases duras</b>	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{F}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{RO}^-$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{R}_2\text{N}^-$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{RCO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{ROH}$ , $\text{R}_2\text{O}$
<b>Ácidos intermediários</b>	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$
<b>Bases intermediárias</b>	$\text{ArNH}_2$ , piridina, $\text{NO}_2^-$ , $\text{N}_2$ , $\text{N}^{3-}$ , $\text{R}_3\text{N}$ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{Br}^-$
<b>Ácidos macios</b>	$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{I}_2$
<b>Bases macias</b>	$\text{R}_2\text{S}$ , $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{I}^-$ , $(\text{RO})_3\text{P}$ , $\text{CO}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{H}^-$ , $\text{R}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Fonte: Adaptado de Alfarra, Frackowiak, Béguin (2004); Dörwald (2004).

## 2.6 CINÉTICAS DE BIODEGRADAÇÃO

O estudo cinético de um processo tem como objetivo avaliar a evolução temporal desse processo, quantificando certas grandezas que possibilitem prever como o sistema irá se comportar. Segundo Hiss (2001), o estudo cinético consiste, inicialmente, em avaliar a evolução dos valores de concentração de um ou mais componentes do sistema em função do tempo, sendo que esses componentes podem ser a biomassa microbiana, os metabólitos ou o substrato. As informações obtidas do estudo cinético permitem estimar a persistência dos contaminantes no processo, as concentrações ao longo do tempo e o tempo para máxima biodegradação. Com esses dados é possível dimensionar o sistema de tratamento mais adequado, como o tamanho do reator biológico e o tempo de retenção hidráulica do efluente. Assim, o não conhecimento dos

parâmetros cinéticos de um processo faz com que a transição de escala laboratorial para escala industrial se torne inviável (HISS, 2001).

Em um reator de biofilme, os substratos são transformados pelos micro-organismos de acordo com a afinidade dos mesmos. A biodegradação é influenciada pelas condições ambientais, pela concentração de substrato, pela quantidade de biomassa microbiana e pela presença ou não de compostos tóxicos ou inibidores (MELLO, 2007). As reações que envolvem o consumo do substrato e a produção de células podem ser descritas através de equações cinéticas que consideram diversas propriedades intrínsecas dos micro-organismos (MELLO, 2007).

Existem várias equações cinéticas empíricas que relacionam o crescimento microbiano com o consumo de substrato. A mais utilizada foi desenvolvida por Monod (1949) e expressa a velocidade de crescimento microbiano em função da concentração do substrato limitante presente no meio, conforme Equação 2.1.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad (2.1)$$

onde  $\mu_x$  é a velocidade específica de crescimento microbiano [ $T^{-1}$ ] podendo ser representada por  $\frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$ ;  $\mu_m$  representa a velocidade específica máxima de crescimento [ $T^{-1}$ ];  $K_S$  é a constante de saturação do substrato e representa a concentração de substrato na qual a velocidade específica de crescimento é metade de seu valor máximo [ $M.L^{-3}$ ]; e  $S$  é a concentração de substrato [ $M.L^{-3}$ ].

A equação de Monod é formalmente igual ao modelo de Michaelis-Menten para cinética de reações enzimáticas. Esse modelo descreve a velocidade de um processo catalisado por enzima com um único substrato através da Equação 2.2.

$$r = r_m \frac{S}{K_M + S} \quad (2.2)$$

onde  $r$  é a velocidade de formação de produto metabólico ou remoção do substrato [ $M.L^{-3}.T^{-1}$ ];  $r_m$  representa a velocidade máxima de formação de produto metabólico ou remoção do substrato [ $M.L^{-3}.T^{-1}$ ]; e  $K_M$  é a constante de Michaelis-Menten e representa a concentração de substrato na qual a velocidade é metade de seu valor máximo [ $M.L^{-3}$ ].

Para obter os parâmetros dessas equações experimentalmente pode-se utilizar o método de Lineweaver-Burk, que consiste na inversão de ambos os membros da equação.

Diversos autores que estudam processos de tratamento de efluentes descrevem a cinética de crescimento microbiano e consumo de substrato de modo simplificado, utilizando modelos de ordem zero e primeira ordem (ALEXANDER, 1994; SCHNOOR, 1996; BARRAGÁN; COSTA; MÁRQUEZ, 2007; MELLO, 2007). Para isso, assume-se que quando  $S \gg K_S$ ,  $K_S + S \approx S$ , tem-se assim uma cinética de ordem zero, na qual o consumo de substrato não depende da sua concentração no meio, conforme a Equação (2.3).

$$r = \frac{dS}{dt} = -k_0 \quad (2.3)$$

onde  $t$  é o tempo de reação [T]; e  $k_0$  é a constante cinética para uma reação de ordem zero [ $M.L^{-3}.T^{-1}$ ].

Quando a concentração de substrato é relativamente baixa, como é o caso de esgotos sanitários, alguns autores assumem que  $K_S \gg S$  e, portanto  $K_S + S \approx K_S$ . Assim, tem-se uma cinética de primeira ordem conforme a Equação 2.4.

$$r = \frac{dS}{dt} = -k_1 S \quad (2.4)$$

onde  $k_1$  é a constante cinética para uma reação de primeira ordem [ $T^{-1}$ ].

No modelo de Monod considera-se que todos os nutrientes estão em excesso e que o substrato e os produtos gerados não causam inibição ou são tóxicos aos micro-organismos. Diversos pesquisadores propuseram modelos com as mesmas suposições de Monod, conforme Tabela 4.

No entanto, na maior parte dos casos práticos ocorre inibição, seja por substrato ou por produto, principalmente em processos em batelada, nos quais há acúmulo dessas substâncias. Com a inibição, o metabolismo e o crescimento microbiano são prejudicados, fazendo com que a velocidade de degradação se afaste da máxima depois de um certo tempo. De acordo com Hiss (2001), uma forma de atenuar esse problema é utilizar baixas concentrações iniciais de substrato, o que faz com que baixas concentrações de metabólitos sejam produzidas.

Tabela 4 – Modelos cinéticos que não consideram o fenômeno de inibição

<b>Autor</b>	<b>Equação</b>
Tessier	$\mu_x = \mu_m \left( 1 - e^{-\frac{S}{K_S}} \right)$
Moser	$\mu_x = \mu_m \frac{S^n}{K_S + S^n}$
Contois e Fujimoto	$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S X + S}$
Powel	$\mu_x = \mu_m \frac{S}{(K_S + K_D) + S}$

n: constante do ajuste; X: concentração de células microbianas;  $K_D$ : fator que considera a permeabilidade da parede celular, a difusão do substrato e o tamanho da célula.

Fonte: adaptado de Hiss (2001).

Existem alguns modelos que consideram o fenômeno de inibição. O modelo de Andrews (1968), dado pela Equação 2.5, é um exemplo que pode ser utilizado quando a inibição é provocada pelo substrato.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S + S^2/K_{I,S}} \quad (2.5)$$

onde  $K_{I,S}$  é a constante de inibição pelo substrato [M.L<sup>-3</sup>].

Esse modelo prediz que, quando a concentração de substrato  $S$  é muito pequena,  $(S^2/K_{I,S}) \rightarrow 0$  e tem-se o modelo de Monod. No entanto, conforme  $S$  aumenta, o termo  $S^2/K_{I,S}$  também aumenta, diminuindo a velocidade da reação.

Outro modelo que inclui a inibição por substrato é o proposto por Edwards (1970), conforme a equação 2.6.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{(K_S + S) \left( 1 + S/K_{I,S} \right)} \quad (2.6)$$

Alguns modelos consideram a inibição por produto, como o modelo de Jerusalimsky e Neronova citado em Hiss (2001) e expresso pela Equação 2.7.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \frac{K_{I,P}}{K_{I,P} + P} \quad (2.7)$$

onde  $K_{I,P}$  é a constante de inibição pelo produto [M.L<sup>-3</sup>]; e  $P$  é a concentração do produto [M.L<sup>-3</sup>].

Outros autores propuseram equações que englobam a inibição por algum composto presente no meio, podendo ser substrato ou produto, como os modelos de inibição competitiva, não-competitiva ou incompetitiva, expressos pelas Equações 2.8, 2.9 e 2.10, respectivamente (LEHNINGER, 1977; SPONZA; ISIK, 2004).

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S(1+I/K_I) + S} \quad (2.8)$$

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{(K_S + S)(1 + I/K_I)} \quad (2.9)$$

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S(1 + I/K_I)} \quad (2.10)$$

onde  $I$  é a concentração do composto inibidor [M.L<sup>-3</sup>]; e  $K_I$  é a constante de inibição [M.L<sup>-3</sup>].

Além disso, existem casos em que ocorre inibição tanto pelo substrato quanto pelo produto. Um exemplo de modelo que considera ambas as inibições é o proposto por Lee e Rogers (1983) e é dado pela Equação 2.11.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \frac{K_{I,S}}{K_{I,S} + S} \frac{K_{I,P}}{K_{I,P} + P} \quad (2.11)$$

Outra grandeza útil em estudos cinéticos é o fator de conversão de substrato a células definido por Monod (HISS, 2001), que relaciona o crescimento microbiano (quantidade de células) com o consumo de substrato conforme a Equação 2.12.

$$Y_{X/S} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad (2.12)$$

onde  $X_0$  é a concentração inicial de células; e  $S_0$  é a concentração inicial de substrato.

No entanto, se o fator de conversão não for constante ao longo do processo, deve-se considerar seu valor instantâneo, dado pela Equação 2.13.

$$Y_{X/S} = -\frac{dX}{dS} \quad (2.13)$$

Rearranjando a Equação 2.13, pode-se obter a Equação 2.14.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt} \quad (2.14)$$

Considerando que  $\frac{dX}{dt} = \mu_X X = \mu_m \frac{S}{K_S + S} X$ , então a Equação 2.14 pode ser escrita como:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \mu_m \frac{S}{K_S + S} X \quad (2.15)$$

Segundo Brandão (2002), quando a concentração inicial de células é alta em relação à concentração de substrato, o crescimento microbiano é muito pequeno, podendo ser desconsiderado. Assim, os parâmetros  $X$ ,  $Y_{X/S}$  e  $\mu_m$  podem ser considerados constantes e tem-se o modelo de Monod sem crescimento, conforme Equação 2.16. Esse modelo se assemelha ao modelo de Michaelis-Menten (Equação 2.2).

$$\frac{dS}{dt} = -K_M \frac{S}{K_S + S} \quad (2.16)$$

onde  $K_M = \mu_m X / Y_{X/S}$ , sendo expresso em  $[M.L^{-3}.T^{-1}]$ .

## 2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Diante do exposto, percebe-se que a utilização de biofilmes no tratamento de efluentes tem sido amplamente investigada envolvendo diferentes configurações de reatores e tipos de efluentes. O sólido utilizado como suporte pode ser de diversas origens, formas, materiais e tamanhos. A maior parte dos estudos que avaliam o suporte a ser utilizado em reator de biofilme, investigam a influencia do tamanho e das características superficiais do mesmo, empregando, para isso, materiais inertes. Nesse sentido, faltam estudos que avaliem o uso de suportes não

inertes, cuja composição possa afetar a formação do biofilme e a performance do processo de tratamento do efluente.

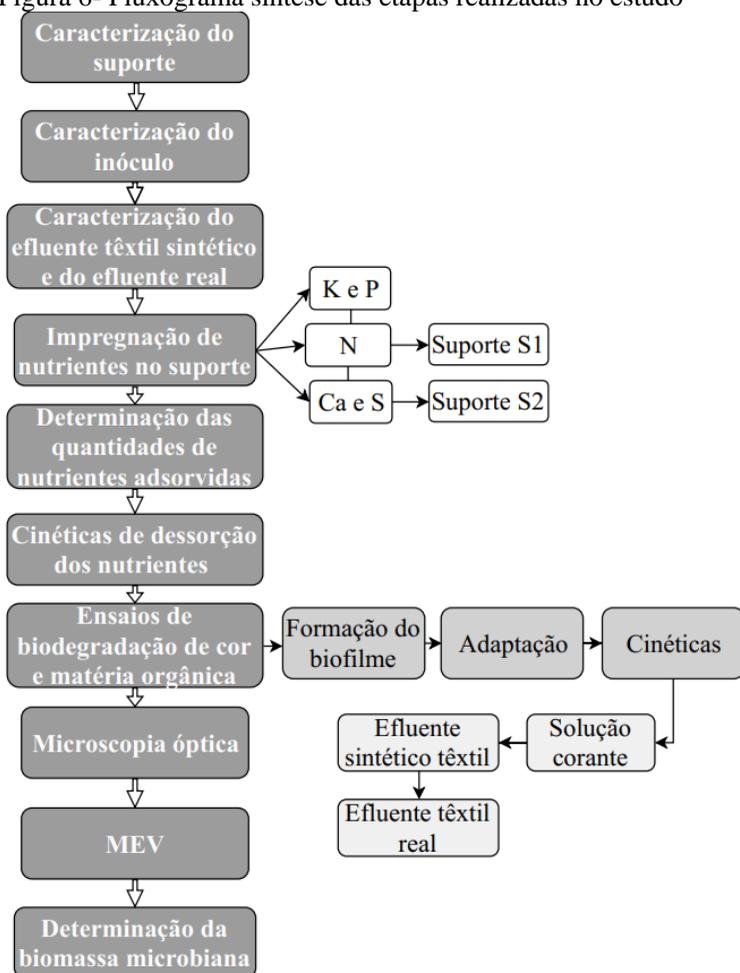
Assim, o presente trabalho tem como principal objetivo comparar a formação de biofilme e a performance de reatores aeróbios de biofilme formado em um suporte carbonoso impregnado com nutrientes, o suporte sem impregnação e utilizando apenas biomassa em suspensão na remoção de cor e matéria orgânica de efluente têxtil. Os resultados obtidos podem contribuir na busca por sistemas mais eficientes para o tratamento de efluentes têxteis, que produzam um menor volume de lodo e aumentem a remoção de cor.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos o material, os equipamentos e as metodologias utilizadas para a realização desse trabalho. Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O fluxograma da Figura 6 sintetiza as principais etapas realizadas durante o estudo.

Figura 6- Fluxograma síntese das etapas realizadas no estudo



### 3.1 SUPORTE PARA FORMAÇÃO DO BIOFILME

Como suporte do biofilme utilizou-se lodo biológico pirolisado proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil Coteminas localizada na cidade de Blumenau, Santa Catarina. O suporte foi obtido por pirólise contínua utilizando o gás de combustão GLP em uma planta piloto localizada na indústria. As demais informações devem permanecer sob sigilo de acordo com o termo de sigilo e confidencialidade assinado entre a empresa e a universidade. A obtenção do suporte foi baseada na patente BR PI nº 0703182-3 desenvolvida por pesquisadores do LABMASSA (UFSC, 2009).

Segundo Silva (2016), o lodo pirolisado utilizado como suporte possui diâmetro médio de 150,89  $\mu\text{m}$ , área superficial de 135,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume total de poros de 0,26  $\text{cm}^3/\text{g}$  e ponto de carga zero no pH 7,5. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizada apontou a presença de álcoois e fenóis, carbonatos e cetenos e grupos lactonas como principais grupos funcionais presentes na superfície do suporte (SILVA, 2016). Segundo o método de Boehm, o suporte possui 0,814  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{suporte}}$  de grupos básicos, e como grupos ácidos apresenta 0,322  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{suporte}}$  de grupos carboxílicos, 0,749  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{suporte}}$  de grupos lactônicos e 0,795  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{suporte}}$  de grupos fenólicos (SILVA, 2016).

#### 3.1.1 Caracterização do suporte

##### 3.1.1.1 Determinação da densidade

Uma das características do suporte que influenciam a eficiência de um reator de biofilme é a densidade do material utilizado como suporte. A densidade real do suporte carbonoso foi determinada em analisador automático de densidade Ultrapyc 1200e da Quantachrome Instruments localizado no Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. O equipamento emprega o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluido, nesse caso gás hélio (já que o mesmo penetra poros muito finos de até aproximadamente 0,2 nm), e a técnica de expansão gasosa (Lei de Boyle). Para a medida de densidade foi utilizada uma célula amostral padrão de ácido inoxidável de  $28,95 \pm 0,05 \text{ cm}^3$  de volume interno.

### 3.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

O material suporte foi submetido à microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca HITACHI TM3030 com sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) pertencente ao Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras, depois de fixadas em suportes metálicos, foram submetidas ao recobrimento com ouro já que não são condutoras. A análise de MEV permite a visualização da superfície do suporte e a análise de EDX permite determinar a composição elementar qualitativa das amostras e visualizar a distribuição dos elementos na superfície.

## 3.2 INÓCULO

Como inóculo fonte de micro-organismos para a formação do biofilme utilizou-se lodo biológico coletado no decantador da estação de tratamento de efluentes da indústria Coteminas. Desse modo, os micro-organismos já estavam adaptados à presença de corantes e aditivos têxteis.

### 3.2.1 Caracterização do inóculo

#### 3.2.1.1 Umidade e teor de sólidos totais

O percentual de umidade do inóculo e o teor de sólidos foi determinado de acordo com o método 1684 da U.S. Environmental Protection Agency (EPA, 2001). Para isso, os cadinhos a serem utilizados foram calcinados em mufla a 550 °C por 1 h, alocados em dessecador até atingir temperatura ambiente, identificados e pesados.

Para a análise de umidade e teor de sólidos totais, pesou-se 25 g de inóculo homogeneizado em cada cadinho previamente calcinado que foram, então, colocados em estufa com circulação de ar a 105 °C por 24 h. Depois de atingir a temperatura ambiente, os cadinhos foram novamente pesados e determinou-se a umidade (Equação 3.1) e o teor de sólidos (Equação 3.2) por gravimetria.

$$Umidade (\%) = \frac{m_0 - m_{f1}}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Sólidos totais (g/L)} = \frac{m_{f1}}{V_0} \quad (3.2)$$

onde  $m_0$  é a massa inicial de amostra (g);  $m_{f1}$  é a massa de amostra seca em estufa, obtida pela diferença entre a massa do conjunto cadinho + amostra seca e a massa do cadinho (g); e  $V_0$  é o volume inicial de amostra (L).

### 3.2.1.2 Sólidos fixos e sólidos voláteis

Para determinação do teor de sólidos fixos (Equação 3.3) e sólidos voláteis, as amostras de inóculo submetidas à análise de umidade foram calcinadas em mufla a 550 °C por 2 h (EPA, 2001). Após resfriarem a temperatura ambiente em dessecador, os cadinhos foram novamente pesados. As análises foram realizadas em triplicata. O teor de sólidos voláteis foi obtido pela subtração do teor de sólidos fixos do teor de sólidos totais.

$$\text{Sólidos fixos (g/L)} = \frac{m_{f2}}{V_0} \quad (3.3)$$

onde  $m_{f2}$  é a massa de sólidos que permaneceram no cadinho após a calcinação (g).

### 3.2.1.3 Sólidos suspensos e sólidos dissolvidos

Para determinação do teor de sólidos suspensos (Equação 3.4) e dissolvidos (Equação 3.5), filtrou-se 10 mL de inóculo em papel filtro qualitativo, previamente seco e pesado, com o auxílio de uma bomba a vácuo. O filtrado foi colocado em cadinho previamente seco e pesado. O papel filtro contendo os sólidos e o cadinho contendo o filtrado foram secos em estufa de circulação de ar a 105 °C por 24 h. Após atingirem a temperatura ambiente em dessecador, o conjunto papel filtro + sólidos e o conjunto cadinho + filtrado seco foram pesados novamente. A análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Sólidos suspensos (g/L)} = \frac{m_{\text{filtro+amostra seca}} - m_{\text{filtro}}}{V_0} \quad (3.4)$$

$$\text{Sólidos dissolvidos (g/L)} = \frac{m_{\text{cadinho+filtrado seco}} - m_{\text{cadinho}}}{V_0} \quad (3.5)$$

### 3.2.1.4 Atividade microbiológica do inóculo

A atividade microbiológica do inóculo foi realizada conforme Silva (2016). Adicionou-se 100 mL de solução com 469 mg/L de glicose (DQO de aproximadamente 500 mg O<sub>2</sub>/L) em 50 mL de inóculo. A mistura permaneceu com aeração e em agitação de 100 rpm em agitador horizontal por 24 h. A fim de determinar a quantidade de matéria orgânica degradada, analisou-se a quantidade de carbono orgânico na solução inicial e na solução final em analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu® modelo TOC-V<sub>CPH</sub>. As amostras foram diluídas e filtradas em filtros de nylon de 0,45 µm. A análise foi feita em triplicata e a atividade foi calculada em termos de porcentagem de degradação conforme a Equação 3.6.

$$At. (\%) = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_0} \quad (3.6)$$

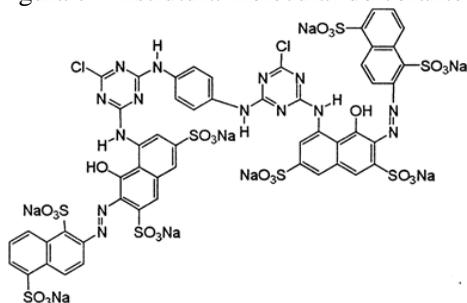
onde *At.* é atividade microbiológica do inóculo (%); *COT*<sub>0</sub> é a concentração inicial de carbono orgânico total (mg/L); e *COT*<sub>f</sub> é a concentração final de carbono orgânico total (mg/L).

## 3.3 CORANTE

O corante utilizado na solução nutriente e no efluente têxtil sintético nos ensaios de biodegradação foi o corante reativo vermelho Reactive Red 141 (RR 141) fornecido pela empresa Coteminas. O RR 141 possui massa molar de 1774,19 g/mol, fórmula química C<sub>52</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>14</sub>Na<sub>8</sub>O<sub>26</sub>S<sub>8</sub> e estrutura molecular conforme Figura 7, onde pode-se identificar o grupo cromóforo diazo (-N=N-) (VASQUES, 2008). O comprimento de onda de máxima absorvância desse corante é em 534 nm, conforme espectro de absorção de luz apresentado no Apêndice A, juntamente com a curva padrão construída para análise de cor.

Na indústria têxtil, a maior parte dos corantes reativos que compõem o efluente são aqueles que não adsorveram nas fibras dos tecidos pois foram inativados por hidrólise. Desse modo, antes de ser adicionado à solução nutriente e ao efluente têxtil sintético, o corante foi dissolvido e hidrolisado em NaOH 0,1 M. Para isso, a solução foi aquecida a 90 °C por 10 min. em banho ultratermostatizado. Posteriormente, deixou-se a solução atingir temperatura ambiente e reduziu-se o pH até a neutralidade com HCl (KARCHER; KORNMÜLLER; JEKEL, 2001; LEAL et al., 2018).

Figura 7 – Estrutura molecular do corante RR141



Fonte: World Dye Variety (2012).

### 3.4 EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

O efluente têxtil sintético foi preparado com base em Vasques (2012). A Tabela 5 apresenta a composição e as características do efluente. Todos os compostos foram dissolvidos em água destilada e o efluente sintético final foi composto por partes iguais de cada solução.

Para simular o efluente de desengomagem, o amido foi retirado do tecido por fervura durante 10 min. em chapa de aquecimento. Depois da solução atingir a temperatura ambiente, passou-se a mesma por peneira para retirada do tecido. Antes de ser adicionada ao efluente sintético final, a solução de corante foi hidrolisada conforme procedimento descrito no item 3.3.

#### 3.4.1 Caracterização do efluente têxtil sintético

##### 3.4.1.1 Carbono orgânico e carbono inorgânico

A concentração de carbono orgânico total e carbono inorgânico foi determinada através de um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu<sup>®</sup> modelo TOC-V<sub>CPH</sub>. Antes da leitura, as amostras foram diluídas e filtradas em filtros de nylon de 0,45 µm. A análise foi realizada em triplicata.

##### 3.4.1.2 Condutividade

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando um aparelho digital portátil da marca AZ<sup>®</sup> modelo 86505 devidamente calibrado. O equipamento opera em uma faixa de 0 a 199,9 mS/cm e

possui precisão de aproximadamente 1%. A análise foi realizada em triplicata.

Tabela 5 – Composição e características do efluente sintético

<b>Solução</b>	<b>Composto</b>	<b>Concentração</b>	<b>Características</b>
<b>Aditivos químicos têxteis</b>	Amaciante	0,22 g/L	pH = 7,92 COT = 153,59 mg/L CI = 4,53 mg/L
	Retardante Synthapal	0,2 mL/L	
	Dispersante VEROLAN NVR	0,2 mL/L	
	Sequestrante QUIMEROL 535	0,2 mL/L	
<b>Amido</b>	Amido retirado por fervura de tecido engomado	68 g <sub>tecido</sub> /L	pH = 6,56 COT = 619,57 mg/L CI = 22,275 mg/L
<b>Sal</b>	NaCl	10 g/L	pH = 5,47 COT = 18,21 mg/L CI = 1,33 mg/L
<b>Matéria orgânica</b>	Sacarose	100 g/L	pH = 5,87 COT = 38.696,30 mg/L CI = 463,70 mg/L
<b>Corante</b>	Corante reativo vermelho (RR 141)	2 g/L	pH = 7,40 COT = 315,67 mg/L CI = 10,43 mg/L

### 3.4.1.3 Turbidez

A turbidez do efluente têxtil sintético foi determinada utilizando um turbidímetro de bancada da marca MS TECNOPON modelo TB 1000 devidamente calibrado. A análise foi realizada em triplicata e os resultados estão expressos em Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT).

### 3.4.1.4 pH

Para a determinação do pH do efluente sintético têxtil utilizou-se um pHmetro de bancada marca Quimis® modelo Q-400M2. A análise foi realizada em triplicata.

### 3.4.1.5 Alcalinidade

A alcalinidade do efluente têxtil sintético foi determinada conforme o método 2320 D (APHA, 1995). O método consiste na titulação da amostra com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,02 N até pH 4. Determina-se então a alcalinidade em  $mg_{CaCO_3}/L$  substituindo o volume gasto de ácido sulfúrico na Equação 3.6.

$$Alcalinidade = \frac{N_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} \times 50000}{V_a} \quad (3.6)$$

onde  $N_{H_2SO_4}$  é a normalidade do ácido sulfúrico,  $V_{H_2SO_4}$  é o volume de ácido gasto na titulação (mL) e  $V_a$  é o volume de amostra titulada (mL).

### 3.4.1.6 Demanda Química de Oxigênio

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente têxtil sintético foi realizada utilizando-se um Kit Spectroquant® para DQO (1.14541.0001). O método é análogo ao Standard Methods 5220 D (APHA, 1995). A técnica consiste em oxidar a amostra com uma solução sulfúrica de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) utilizando sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) como catalisador por 2 h a 148 °C. O oxigênio proveniente do dicromato de potássio irá reagir com as substâncias oxidáveis contidas na amostra, liberando íons  $Cr^{3+}$  de coloração esverdeada cuja concentração é determinada fotometricamente.

### 3.4.1.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $DBO_{5,20}$ ) foi realizada utilizando um OxiTop e sensores da marca VELP Scientifica®. Esse equipamento mede a pressão em um sistema fechado no qual micro-organismos consomem oxigênio ( $O_2$ ) e produzem dióxido de carbono ( $CO_2$ ). O  $CO_2$  é absorvido em hidróxido de sódio (NaOH), ocasionando uma pressão negativa que é lida diretamente pelo equipamento. O valor medido é o resultado da  $DBO_{5,20}$  em mg/L.

Como fonte dos micro-organismos, utilizou-se o lodo proveniente do decantador biológico coletado na empresa Coteminas localizada no município de Blumenau, Santa Catarina. Antes de ser adicionado aos frascos do OxiTop, deixou-se o material biológico decantar a fim de concentrá-lo.

A cada frasco adicionou-se 2 mL de material biológico concentrado, 50 mL de efluente têxtil sintético, 3 mL/L de solução nutriente, 1 mL/L de solução tampão fosfato pH 7 e água destilada até completar um volume de 300 mL conforme Standard Methods 5210 B (APHA, 1995). Em seguida, os frascos foram fechados, colocando-se os sensores e, por fim, incubados por cinco dias à temperatura ambiente. Após os cinco dias foi lida a quantidade de oxigênio consumida em  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Preparou-se também uma amostra controle (branco) com água destilada no lugar do efluente.

A solução nutriente foi composta por 22,5 g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 27,5 g/L de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e 0,25 g/L de cloreto férrico hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A solução tampão foi preparada com 8,5 g/L de fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 21,75 g/L de fosfato de potássio dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), 33,4 g/L de fosfato de sódio hepta-hidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e 1,7 g/L de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

### 3.5 EFLUENTE TÊXTEL REAL

O efluente têxtil real foi coletado na Estação de Tratamento de Efluentes da empresa Coteminas localizada em Blumenau, Santa Catarina. Coletou-se o efluente bruto oriundo da indústria, sem qualquer tratamento. Como no dia da coleta a coloração do efluente estava muito tênue, foi feita uma fortificação, adicionando-se ao efluente três corantes reativos, formando uma tricromia. Os corantes adicionados foram: Remazol Amarelo Ouro RNL (Reactive Orange 107 – RO107), Procion Red HE-7B (Reactive Red 141 – RR141) e Azul Reativo 198 (Reactive Blue 198 – RB198), cujas características podem ser visualizadas na Tabela 6. Adicionou-se aproximadamente 58,84  $\mu\text{mols/L}$  de cada corante ao efluente real. Antes da adição, os corantes foram hidrolisados conforme procedimento descrito no item 3.3. O espectro de absorção de luz de cada corante e do efluente têxtil real após a adição dos corantes pode ser visualizado na Figura 8.

#### 3.5.1 Caracterização do efluente têxtil real

O efluente têxtil real foi caracterizado em termos de carbono orgânico total, carbono inorgânico, condutividade, turbidez, pH, alcalinidade, DQO e  $\text{DBO}_{5,20}$  conforme descrito no item 3.4.1. Além disso, determinou-se os sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos conforme itens 3.2.1.1 a 3.2.1.3.

A cor do efluente real foi determinada em termos de coeficiente de absorção espectral (DurchsichtsFarbZahl - DFZ) calculados segundo a Norma Alemã DIN EN ISO 7887:2012 através de medidas de absorbância a 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul) (DIN, 2012). O coeficiente de absorção para cada comprimento de onda analisado foi calculado conforme Equação 3.7.

$$DFZ = \frac{A}{l} \quad (3.7)$$

onde  $A$  é a absorbância e  $l$  é o caminho óptico percorrido pela luz (comprimento da célula) em metros (utilizou-se uma célula de vidro de 0,010 m de comprimento).

Tabela 6 – Características dos corantes utilizados na tricromia em efluente real

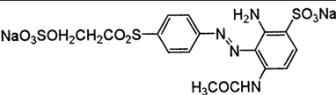
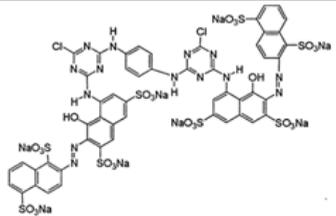
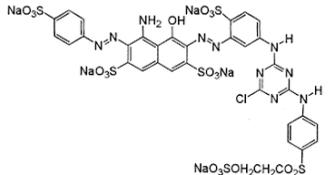
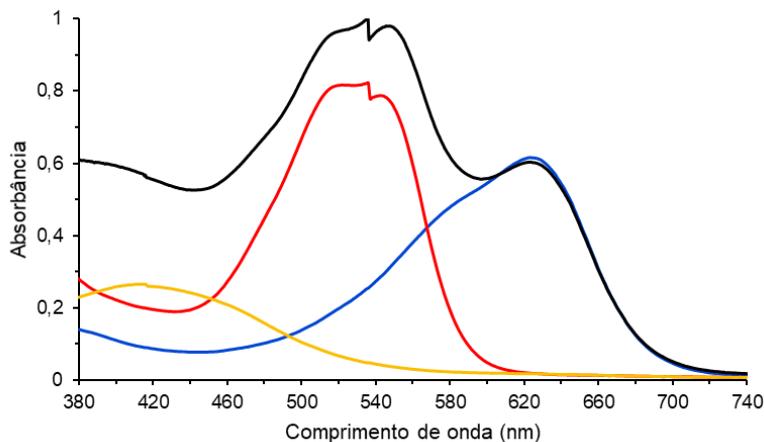
Corante	Massa molar (g/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Fórmula molecular	Estrutura química
<b>Reactive Orange 107</b>	566,49	412	$C_{16}H_{16}N_4Na_2O_{10}S_3$	
<b>Reactive Red 141</b>	1717,19	536	$C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$	
<b>Reactive Blue 198</b>	1304,80	625	$C_{41}H_{30}Cl_4N_{14}Na_4O_{14}S_4$	

Figura 8 - Espectros de absorção de luz dos corantes RO107 (—), RR141 (—) e RB198 (—), e do efluente real com os corantes (—)

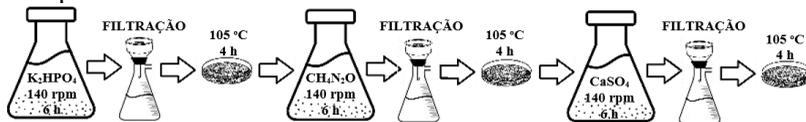


### 3.6 IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE COM NUTRIENTES

A adsorção de nutrientes ao suporte foi realizada em Erlenmeyers de 250 mL sob agitação de 140 rpm em agitador horizontal da marca Dist por 6 h. Em cada Erlenmeyer, foram adicionados 250 mL de solução contendo os nutrientes de interesse e 1,25 g de suporte conforme Silva (2016).

Primeiramente, realizou-se a adsorção dos nutrientes fósforo e potássio utilizando uma solução de 2,5 g/L de fosfato dipotássico ( $K_2HPO_4$ ), seguida pela impregnação com nitrogênio através de uma solução de 2,8 g/L de ureia ( $CH_4N_2O$ ), conforme melhor condição do planejamento experimental realizado por Silva (2016). O suporte sem impregnação foi chamado de S e o suporte impregnado com fósforo, potássio e nitrogênio foi chamado de S1 para fins de identificação. Uma fração do suporte S1 foi submetida à impregnação com os nutrientes cálcio e enxofre através de uma solução de 1 g/L de sulfato de cálcio di-hidratado ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). O suporte impregnado com fósforo, potássio, nitrogênio, cálcio e enxofre foi identificado como S2. A impregnação de nutrientes no suporte se deu de forma sequencial, conforme o esquema da Figura 8. Após cada impregnação, o suporte era filtrado em papel filtro qualitativo com auxílio de uma bomba a vácuo e seco por 4 h a 105 °C em estufa com circulação de ar.

Figura 9 – Ilustração do processo de adsorção sequencial dos nutrientes ao suporte



### 3.6.1 Digestão do material suporte para quantificação de potássio e cálcio

Realizou-se a digestão ácida do material suporte sem nutrientes, do suporte S1 e do suporte S2 a fim de determinar a quantidade dos metais potássio e cálcio que foram adsorvidas. Para isso, toda a vidraria utilizada foi lavada com uma solução de  $HNO_3$  20% por no mínimo 4 h e enxaguada com água ultrapura.

A digestão das amostras se deu pela adição de aproximadamente 0,5 g de suporte em tubos digestores, seguida pela adição de 5 mL de água ultrapura, 4 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ ), 12 mL de ácido clorídrico (HCl) e pérolas de vidro. A análise foi feita em duplicata e um branco foi preparado sem a adição da amostra, mas com todos os demais reagentes, a fim de eliminar possíveis interferências.

Os tubos, acoplados a condensadores, foram aquecidos a 140 °C em termorreator por 2 h. Após o resfriamento, os resíduos da digestão foram filtrados a vácuo utilizando filtros de fibra de vidro com diâmetro de poro de 1,2  $\mu m$ . O filtrado foi adicionado a um balão volumétrico de 50 mL, aferindo-se o volume com água ultrapura.

### 3.6.2 Digestão do material suporte para quantificação de fósforo

Realizou-se a digestão ácida do material suporte sem nutrientes, do suporte S1 e do suporte S2 a fim de determinar a quantidade de fósforo adsorvida. Para isso, toda a vidraria utilizada foi lavada com uma solução de  $HNO_3$  20% por no mínimo 4 h e enxaguada com água ultrapura.

A digestão das amostras se deu pela adição de aproximadamente 0,5 g de suporte e 10 mL de ácido nítrico em tubos digestores, que, acoplados a condensadores, permaneceram a 100 °C por 40 min em termorreator, conforme AOAC (1990). Passado esse tempo, adicionou-se 5 mL de ácido perclórico ( $HClO_4$ ) a cada tubo, que permaneceram a 170 °C até que a solução ficasse sem cor. Após o resfriamento das amostras, adicionou-se 15 mL de água ultrapura a cada tubo. Deixou-se resfriar novamente e as amostras foram filtradas a vácuo utilizando filtros de fibra

de vidro com diâmetro de poro de 1,2  $\mu\text{m}$ . O filtrado foi adicionado a um balão volumétrico de 50 mL, aferindo-se o volume com água ultrapura.

A análise foi feita em duplicata e um branco foi preparado sem a adição da amostra, mas com todos os demais reagentes, a fim de eliminar possíveis interferências.

### **3.6.3 Digestão do material suporte para quantificação de enxofre**

Realizou-se a digestão ácida do material suporte sem nutrientes, do suporte S1 e do suporte S2 a fim de determinar a quantidade de enxofre adsorvida. Para isso, toda a vidraria utilizada foi lavada com uma solução de  $\text{HNO}_3$  20% por no mínimo 4 h e enxaguada com água ultrapura.

A digestão das amostras se deu conforme metodologia proposta por Smith e Deem (1932). O método se baseia na oxidação de compostos de enxofre utilizando ácido perclórico, ácido nítrico e nitrato de potássio como mistura digestora e metavanadato de amônio como catalisador. Para isso, adicionou-se aproximadamente 0,5 g de suporte, 1 g de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), 5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 0,16 g de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), 3 g de ácido monocloroacético ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ ) e 15 mL de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 70% em tubos digestores acoplados a condensadores, que permaneceram a 120 °C por 10 min. em termorreator. Passado esse tempo, aumentou-se a temperatura para 185 °C por cerca de 25 min. até que todo o material fosse oxidado e um precipitado de pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) vermelho alaranjado fosse formado. Após o resfriamento das amostras, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) a cada tubo, que foram novamente aquecidos a 185 °C em termorreator até o reaparecimento do precipitado vermelho alaranjado. As amostras foram resfriadas novamente e adicionou-se 100 mL de água ultrapura e 0,2 g de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{H}_3\text{NO.HCl}$ ). Os tubos foram novamente aquecidos a 185 °C por 10 min., e, depois de atingirem temperatura ambiente, as amostras foram filtradas utilizando membrana de fibra de vidro com diâmetro de poro de 1,2  $\mu\text{m}$ . O filtrado foi adicionado a um balão volumétrico de 250 mL, aferindo-se o volume com água ultrapura.

A análise foi feita em duplicata e um branco foi preparado sem a adição da amostra, mas com todos os demais reagentes, a fim de eliminar possíveis interferências.

### 3.6.4 Quantificação de fósforo adsorvido

A quantidade de fósforo impregnada no suporte foi determinada pela diferença na concentração de fósforo na solução antes e após a adsorção, e nas soluções de digestão dos suportes. O teor de fósforo nas soluções foi quantificado pelo método colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico conforme Standard Method 4500-P C (APHA, 1995). O princípio do método é que, ao adicionar o reagente molibdato de amônio em uma solução contendo ortofosfato ocorre, sob condições ácidas, a formação de um heteropoliácido, o ácido molibdofosfórico. Na presença de vanádio, há a formação do ácido vanadomolibdofosfórico, que apresenta coloração amarela, sendo que a intensidade da coloração é proporcional à concentração de fosfato.

Para a análise, utilizou-se o reagente vanadato-molibdato preparado a partir de duas soluções: solução A (25 g de molibdato de amônio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 300 mL de água destilada) e solução B (1,25 g de metavanadato de amônia  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  aquecido até fervura em 300 mL de água destilada, acrescido, após atingir temperatura ambiente, de 330 mL de HCl concentrado). A solução A foi então misturada à solução B em balão volumétrico de 1 L e completou-se o volume até a marca de aferição com água destilada.

Antes das análises das soluções, construiu-se curvas de calibração utilizando uma solução padrão de fosfato (219,5 mg/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anidro em água destilada) diluída em diferentes concentrações. Construiu-se uma curva de 1 a 5 mg/L utilizando um comprimento de onda de 400 nm, e outra de 4 a 18 mg/L em 470 nm conforme pode ser visualizado no Apêndice B – Figuras B1 e B2.

Para a quantificação de fósforo nas soluções, diluiu-se as amostras com água destilada, adicionando, durante a diluição, 20% (v/v) do reagente vanadato-molibdato. A fim de eliminar possíveis interferências, foi preparado um branco contendo apenas água destilada e reagente. Depois de no mínimo 10 min., mediu-se a absorbância do branco e das amostras no comprimento de onda apropriado em espectrofotômetro. As análises foram realizadas em duplicata.

### 3.6.5 Quantificação de potássio e cálcio adsorvidos

A quantidade de potássio e cálcio adsorvidas no suporte foi determinada pela diferença na concentração dos metais na solução antes e após a adsorção, e nas soluções de digestão do suporte. Todas as análises foram feitas em duplicata.

A análise foi realizada por espectroscopia de absorção atômica em equipamento da marca Shimadzu modelo AA-6300. Antes da análise, as amostras foram devidamente diluídas conforme as curvas de calibração de cada composto (Apêndice B - Figuras B3 e B4) e filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm.

### **3.6.6 Quantificação de nitrogênio adsorvido**

A quantidade de nitrogênio adsorvida no suporte foi determinada através da diferença de concentração de nitrogênio na solução antes e após a adsorção. A análise foi realizada utilizando um Kit Spectroquant® para nitrogênio total (1.14537.0001). O método baseia-se no princípio de que compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos são transformados em nitrato quando oxidados por persulfato em meio alcalino sob altas temperaturas, conforme método de Koroleff. Em ácido sulfúrico concentrado, esse nitrato reage com um derivado do ácido benzoico para formar um nitrocomposto vermelho que é determinado fotometricamente, conforme a patente US 4,690,902 (BITSCH, 1987). As análises foram realizadas em duplicata.

Além das quantidades de nitrogênio em solução, determinou-se o nitrogênio adsorvido diretamente no suporte, através do método de Kjeldahl conforme descrito no Apêndice C. As análises foram realizadas em duplicata no Laboratório de Nutrição Animal, do Departamento de Zootecnia da UFSC.

### **3.6.7 Quantificação de enxofre adsorvido**

A quantidade de enxofre adsorvida no suporte foi determinada através da diferença de concentração de sulfato na solução antes e após a adsorção, e nas soluções de digestão do suporte. A análise foi realizada utilizando um Kit Spectroquant® para sulfato (1.01812.0001). O método baseia-se no princípio de que íons sulfato reagem com íons de bário, formando sulfato de bário ligeiramente solúvel, e a turbidez resultante é proporcional ao teor de sulfato na amostra, conforme Standard Method 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E (APHA, 1995). As análises foram realizadas em espectrofotômetro da marca Shimadzu® modelo Mini UV-1240. A curva padrão do método pode ser visualizada no Apêndice B – Figura B5. As análises foram realizadas em duplicata.

### **3.6.8 Cinéticas de dessorção dos nutrientes**

A fim de determinar quanto tempo os nutrientes permaneciam no suporte e qual a quantidade dessorvida com o tempo, foram realizadas cinéticas de dessorção para os suportes S1 e S2. Para o suporte S1, analisou-se as quantidades de fósforo, potássio e nitrogênio dessorvidas, e para o suporte S2, além desses nutrientes, analisou-se enxofre e cálcio. Para isso, adicionou-se 0,5 g de suporte a 25 mL de água destilada em tubos de Falcon de 50 mL. Os tubos foram submetidos a agitação de 100 rpm em agitador horizontal da marca Dist durante 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 6; 12; 24 e 48 h, sendo um tubo para cada horário. As cinéticas foram realizadas em duplicata e as análises das quantidades de nutrientes dessorvidas na solução foram realizadas conforme itens 3.4.4 a 3.4.7.

## **3.7 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA**

O ensaio de biodegradação de cor e matéria orgânica presente na solução corante e no efluente têxtil sintético foi dividido em três etapas: formação do biofilme, adaptação do biofilme e da biomassa em suspensão, e cinéticas de biodegradação.

Os experimentos foram realizados em batelada utilizando Erlenmeyers de 250 mL como reatores sob agitação de 100 rpm em agitador horizontal da marca Dist<sup>®</sup>. Para a aeração do meio, foram utilizados compressores de ar da marca BOYU<sup>®</sup> com vazão de saída de 3 L/min e pedras de aeração, conforme a Figura 10.

### **3.7.1 Formação do biofilme**

A etapa de formação do biofilme teve como objetivo garantir a fixação dos micro-organismos no suporte carbonoso. Para isso, a cada Erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 2,5 g de suporte, 50 mL de inóculo e 100 mL de solução nutriente baseada na formulação do meio mineral basal (BMM) M1588, conforme Tabela 7 (SILVA, 2016). Foram realizados ensaios em duplicata com os suportes S, S1 e S2.

Figura 10 – Esquema representando o aparato experimental utilizado para os ensaios de biodegradação de efluente têxtil

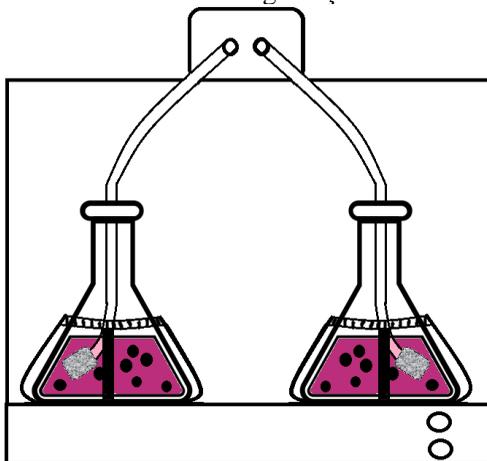


Tabela 7 – Composição da solução nutriente

Composto	Concentração (mg/L)
Sulfato de magnésio hepta-hidratado ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )	10
Sulfato ferroso hepta-hidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )	7
Sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )	500
Corante RR141	30

Durante a etapa de formação do biofilme, os biorreatores foram alimentados diariamente. Para isso, deixava-se os sólidos decantar e retirava-se 50 mL do sobrenadante, adicionando em seguida 50 mL de nova solução nutriente. A concentração de corante na solução nutriente era modificada a fim de manter 30 mg/L como concentração de entrada no biorreator.

Durante essa etapa, acompanhou-se a degradação diária de cor e matéria orgânica. Para isso, centrifugava-se o efluente de entrada e saída de cada biorreator a cada dia. A análise de cor foi realizada em espectrofotômetro FEMTO Cirrus 80 utilizando o comprimento de onda de 534 nm. A determinação de matéria orgânica foi realizada através da determinação de carbono orgânico total em equipamento TOC-V<sub>CPH</sub> da

marca Shimadzu®. A degradação diária de cor e matéria orgânica foi calculada conforme as equações 3.8 e 3.9, respectivamente.

$$\text{Degradação de cor (\%)} = \left( \frac{ABS_t}{ABS_{t-1}} \right) * 100 \quad (3.8)$$

onde  $ABS_t$  é a absorvância do efluente de saída no dia  $t$  e  $ABS_{t-1}$  é a absorvância correspondente à cor presente no biorreator após a alimentação com novo efluente no dia  $t-1$ .

$$\text{Degradação de COT (\%)} = \left( \frac{COT_t}{COT_{t-1}} \right) * 100 \quad (3.9)$$

onde  $COT_t$  corresponde à concentração de carbono orgânico total no efluente de saída do dia  $t$  e  $COT_{t-1}$  é a concentração no biorreator após a alimentação com novo efluente no dia  $t-1$ .

Essa etapa foi finalizada quando a taxa diária de biodegradação de cor e matéria orgânica se manteve aproximadamente constante por no mínimo cinco dias consecutivos. Com isso, a etapa de formação do biofilme teve uma duração total de 29 dias.

Ao final da etapa de formação, separou-se a biomassa microbiana fixada no suporte da biomassa em suspensão. Para isso, considerando que a densidade do suporte é superior à densidade da biomassa em suspensão, o sistema passou por diversas lavagens com água destilada, e a cada lavagem deixava-se o suporte decantar em cones Imhoff. As lavagens foram realizadas até que não houvesse mais biomassa visível em suspensão. Feito isso, o suporte foi ressuspensionado com volume adequado de solução nutriente e recolocado no Erlenmeyer de 250 mL para o início da etapa de adaptação. O procedimento foi realizado com extremo cuidado para que não ocorresse perda de massa.

### 3.7.2 Adaptação do biofilme e da biomassa em suspensão

Nessa etapa, foram realizados ensaios em duplicata com o biofilme formado sobre os suportes S, S1 e S2. Também foi realizado um ensaio sem suporte (apenas com biomassa em suspensão) e um com o biofilme do suporte S mais biomassa em suspensão. O objetivo dessa etapa foi readaptar o biofilme às condições do tratamento após ter sido submetido às lavagens.

Para os ensaios apenas com biomassa fixa, adicionou-se 150 mL de solução nutriente a cada Erlenmeyer. Para os ensaios com biomassa

em suspensão, adicionou-se 100 mL de solução nutriente e 50 mL de inóculo. A concentração de corante foi ajustada para que todos os ensaios iniciassem com aproximadamente 30 mg/L de corante.

O procedimento para o acompanhamento da adaptação dos micro-organismos foi o mesmo utilizado na etapa de formação do biofilme. A adaptação teve uma duração de 16 dias.

### 3.7.3 Cinética de biodegradação de solução corante

Os estudos cinéticos foram realizados a fim de verificar como a degradação de cor e matéria orgânica se comportava com o tempo, e ser possível comparar a capacidade de biodegradação para cada situação testada. Para isso, ao final da etapa de adaptação, retirou-se 50 mL do sobrenadante de cada ensaio e adicionou-se 50 mL de nova solução nutriente. A concentração de corante foi ajustada para aproximadamente 30 mg/L com base na cor do efluente.

As cinéticas tiveram duração de 120 h e a cada tempo retirava-se 3 mL do sobrenadante para análise de cor e matéria-orgânica. As amostras eram centrifugadas e lidas em espectrofotômetro utilizando o comprimento de onda de 534 nm para determinação de cor. A mesma amostra era filtrada utilizando filtros de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  e diluída para determinação de COT em equipamento TOC-V<sub>CPH</sub> da Shimadzu®. Tanto a cor quanto a matéria-orgânica foram expressas em concentrações relativas, conforme as equações 3.10 e 3.11.

$$Cor = \frac{ABS_t}{ABS_0} \quad (3.10)$$

onde  $ABS_t$  é a absorbância do efluente de saída após o tempo  $t$  e  $ABS_0$  é a absorbância do efluente de entrada.

$$COT = \frac{COT_t}{COT_0} \quad (3.11)$$

onde  $COT_t$  corresponde à concentração de carbono orgânico total no efluente de saída após o tempo  $t$  e  $COT_0$  é a concentração inicial de matéria-orgânica.

### **3.7.4 Cinética de biodegradação de efluente têxtil sintético**

Após realizar as cinéticas utilizando uma solução corante, avaliou-se a capacidade de biodegradação das diferentes condições testadas utilizando um efluente sintético têxtil conforme descrito no item 3.4. As cinéticas de degradação do efluente sintético também tiveram uma duração de 120 h e avaliou-se a degradação de cor e matéria orgânica conforme item 3.7.3 para o comprimento de onda de 536 nm.

### **3.7.5 Reúso do biofilme**

A fim de avaliar a capacidade de degradação do biofilme por vários ciclos, foram efetuadas mais duas cinéticas com o efluente sintético têxtil, totalizando três cinéticas consecutivas. Ao final de cada cinética, deixava-se os sólidos decantar e retirava-se 50 mL do sobrenadante, adicionando em seguida 50 mL de novo efluente sintético. As cinéticas duraram 120 h cada e o procedimento de avaliação de cor e matéria orgânica foi o mesmo adotado nas cinéticas anteriores.

## **3.8 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA MICROBIANA**

A biomassa microbiana presente em cada ensaio foi quantificada em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV) conforme método descrito no item 3.2.1.2 e também em termos de proteína através do método de Kjeldahl conforme descrito no Apêndice C. As análises de Kjeldahl foram realizadas no Laboratório de Nutrição Animal (LNA) do Departamento de Zootecnia da UFSC. Esse método é utilizado para determinação indireta de proteína em amostras líquidas e sólidas através da quantificação do nitrogênio total presente na amostra. Segundo Madigan et al. (2015), as proteínas dominam a composição molecular de uma célula, correspondendo a 50 - 55% da massa seca total celular.

No entanto, embora uma aproximação entre o teor de proteína e a quantidade de células microbianas possa ser feita, nem toda a proteína presente na amostra pode pertencer às células. Uma parte dela pode ser proveniente de moléculas extracelulares que compõe a matriz do biofilme. Segundo Lazarova e Manem (1995), as proteínas constituem de 10 a 15% da massa total da matriz extracelular. Desse modo, como nesse trabalho o objetivo era comparar os diferentes tratamentos, a quantificação de biomassa microbiana pelo método de Kjeldahl foi expressa em termos de quantidade de proteína presente no suportes.

### 3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Ao final da última cinética, o suporte com biofilme foi preparado para a análise de MEV conforme metodologia utilizada por Leite (2008), Cao (2014) e Mendes (2015). Uma fração do material sólido separado do meio líquido por filtração foi imersa em uma solução de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato 0,1 M durante 15 min. para fixação dos microorganismos. Feito isso, realizou-se uma desidratação gradual, mergulhando-se os sólidos em soluções de etanol (15, 30, 50, 100%) por 15 min. em cada solução. O suporte com biofilme foi então seco em estufa a 40 °C por 24 h. O material seco foi metalizado com ouro e visualizado em microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI TM3030 com aumento de 2500 vezes.

### 3.10 ENSAIO COM EFLUENTE TÊXTIL REAL

Após avaliar a capacidade de degradação de cor e matéria orgânica dos biofilmes formados nos diferentes suportes em uma solução corante e em um efluente têxtil sintético, realizou-se um ensaio utilizando o efluente têxtil real, descrito no item 3.5, desde a etapa de formação do biofilme até a cinética de biodegradação. Nesse ensaio testou-se, em duplicata, os suportes S e S2, e apenas a biomassa em suspensão.

O ensaio foi realizado conforme descrito anteriormente, mas ao invés de adicionar solução nutriente durante a etapa de formação do biofilme, adicionou-se o próprio efluente real ao meio. Além disso, não foi realizada a lavagem dos suportes após o sistema atingir o estado estacionário, portanto tanto biomassa em suspensão quanto biomassa fixa estavam presentes nos ensaios contendo os suportes S e S2, e a etapa de adaptação não foi necessária. Durante a formação do biofilme, a cor de entrada e saída do sistema foi determinada a cada 24 h nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes adicionados.

Ao término da formação, foi realizada uma cinética de biodegradação, acompanhando-se a degradação de cor e matéria orgânica durante 120 h. A cor foi acompanhada pela mudança no espectro de absorção de luz do efluente de saída utilizando espectrofotômetro da marca Shimadzu® modelo Mini UV-1240. Além dos espectros de absorção de luz, a degradação de cor foi acompanhada com base na Norma Internacional ISO 7887:2011 através de medidas de absorvância a 436 nm, 536 nm e 625 nm (ISO, 2011). Além disso, a fim de determinar a cor total do efluente, avaliou-se a variação da área sob a curva do espectro de absorção de luz para cada tempo da cinética, realizando-se

varreduras entre os comprimentos de onda de 380 e 760 nm. A área abaixo da curva foi determinada por método integral no software Origin Pro 8.5. A biodegradação de matéria orgânica foi acompanhada por análises de carbono orgânico total em equipamento TOC- $V_{CPH}$  da marca Shimadzu®. Tanto a cor quanto a matéria-orgânica foram expressas em valores relativos, conforme equações 3.10 e 3.11.

### 3.11 MICROSCOPIA ÓPTICA

Ao final dos ensaios com efluente têxtil sintético e efluente real, uma amostra do suporte com biofilme de cada teste foi fixada em lâmina de vidro por calor e corada com o corante cristal violeta, utilizando Lugol como fixador, para posterior visualização em microscópio óptico. O corante cristal violeta e o mordente Lugol penetram na célula microbiana formando um complexo corante-iodo roxo, que é insolúvel em água e cora o protoplasma e a parede celular. O cristal violeta é um corante básico, portanto, por possuir carga positiva, se liga a moléculas carregadas negativamente, como as proteínas da superfície de células de bactérias e fungos ou componentes da matriz extracelular do biofilme (DOLL et al., 2016; OMMEN; ZOBK; MEYER, 2017). Assim, a coloração com cristal violeta não permite identificar os componentes da matriz do biofilme, apenas facilita a observação do mesmo em microscópio óptico.

A microscopia óptica foi realizada através de um microscópio óptico da marca Olympus® modelo BX41 localizado no Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia (LAMEB) do Centro de Ciências Biológicas da UFSC. As imagens foram obtidas utilizando uma câmera digital Q-imaging® de 3.3 megapixels e o programa de captura de imagens Q-capture Pro 5.1.

### 3.12 ESTUDOS CINÉTICOS

A fim de determinar os parâmetros cinéticos da biodegradação de cor, os dados experimentais obtidos para a solução corante foram comparados a modelos cinéticos de ordem zero ( $n=0$ ), pseudo-primeira ordem ( $n=1$ ) e pseudo-segunda ordem ( $n=2$ ), conforme a Equação 3.12.

$$\frac{dC}{dt} = -k_n C^n \quad (3.12)$$

onde  $n$  é a ordem da reação,  $k_n$  é o coeficiente cinético ( $h^{-1}$ ) e  $C$  é a concentração de corante ( $mg/L$ ).

A determinação das constantes cinéticas se deu pela regressão linear da forma integrada da Equação 2.3 para cada  $n$ . O modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi escolhido com base no coeficiente de regressão  $R^2$  e na variância  $S^2R$ . Também foi realizado o Teste-F a fim de comparar os modelos que apresentaram as melhores correlações. Esse teste compara a variância de um modelo em relação ao outro e pode ser obtido pela Equação 3.13.

$$F_{calc} = \frac{S^2R_{(1)}}{S^2R_{(2)}} \quad (3.13)$$

onde  $F_{calc}$  representa o valor de F calculado e  $S^2R$  representa a variância dos modelos sendo comparados.

A variância de cada modelo foi calculada conforme a Equação 3.14.

$$S^2R = \sum_{m=1}^n \left( \frac{C_m^{obs} - C_m^{cal}}{n - p} \right)^2 \quad (3.14)$$

onde  $C_m^{obs}$  é a concentração experimental no ponto  $m$  (mg/L),  $C_m^{cal}$  é a concentração predita pelo modelo no ponto  $m$  (mg/L),  $n$  é o número de pontos experimentais e  $p$  é o número de parâmetros ajustados.

No entanto, a determinação de parâmetros cinéticos em sistemas de tratamento de efluentes é uma tarefa complexa devido à não linearidade das equações envolvidas, às diferentes rotas metabólicas que podem ocorrer durante o tratamento e ao grande número de parâmetros desconhecidos (MAYER, 2016). Assim, os modelos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apesar de demonstrarem uma tendência da ordem da reação que ocorre no tratamento, não consideram a concentração de micro-organismos no meio, além de vários outros parâmetros. Pensando nisso, modelos cinéticos empíricos que buscam descrever o crescimento microbiano e a degradação do substrato também foram testados. Os modelos escolhidos foram os propostos por Monod, Moser e Tessier, conforme Equações 3.15, 3.16 e 3.17.

$$\mu_x = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad (3.15)$$

$$\mu_x = \mu_m \frac{S^n}{K_S + S^n} \quad (3.16)$$

$$\mu_x = \mu_m \left( 1 - e^{-\frac{S}{K_S}} \right) \quad (3.17)$$

Os modelos empíricos foram otimizados através do software MATLAB® 2011a. A função interna fmincon foi utilizada a fim de minimizar os parâmetros cinéticos conforme método utilizado por Mayer (2016). Essa função é utilizada para a otimização de modelos não-lineares e busca um valor mínimo para uma função escalar de diversas variáveis a partir de uma estimativa inicial que é, geralmente, conhecida. Os dados experimentais e os parâmetros iniciais foram estimados pela função ODE23, que resolve equações diferenciais não-rígidas. A rotina utilizada é baseada em uma forma explícita do método de Runge-Kutta (quarta e quinta ordem), o método de Dormand-Prince. O modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi determinado com base no coeficiente de correlação  $R^2$  e na raiz do erro médio quadrático (RMSE). Os dois modelos que melhor se ajustaram aos pontos experimentais foram comparados entre si pelo Teste-F.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados de acordo com os objetivos desse trabalho. Primeiramente, serão apresentados os dados provenientes das caracterizações realizadas no material suporte, no efluente têxtil sintético e no efluente têxtil real. Em seguida, os resultados e discussões concernentes aos ensaios de adsorção e dessorção de nutrientes. E, então, os dados obtidos nos ensaios de biodegradação da solução corante, do efluentes têxtil sintético e do efluente têxtil real. Por fim, serão apresentados os resultados decorrentes da quantificação de biomassa microbiana e as microscopias do biofilme formado.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE

A densidade real do suporte carbonoso determinada em analisador automático de densidade foi de  $2,2792 \pm 0,0033 \text{ g/cm}^3$ . A Tabela 8 apresenta a densidade de alguns suportes de biofilme utilizados no tratamento de efluentes. Comparando-se as densidades, pode-se ver que o suporte utilizado neste estudo possui uma densidade maior do que os suportes geralmente utilizados. Segundo Souza et al. (2011), altas densidades de partículas levam à estratificação do meio devido a diferentes densidades das biopartículas (suporte + biofilme), que variam de acordo com a espessura do biofilme. Segundo Barthel (1998), os materiais de alta densidade, como areia, argila, etc., para atingirem a condição adequada de fluidização em reatores de leito fluidizado exigem a utilização de partículas de diâmetro pequeno, como é o caso do suporte utilizado neste trabalho que possui um diâmetro médio de  $150,89 \mu\text{m}$  (SILVA, 2016).

A superfície do material suporte utilizado foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas imagens são apresentadas na Figura 11. Pela análise das imagens, pode-se perceber que o suporte apresenta uma superfície rugosa e porosa, contendo fendas e cavidades, o que é ideal para a adesão microbiana e consequente formação de biofilme. Além disso, essas características também favorecem o processo de adsorção de nutrientes no suporte.

Os elementos presentes na superfície do lodo pirolisado utilizado como material suporte foram identificados qualitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e são apresentados na Tabela 9. Identificou-se a presença, principalmente, de oxigênio, carbono e nitrogênio, componentes típicos de material orgânico, além de

traços de alumínio, fósforo, silício, entre outros, que podem ser provenientes de aditivos têxteis usados no processo produtivo e de produtos químicos utilizados na etapa físico-química do processo de tratamento de efluentes.

Tabela 8 – Densidade de diferentes materiais utilizados como suporte de biofilme em reatores biológicos

Material suporte	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Contaminante de interesse	Referência
Quitina	1,40		
Esferas de poliestireno	1,04	Matéria orgânica	Tavares (1992)
PVC	1,25	Matéria orgânica de efluente têxtil	Souza et al. (2008)
Polímero em forma de fuso	1,06	Matéria orgânica	Tang et al. (2018)
Polipropileno	0,95	Matéria orgânica	Tang et al. (2016)
Poliâmida	1,14		
Carvão ativado	1,42	Matéria orgânica de esgoto sanitário	Pereira et al. (1997)
Carvão ativado	1,18	Benzeno, tolueno e xileno	Mello (2007)
Areia	2,66	Matéria orgânica de esgoto sanitário	Gebara (2006)
Polietileno	0,96	Organonitrilas	Li et al. (2018)

Figura 11 – Imagens obtidas por MEV para o lodo pirolisado utilizado como suporte com aumento de (a) 300x e (b) 2500x.

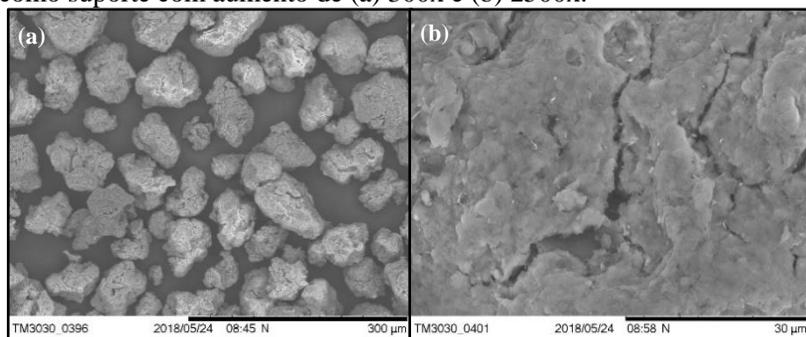


Tabela 9 – Resultados da análise de EDX para a composição qualitativa da superfície do material suporte

<b>Elemento</b>	<b>% atômica</b>
Oxigênio	43,175
Carbono	37,724
Nitrogênio	12,667
Alumínio	2,427
Fósforo	1,849
Silício	1,597
Cálcio	0,466
Potássio	0,096

Através da caracterização do suporte nota-se que, apesar de apresentar uma densidade maior do que os suportes usuais, o tamanho de partícula reduzido permite seu uso em reatores de leito fluidizado. A presença de mesoporos na superfície e o tamanho da partícula são características benéficas para a formação de biofilme microbiano. Além disso, os grupos funcionais presentes na superfície permitem a adsorção tanto de cátions quanto de ânions, o que favorece a impregnação com nutrientes.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO

O lodo biológico utilizado como fonte de micro-organismos foi caracterizado em relação à umidade, teor de sólidos e atividade microbiológica. A Tabela 10 apresenta os resultados da caracterização.

Tabela 10 – Características do lodo biológico utilizado como inóculo

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Quantidade</b>
Umidade	%	98,49 ± 0,04
Sólidos totais	g/L	15,54 ± 1,08
Sólidos suspensos	g/L	13,80 ± 0,50
Sólidos dissolvidos	g/L	0,64 ± 0,07
Sólidos fixos	g/L	2,81 ± 0,07
Sólidos voláteis	g/L	12,72 ± 1,01
Atividade microbiológica	%	76,10 ± 1,39

Ao caracterizar lodo biológico proveniente de indústria têxtil, Anwar, Behrose e Ahmed (2018) obtiveram um teor de umidade maior que 80% e um teor de sólidos voláteis de 70% (em base seca), o que corrobora com os valores encontrados neste trabalho (cerca de 98% de umidade e 80% de sólidos voláteis em base seca). Tanto a umidade quanto o teor de sólidos voláteis também estão de acordo com os valores encontrados por Bettioli et al. (2006) ao caracterizar lodo proveniente de diferentes Estações de Tratamento de Esgoto. Os autores obtiveram teores de umidade variando de 66,4 a 83%, e teores de sólidos voláteis entre 43 e 72,5%. Bonilla (2009), ao caracterizar lodo biológico proveniente de uma Estação de Tratamento de Água, obteve 10,9 g/L de sólidos suspensos voláteis, valor próximo aos 12,72 g/L encontrados neste trabalho. Ao analisar a atividade microbiológica de lodo têxtil também proveniente da empresa Coteminas, Silva (2016) obteve 74% de biodegradação de carbono orgânico total, o que corrobora com o valor encontrado de aproximadamente 76%.

Desse modo, com base na literatura, o teor de sólidos voláteis e a atividade microbiológica indicam que o lodo biológico é um bom inóculo, fornecendo uma alta concentração de micro-organismos para a formação de biofilme.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTEL SINTÉTICO

A Tabela 11 descreve a caracterização do efluente têxtil sintético utilizado nos ensaios de biodegradação. Ao analisar os resultados da caracterização do efluente têxtil sintético nota-se que o valor de pH se encontra dentro dos limites exigidos pela Resolução CONAMA nº 430, que permite o lançamento de efluentes com pH entre 5 e 9 em corpos d'água independente da classe à qual o mesmo se enquadra (BRASIL, 2011). Em relação à turbidez, o efluente atende ao mínimo exigido para lançamento em qualquer classe de águas doces, sendo de 40 UNT para classe 1 e 100 UNT para águas doces classe 2 e 3. Pizato et al. (2016), ao caracterizar um efluente têxtil real obtiveram um valor de 37 UNT, próximo ao valor encontrado para o efluente sintético utilizado neste trabalho.

Tabela 11 – Características do efluente têxtil sintético

Parâmetro	Unidade	Quantidade
pH	-	5,98 ± 0,00
Condutividade	mS/cm	4,45 ± 0,00
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	90 ± 0
DQO	mg/L	15.923,5 ± 1,5
DBO <sub>5,20</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	430,8 ± 0,0
Razão DBO <sub>5,20</sub> /DQO	-	0,027
Carbono orgânico total	mg/L	8.466,66 ± 0,00
Carbono inorgânico	mg/L	14,69 ± 0,00
Turbidez	UNT	30,6 ± 2,1
	DFZ <sub>436nm</sub>	m <sup>-1</sup>
Cor	DFZ <sub>525nm</sub>	m <sup>-1</sup>
	DFZ <sub>620nm</sub>	m <sup>-1</sup>

No entanto, o valor de DBO ultrapassa os permitidos pela legislação vigente. A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 complementada pela Resolução CONAMA nº 430 de 2011 estabelece limites máximos de DBO<sub>5,20</sub> de 3 mg O<sub>2</sub>/L para águas doces classe 1, 5 mg O<sub>2</sub>/L para águas doces classe 2 e 10 mg O<sub>2</sub>/L para águas doces classe 3 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011). Quanto ao teor de DQO, a legislação federal e o órgão ambiental do Estado de Santa Catarina não estabelecem limites. Para fins de comparação, a Resolução CONSEMA nº 355 de 2017 do Estado do Rio Grande do Sul, impõe limites de DQO variando de 150 a 330 mg/L dependendo da vazão de lançamento do efluente no corpo receptor. Considerando que o valor obtido de DBO<sub>5,20</sub> está consideravelmente abaixo dos valores de DQO e carbono orgânico total, pode-se inferir que o efluente possui baixa biodegradabilidade (baixíssima razão DBO<sub>5,20</sub>/DQO), ou que o efluente sintético possui uma alta quantidade de matéria orgânica lentamente biodegradável, ou seja, são necessários mais de cinco dias para a biodegradação (AMARAL et al., 2013). Segundo Melo (2006), os corantes presentes no efluente têxtil fazem com que a razão DBO<sub>5,20</sub>/DQO seja baixa (<0,1), contribuindo para a baixa biodegradabilidade desse efluente. O alto teor de matéria orgânica do efluente têxtil sintético se deve à alta concentração de sacarose e de amido, que representa o efluente proveniente de processos de desengomagem. A DQO do efluente têxtil sintético deve-se

principalmente à presença de sais no meio (NaCl), que em um efluente real são utilizados como auxiliares no processo de tingimento, além de outros aditivos químicos, como detergentes, sabões, sequestrantes, etc.

Os efeitos do lançamento de efluentes com elevada carga orgânica dependem da capacidade de autodepuração do manancial. Se essa capacidade for baixa, a alta concentração de matéria orgânica pode causar depleção de oxigênio dissolvido devido ao consumo do mesmo pelos micro-organismos decompositores (BOYD, 2015). Além disso, na falta de oxigênio, a matéria orgânica pode ser degradada por anaerobiose, o que compromete a vida aquática e pode ocasionar a liberação de gases causadores de odores. Assim, nota-se a importância de reduzir a concentração de matéria orgânica através do tratamento desse efluente.

A Resolução CONAMA nº 430 não especifica limites para os parâmetros condutividade e alcalinidade. Salim (2017) obteve valores mais elevados de condutividade e alcalinidade (de 6,4 a 10,4 mS/cm e de 477 a 814 mg CaCO<sub>3</sub> / L, respectivamente) para efluentes têxteis reais já tratados biologicamente.

Além disso, embora não caracterizada em termos de platina-cobalto (Pt-Co) como exposto na Resolução CONAMA nº 430, a cor do efluente sintético é bastante elevada (2 g/L de azo-corante reativo), podendo comprometer as qualidades estéticas do corpo d'água ao qual o efluente for lançado. A legislação vigente dispõe que é proibido o lançamento de efluentes com corantes virtualmente presentes em águas doces da classe 1 e com corantes que não sejam removíveis por processos físico-químicos convencionais em águas doces das classes 2 e 3 (BRASIL, 2011). Já que não é possível comparar a cor do efluente sintético com os limites estabelecidos pela legislação brasileira, comparou-se os índices DFZ obtidos com os limites impostos pela legislação alemã. Para efluentes oriundos de indústrias têxteis, o regulamento alemão impõe limites de 7 m<sup>-1</sup> para a cor amarela (DFZ<sub>436nm</sub>), 5 m<sup>-1</sup> para a cor vermelha (DFZ<sub>525nm</sub>) e 3 m<sup>-1</sup> para a cor azul (DFZ<sub>620nm</sub>) (DEUTSCHLAND, 1997). Desse modo, nota-se que a cor do efluente se encontra muito acima da permitida pela regulamentação alemã relativa aos requisitos para a descarga de águas residuais. Segundo Guaratini e Zanoni (2000), concentrações de 1 ppm são suficientes para que a presença de corantes em mananciais seja perceptível a olho nu. Além da estética dos corpos d'água, a presença de corantes compromete a vida aquática por dificultar a entrada de luz e, consequentemente, causar depleção de oxigênio dissolvido. Ademais, os corantes azo-reativos, como é o caso do RR141 utilizado no efluente têxtil sintético, por terem alto peso molecular e anéis aromáticos em sua estrutura, são tóxicos aos

seres vivos, sendo que a redução das ligações azo em condições anaeróbicas podem levar à formação de aminas aromáticas, tornando os subprodutos das reações de degradação do corante ainda mais tóxicos, além de mutagênicos e carcinogênicos.

Com base nisso, nota-se que, além da matéria orgânica presente no efluente têxtil, a degradação de cor e do corante é de fundamental importância para que o lançamento em corpos hídricos não cause problemas à qualidade do manancial e esteja de acordo com a legislação vigente.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTEL REAL

A Tabela 12 apresenta os resultados da caracterização do efluente têxtil real utilizado nos ensaios de formação do biofilme e biodegradação de cor e matéria orgânica.

Tabela 12 – Características do efluente têxtil real

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor obtido</b>
pH	-	6,90 ± 0,00
Condutividade	µS/cm	1.408 ± 3
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	320 ± 0
DQO	mg / L	481,6 ± 58,6
DBO <sub>5,20</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	130,6 ± 6,0
Razão DBO <sub>5,20</sub> /DQO	-	0,27
Carbono orgânico total	mg/L	190,95 ± 0,00
Carbono inorgânico	mg/L	47,85 ± 0,00
Turbidez	UNT	54,1 ± 0,6
Sólidos totais	g/L	1,42 ± 0,04
Sólidos suspensos	g/L	0,33 ± 0,06
Sólidos dissolvidos	g/L	1,11 ± 0,07
Sólidos voláteis	g/L	0,28 ± 0,06
Sólidos fixos	g/L	0,85 ± 0,03
Cor	DFZ <sub>436nm</sub>	m <sup>-1</sup>
	DFZ <sub>525nm</sub>	m <sup>-1</sup>
	DFZ <sub>620nm</sub>	m <sup>-1</sup>

É importante salientar que a caracterização de resíduos têxteis é complexa uma vez que existe uma grande variação nas características do efluente dependendo de quais etapas do beneficiamento têxtil estão sendo realizadas na indústria. O efluente real utilizado neste trabalho foi coletado em um período de higienização dos equipamentos, estando, portanto, bastante diluído devido à água de lavagem. Possivelmente devido a esse motivo, apresentou uma baixa condutividade e reduzida DQO. Rajoriya et al. (2018), ao caracterizar um efluente têxtil, encontraram um pH variando de 6,8 a 7,0, o que corrobora com o pH obtido neste estudo, que está dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430. A alcalinidade obtida neste estudo deve-se, com base no pH do efluente, principalmente à presença de bicarbonatos, conforme estabelecido por Hammer (1979).

O efluente têxtil caracterizado por Pizato et al. (2017) possuía um teor de sólidos totais de 1,19 g/L e 0,47 g/L de sólidos suspensos, valores próximos aos encontrados neste estudo para o efluente real. A Resolução CONSEMA nº 355 de 2017 estabelece limites de lançamento em águas superficiais de 50 a 140 mg/L de sólidos suspensos totais dependendo da vazão de lançamento. Nota-se, assim, que o efluente têxtil real apresenta teor de sólidos suspensos maior que o permitido pela legislação do Estado do Rio Grande do Sul, embora a legislação federal e do Estado de Santa Catarina não estabeleçam limites. Em uma estação de tratamento de efluentes, esses sólidos são facilmente retirados do efluente por processos físico-químicos como coagulação/floculação e decantação.

A maior concentração de sólidos dissolvidos e sólidos fixos em relação aos sólidos suspensos e voláteis é um indicativo da presença de grande quantidade de sais no efluente, como sulfatos, sais de sódio, carbonatos e cloretos, os quais são utilizados em grande quantidade nas etapas de beneficiamento (PIZATO et al., 2017). Além disso, quando dissolvidos no meio aquoso na forma de íons, esses sais são responsáveis pela condutividade elétrica. Segundo Walton (1989), o fator que correlaciona a quantidade de sólidos dissolvidos (mg/L) e a condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) de um efluente industrial fica entre 0,5 e 0,9, sendo de cerca de 0,79 a relação encontrada neste trabalho. Essa relação, no entanto, depende de diversos fatores, como pH e temperatura, mas pode ser utilizada para prever a quantidade aproximada de um parâmetro na ausência de outro.

Em relação à matéria orgânica, Beltrame (2000), ao caracterizar um efluente têxtil, encontrou valores médios de 199,1 mg/L para carbono orgânico total e 53,1 mg/L de carbono inorgânico, quantidades próximas às obtidas neste trabalho. No entanto, na maioria dos trabalhos

encontrados na literatura, a concentração de matéria orgânica é mais elevada (KAMMRADT, 2004; RAJORIYA et al., 2018; SONDHII et al., 2018). Assim como o carbono orgânico total, a DBO do efluente têxtil real encontra-se abaixo da encontrada na literatura. Apesar disso, ainda não se enquadra nos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005 complementada pela Resolução CONAMA nº 430 de 2011 de 3, 5 e 10 mg O<sub>2</sub> /L para águas doces classes 1, 2 e 3, respectivamente. Essa baixa concentração de matéria orgânica pode se dever à diluição do efluente causada pela água de lavagem dos equipamentos, como antes mencionado.

A turbidez do efluente real, causada pela presença de sólidos em suspensão, encontra-se abaixo do limite máximo de 100 UNT permitido pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005 complementada pela Resolução CONAMA nº 430 para águas doces classes 2 e 3, mas acima do limite estabelecido de 40 UNT para águas doces classe 1 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Visualmente, o efluente real após o incremento de cor pela adição de corantes apresenta um tom arroxeado forte. Pelos índices DFZ pode-se perceber que o efluente apresenta uma forte coloração, principalmente na faixa de cor vermelha. Já que não é possível comparar a cor do efluente real com os limites estabelecidos pela legislação brasileira, que utiliza a escala de platina-cobalto, comparou-se os índices DFZ obtidos com os limites impostos pela legislação alemã ( $DFZ_{436nm} \leq 7 \text{ m}^{-1}$ ,  $DFZ_{525nm} \leq 5 \text{ m}^{-1}$ ,  $DFZ_{620nm} \leq 3 \text{ m}^{-1}$ ) (DEUTSCHLAND, 1997). Assim, percebe-se que a coloração do efluente está muito acima dos limites estabelecidos pela regulamentação alemã e é o principal problema do efluente têxtil real.

#### 4.5 IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE COM NUTRIENTES

A fim de determinar a quantidade de nutriente adsorvido por grama de suporte, avaliou-se a concentração do nutriente na solução de impregnação antes e depois do processo adsorvido e nas soluções de digestão dos suportes. Além disso, depois de impregnado no suporte, determinou-se a quantidade de nutriente desorvido a cada impregnação subsequente a fim de se obter a quantidade final de nutriente que permanecia no suporte a ser utilizado nos ensaios de biodegradação.

Os resultados obtidos pela análise das soluções de impregnação estão expostos na Tabela 13. Os valores negativos representam as quantidades desorvidas durante as impregnações.

Tabela 13 – Quantidades de nutrientes adsorvidas e dessorvidas durante as impregnações (análise da solução de impregnação)

	<b>Impregnação com potássio e fósforo</b>	<b>Impregnação com nitrogênio</b>	<b>Impregnação com cálcio e enxofre</b>
<b>Nutriente</b>	<b>Quantidade adsorvida ou dessorvida (mg/g)</b>		
Potássio	7,10 ± 0,34	- 2,77 ± 0,07	- 2,09 ± 0,05
Fósforo	2,18 ± 0,15	- 0,92 ± 0,00	- 0,29 ± 0,01
Nitrogênio	-	44,00 ± 0,00	- 1,10 ± 0,02
Cálcio	-	-	3,92 ± 0,00
Enxofre	-	-	4,58 ± 0,14

Os resultados da análise das soluções de digestão dos suportes estão expostos na Tabela 14. O suporte S1 é o lodo pirolisado impregnado com potássio, fósforo e nitrogênio, e o suporte S2 é impregnado também com cálcio e enxofre.

Tabela 14 – Quantidades de nutrientes presentes nos suportes S, S1 e S2 através da análise das soluções de digestão

	<b>Suporte sem impregnação (S)</b>	<b>Suporte S1</b>	<b>Suporte S2</b>
<b>Nutriente</b>	<b>Quantidade (mg/g)</b>		
Potássio	3,65 ± 0,19	8,88 ± 0,73	6,76 ± 0,67
Fósforo	29,88 ± 0,14	32,17 ± 0,09	31,69 ± 0,07
Nitrogênio	34,80 ± 0,45	67,22 ± 0,07	65,10 ± 0,03
Cálcio	15,34 ± 0,66	12,71 ± 0,01	16,71 ± 0,40
Enxofre	2,57 ± 0,03	2,49 ± 0,01	7,41 ± 0,17

Comparando as análises das soluções de impregnação e a análise das soluções de digestão, nota-se que ambas apresentam valores muito semelhantes para as quantidades de nutrientes adsorvidas e dessorvidas durante as impregnações. Analisando a Tabela 14 para o suporte S1, os maiores incrementos ocorreram para os nutrientes potássio (143%) e nitrogênio (93%) quando comparado ao suporte sem impregnação. Quanto ao fósforo, houve um incremento de apenas 8% aproximadamente. Nota-se que o suporte sem impregnação já possuía uma quantidade considerável de cálcio, que acabou lixiviando cerca de 17% para a solução de impregnação, assim como o enxofre, que lixiviou cerca de 3%. Para o suporte S2, houve um incremento de aproximadamente 85% de potássio, 6% de fósforo, 87% de nitrogênio,

9% de cálcio e 188% de enxofre em relação ao suporte sem impregnação. No entanto, ao comparar os suportes S1 e S2, nota-se que embora as quantidades de cálcio e enxofre tenham aumentado, houve uma lixiviação de aproximadamente 24% de potássio, 2% de fósforo e 3% de nitrogênio.

A Tabela 15 descreve as quantidades aproximadas de nutrientes que estariam no meio para cada suporte considerando uma situação ideal em que todo o nutriente contido no suporte estivesse disponível para os micro-organismos, e considerando as condições utilizadas nos ensaios de biodegradação de 150 mL de volume de reator e 2,5 g de suporte. Acuña et al. (2002) investigaram o efeito de diferentes concentrações de nutrientes dissolvidos no meio líquido, como exposto na Tabela 15, no desenvolvimento e na performance de biofilme de um consórcio de bactérias e leveduras na biodegradação de tolueno utilizando turfa como suporte. Segundo os autores, o conteúdo de nutrientes no meio teve um grande impacto na atividade do biofilme no início do processo e na colonização do suporte. Os resultados mostraram que as taxas de consumo de tolueno e o crescimento microbiano foram maiores quando altas concentrações de nutrientes foram utilizadas. Além disso, os autores observaram a formação de cristais salinos e uma maior quantidade de polímeros extracelulares no ensaio com a maior concentração de nutrientes (ACUÑA et al., 2002).

Tabela 15 – Quantidade de nutrientes presentes no meio para os diferentes suportes utilizados

	Suporte S	Suporte S1	Suporte S2	Acuña et al. (2002)
Nutriente	Quantidade no meio reacional (mg/L)			
Potássio	61	148	113	416 – 4160
Fósforo	498	536	528	188 – 1880
Nitrogênio	580	1120	1085	212 – 2120
Cálcio	256	212	278	6 – 60
Enxofre	43	42	124	263 – 2630

Na impregnação com  $K_2HPO_4$ , há o dobro de mols de íons  $K^+$  em solução do que íons hidrogenofosfato, o que pode justificar uma maior adsorção de potássio. Além disso, os resultados obtidos por Silva (2016) pelo método de Boehm para quantificação dos grupos funcionais superficiais do suporte carbonoso demonstram uma grande quantidade de grupos básicos, o que favorece a adsorção de cátions por ligações iônicas. Segundo a Teoria HSAB, o íon  $K^+$  é classificado como um ácido duro e, portanto, tende a se ligar a bases duras, como os grupos  $OH^-$  de álcoois e

fenóis, presentes na superfície do suporte segundo análise de FTIR realizada por Silva (2016). Como pode ser observado na Tabela 13, ocorre uma lixiviação considerável de potássio para a solução das impregnações subsequentes. Isso pode ser explicado com base no pH da solução de ureia que é de 5,17 no início da impregnação e 7,18 no final. Os íons  $H^+$  presentes na solução tendem a competir com os íons  $K^+$  pelos sítios ativos carregados negativamente na superfície do material. O mesmo ocorre na impregnação com cálcio e enxofre, sendo o pH inicial da solução de 5,41 e o pH final de 6,60. Assim, pode ocorrer competição entre os íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ , e uma vez que o íon de cálcio é mais eletronegativo, ele pode fazer com que certa quantidade de  $K^+$  lixivie, tomando seu lugar nos sítios ativos negativos do suporte.

Em relação à impregnação com nitrogênio através de uma solução de ureia ( $CH_4N_2O$ ), tem-se uma solução molecular, ou seja, as moléculas de ureia não se dissociam em água sem a presença de um catalisador. Desse modo, não ocorrem ligações iônicas, mas segundo Ooi et al. (2017), pode ocorrer a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amina da ureia e os grupos carbonila (como os ácidos carboxílicos) presentes na superfície do suporte.

Quando em solução, o sulfato de cálcio ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) se dissocia em íons  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ . A maior adsorção de íons sulfato em relação aos íons  $Ca^{2+}$  pode se dever às impregnações anteriores, que já ocuparam os sítios ativos contendo grupos funcionais básicos através da adsorção de potássio, sobrando sítios ativos de caráter ácido, que estão em maior quantidade na superfície do suporte segundo resultados do método de Boehm realizado por Silva (2016).

Há uma grande diversidade de necessidades nutricionais entre os micro-organismos, mas sabe-se que os macronutrientes, como carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre são essenciais a todos. Nos ensaios de biodegradação, o oxigênio foi fornecido através da aeração do meio e utilizou-se sacarose como fonte de carbono nos ensaios com solução corante, sacarose e amido nos testes com efluente sintético e a própria matéria orgânica presente no efluente real. Os teores de nitrogênio e enxofre foram fornecidos pelo próprio suporte nos ensaios com solução corante, já nos ensaios com os efluentes sintético e real, os nutrientes do suporte foram somados aos já presentes no efluente.

Apesar de já terem relatos na literatura sobre utilização de suportes não inertes na formação de biofilme (AHMAD et al., 2015; ASRI et al., 2018), não foram encontrados outros trabalhos referentes à adsorção prévia de nutrientes em suportes carbonosos além do realizado por Silva (2016), que também pertence ao grupo de pesquisa do LABMASSA. No

entanto, pensar de ter realizado as impregnações com potássio, fósforo e nitrogênio, e realizado os testes de biodegradação com solução corante, Silva (2016) não determinou a quantidade de nutrientes adsorvidos nem testou os suportes nutricionais com efluentes mais complexos.

#### 4.5.1 Cinéticas de dessorção dos nutrientes

Após as impregnações com nutrientes, os suportes impregnados foram submetidos à ensaios de dessorção, cujos resultados encontram-se nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 – Cinética de dessorção dos nutrientes impregnados no suporte S1

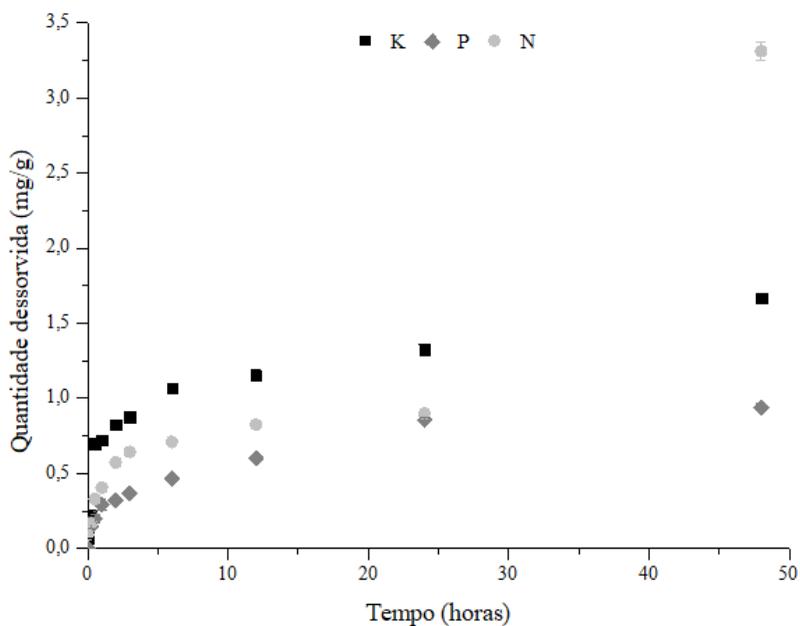
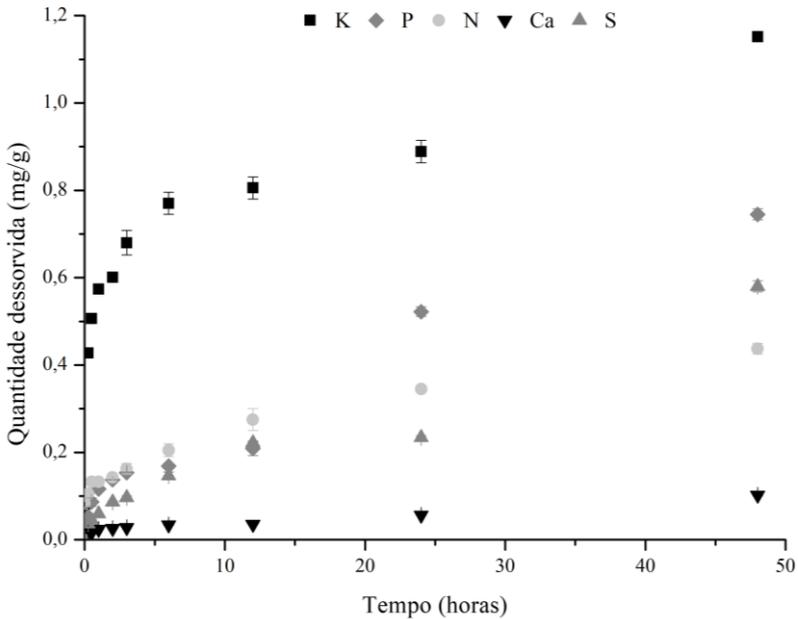


Figura 13 – Cinética de dessorção dos nutrientes impregnados no suporte S2



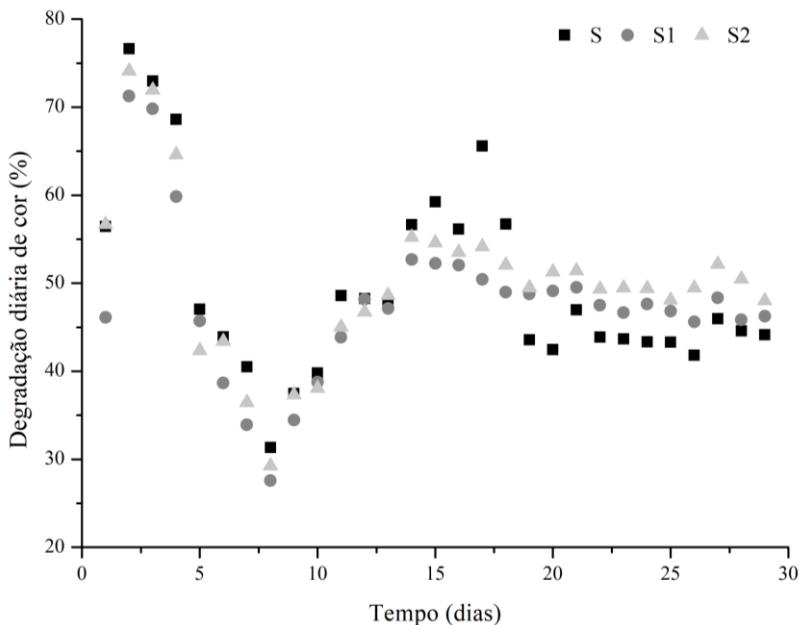
Analisando as cinéticas de dessorção, nota-se que, em 24 h, cerca de 15% de potássio, 3% de fósforo e 1% de nitrogênio dessorveram do suporte S1, aumentando para 19% de potássio e 5% de nitrogênio em 48 h em relação à quantidade de nutrientes presente no suporte segundo a Tabela 14. Para o suporte S2, as dessorções foram de 13% de potássio, menos de 2% de fósforo, menos de 1% de nitrogênio e cálcio e 3% de enxofre em 24 h, aumentado para 17% de potássio, 2% de fósforo e 8% de enxofre em 48 h. Desse modo, percebe-se que as quantidades lixiviadas para o meio são pequenas em relação à quantidade presente no suporte. Esse fato pode fazer com que a fase de latência ou ativação do biofilme, quando ocorre a adsorção de nutrientes e micro-organismos na superfície do suporte seja mais rápida, já que grande parte dos nutrientes já estão presentes no material carbonoso.

## 4.6 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA

### 4.6.1 Formação do biofilme

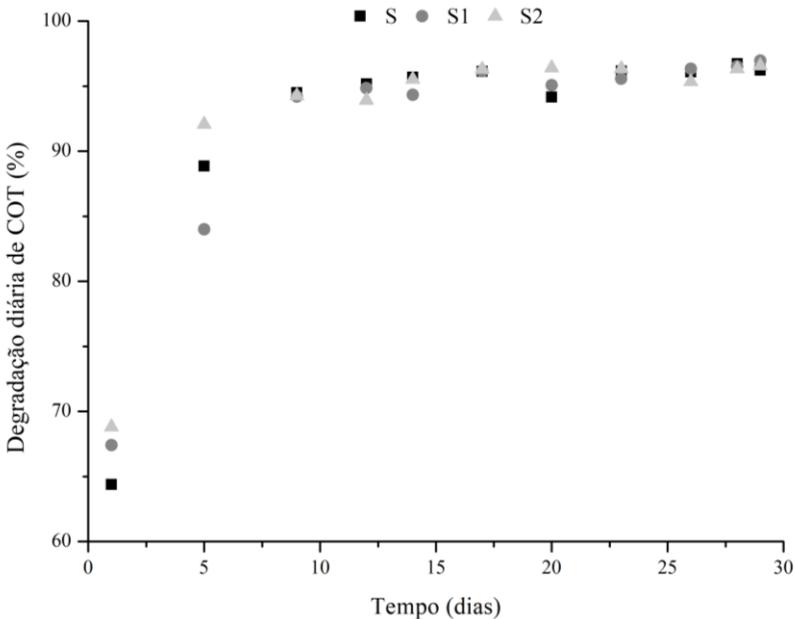
A formação do biofilme foi avaliada para os diferentes suportes e teve uma duração de 29 dias. Como pode ser visualizado no gráfico da Figura 14, a degradação diária de cor começou a estabilizar em torno do dia 14 para os suportes impregnados S1 e S2, e somente no dia 19 para o suporte sem impregnação S. Esse fato corrobora com a hipótese de que a impregnação prévia do suporte com nutrientes diminui o tempo necessário para que o sistema entre em estado estacionário, ou seja, diminui o tempo de formação do biofilme através, possivelmente, da redução da etapa de latência ou ativação. A degradação média diária de cor depois que o sistema atingiu o estado estacionário foi de aproximadamente 44% para o suporte S, 49% para o suporte S1 e 51% para o suporte S2.

Figura 14 – Degradação diária de cor durante a etapa de formação do biofilme para os suportes S, S1 e S2



Em relação à degradação de matéria orgânica, percebe-se através do gráfico da Figura 15 que não houve diferença significativa entre os suportes. Pode-se inferir, também, que o estado estacionário em relação à degradação de matéria orgânica foi atingido após 9 dias de formação. Isso possivelmente ocorreu devido à complexidade das moléculas de corante em relação à sacarose, que por ser mais simples é mais facilmente degradada pelos micro-organismos, não necessitando de um tempo de adaptação.

Figura 15 – Degradação diária de COT durante a etapa de formação do biofilme para os suportes S, S1 e S2



Com base nos resultados, nota-se que a impregnação do suporte com nutrientes diminui o tempo necessário para o reator entrar em estado estacionário, além de aumentar a degradação média diária de cor.

#### 4.6.2 Adaptação do biofilme e da biomassa em suspensão

Após todas as condições testadas atingirem o estado estacionário, as biopartículas (suporte + biofilme) foram separadas da biomassa em suspensão a fim de avaliar a capacidade de biodegradação apenas do

biofilme formado. Devido a isso, o biofilme passou por uma fase de adaptação às novas condições do meio. Além dos suportes S, S1 e S2 com biofilme, também foram realizados ensaios apenas com biomassa em suspensão (Susp.) e ensaios contendo tanto as biopartículas do suporte S quanto biomassa em suspensão (Susp. + S).

A fase de adaptação teve uma duração total de 16 dias. O estado estacionário foi alcançado com cerca de 9 dias para o meio contendo o suporte S, 5 dias para os suportes S1, S2 e para o ensaio contendo o suporte S e biomassa em suspensão, e 11 dias para a biomassa em suspensão.

A degradação diária média de cor durante a etapa de adaptação após os sistemas atingirem o estado estacionário foi de 23% para a biomassa em suspensão, 44% para o ensaio com biomassa em suspensão e suporte S, 19% para o suporte S, 28% para o suporte S1 e 37% para o suporte S2. A diminuição na degradação diária média de cor para os ensaios contendo apenas biofilme é, possivelmente, devido ao processo de lavagem das biopartículas para retirada da biomassa em suspensão, fazendo com que o sistema ficasse com menor concentração de micro-organismos.

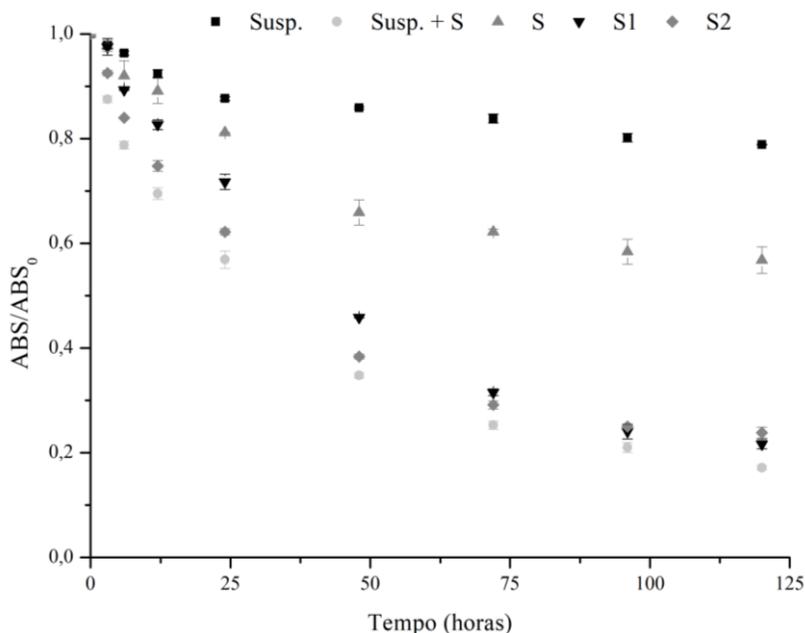
Em relação à degradação de matéria orgânica, desde o primeiro dia todas as condições atingiram o estado estacionário. A degradação diária média de matéria orgânica durante a adaptação foi de 75% para a biomassa em suspensão, 81% para o ensaio com biomassa em suspensão e suporte S, 89% para o suporte S, e 92% para os suportes S1 e S2.

Com base nesses resultados, nota-se que há uma tendência para maiores degradações, tanto de corante quanto de matéria orgânica, nos ensaios contendo os suportes impregnados com nutrientes.

#### **4.6.3 Biodegradação de cor e matéria orgânica da solução corante**

Depois de deixar todos os ensaios atingirem novamente o estado estacionário na fase de adaptação, foram realizadas cinéticas de biodegradação de cor e matéria orgânica para a solução corante descrita no item 3.7.1. O gráfico da Figura 16 apresenta os resultados para a biodegradação de cor ao longo de 120 h.

Figura 16 – Cinética de biodegradação de cor da solução corante



Nota-se que as maiores degradações foram atingidas pelos suportes S1 ( $78,38 \pm 0,89$  %), S2 ( $76,15 \pm 1,03$  %) e para o ensaio contendo o suporte S e biomassa em suspensão ( $82,86 \pm 0,41$  %). O ensaio contendo apenas biomassa em suspensão apresentou uma degradação de  $21,14 \pm 0,12$  % de cor, enquanto no ensaio com o suporte S houve  $43,21 \pm 2,54$  % de redução de cor.

Com base nesses dados, observa-se que a biodegradação de cor em 120 h quase quadruplicou de valor apenas com a adição do suporte S à biomassa em suspensão. Com a utilização dos suportes impregnados com nutrientes, a remoção de cor apresentou um aumento de mais de 260% em relação ao ensaio contendo apenas biomassa em suspensão e cerca de 76% em relação ao suporte sem impregnação. Ao avaliar o suporte S1 (impregnado com potássio, fósforo e nitrogênio) nas mesmas condições utilizadas neste trabalho para a solução corante, Silva (2016) obteve uma biodegradação de cor de 78,8% após 100 h de ensaio, o que corrobora com os valores obtidos de  $75,94 \pm 1,30$  % para 96 h e  $78,38 \pm 0,89$  % para 120 h.

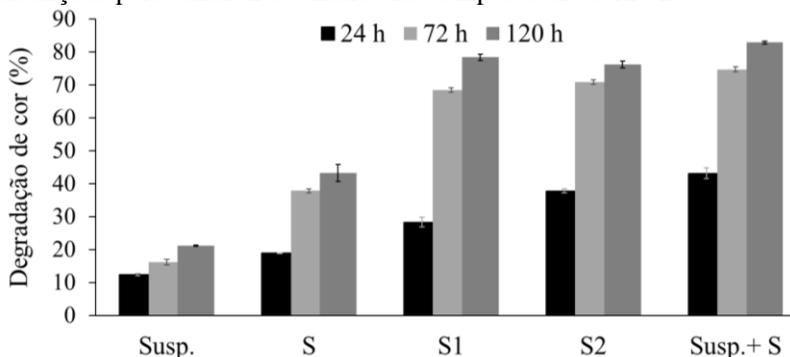
O fato de os suportes estarem impregnados com nutrientes pode ter propiciado a formação de um biofilme mais apto a degradar o corante.

Segundo Rittmann (2018), os suportes tradicionais não são suficientes quando o composto de interesse para a biodegradação é uma substância recalcitrante, como o caso dos azo-corantes reativos. De acordo Wolff (1997) e Acuña et al. (2002), a presença de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre estimula o crescimento do biofilme na superfície do suporte, pois são importantes para a produção de polissacarídeos. Além disso, a quantidade e os tipos de nutrientes disponíveis no ambiente influenciam o desenvolvimento, a composição química final e a variedade de micro-organismos presentes no biofilme (BOWDEN; LI, 1997). Assim, a adsorção prévia de nutrientes pode ter intensificado a colonização da superfície do suporte, e/ou favorecido a colonização de micro-organismos com maior capacidade de biodegradação de cor, o que explicaria os resultados obtidos nas cinéticas de biodegradação.

Pela análise das cinéticas de biodegradação de cor pode-se notar que o ensaio contendo o suporte S e biomassa em suspensão apresentou os melhores resultados. Isso se deve ao fato de que nesse ensaio a quantidade de biomassa microbiana era muito maior do que nos outros ensaios, como pode ser observado nos resultados apresentados no item 4.7.

A Figura 17 apresenta um comparativo entre a porcentagem de degradação de cor da solução corante após 24 h e 120 h.

Figura 17 – Comparativo entre a degradação de cor da solução corante alcançada pelos diferentes ensaios nos tempos de 24 e 120 h



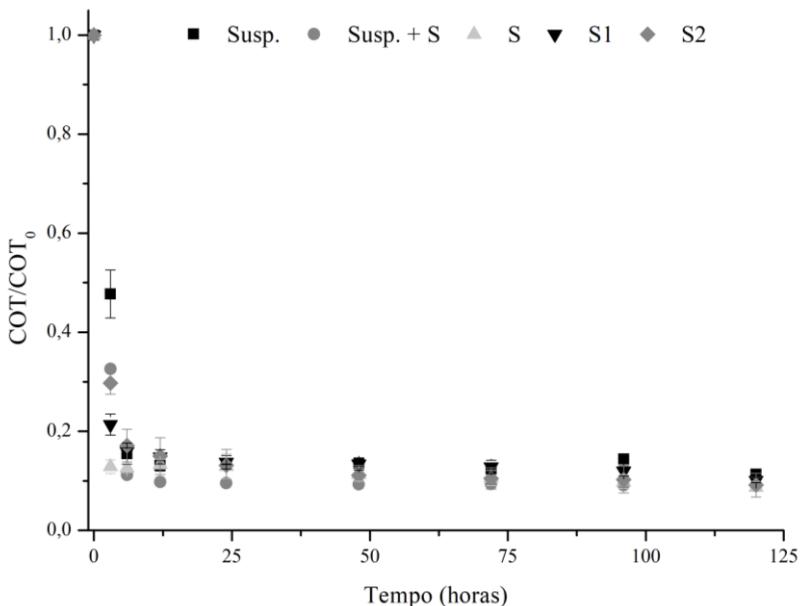
Como pode ser observado, a degradação de cor ao final da cinética não diferiu consideravelmente entre os suportes S1 e S2. No entanto, nota-se que nas primeiras 24 h da cinética, o suporte S2 apresentou melhores

resultados quando comparado aos demais suportes, quase se igualando ao ensaio com biofilme e biomassa em suspensão, apesar de apresentar uma concentração de biomassa microbiana menor (resultados apresentados no item 4.7).

Os resultados de degradação de matéria orgânica não diferiram entre as condições testadas, como pode ser visto na Figura 18. A matéria orgânica presente na solução corante se deve majoritariamente à sacarose, que é um açúcar de fácil biodegradação. Em menos de 6 h, todos os ensaios chegaram a degradações de aproximadamente 90%.

Assim, através dos ensaios realizados para a solução corante, é possível perceber que a adição do suporte com biofilme à biomassa em suspensão aumenta cerca de quatro vezes a remoção de cor. Ademais, a impregnação prévia do suporte com nutrientes promove uma maior remoção de cor, sendo que o suporte S2 diminui o tempo de retenção hidráulica do efluente.

Figura 18 – Biodegradação de matéria orgânica da solução corante

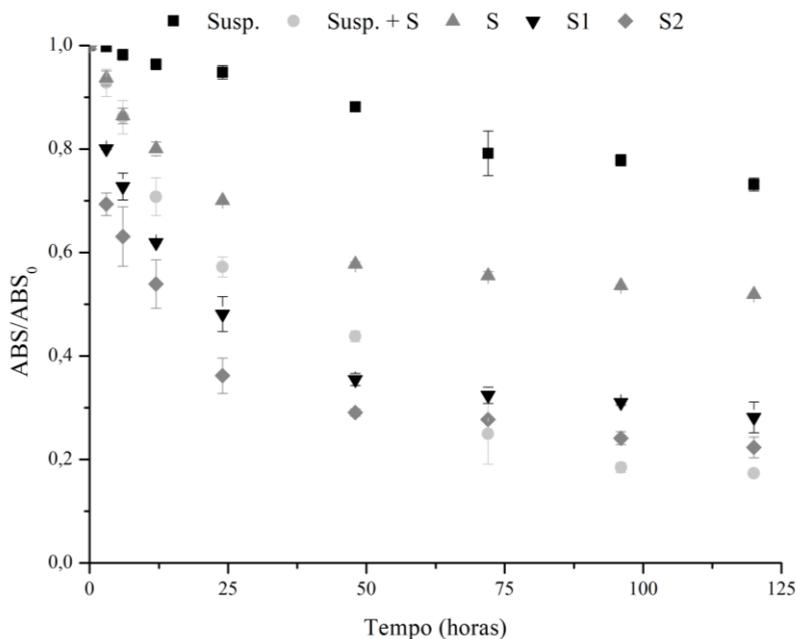


#### 4.6.4 Biodegradação de cor e matéria orgânica do efluente sintético

Após a análise da solução corante, avaliou-se a biodegradação de cor (Figura 19) e matéria orgânica do efluente têxtil sintético descrito no

item 3.4. Analisando a Figura 19, percebe-se que os resultados obtidos para o efluente sintético condizem com os encontrados para a solução corante.

Figura 19 - Cinéticas de biodegradação de cor de efluente têxtil sintético

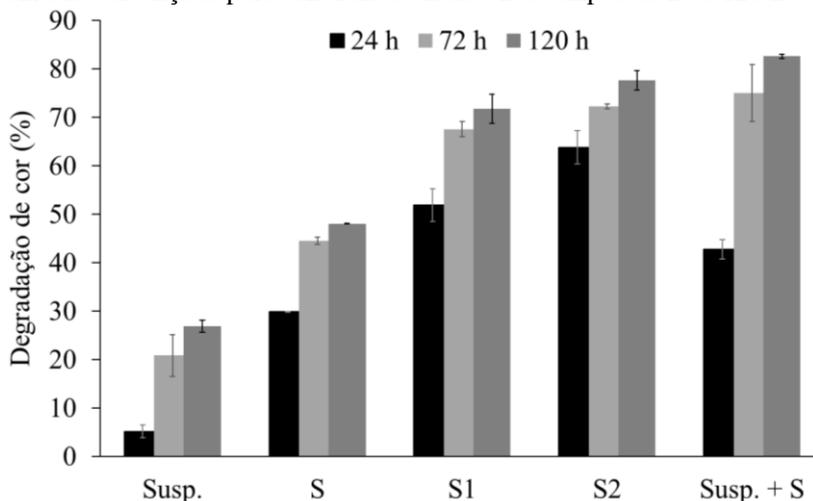


Após 120 h, o ensaio contendo apenas biomassa em suspensão apresentou uma degradação de  $26,86 \pm 1,25$  % de cor, enquanto o ensaio contendo também o suporte S atingiu  $82,64 \pm 0,41$  %, ou seja, a adição do suporte S à biomassa em suspensão triplicou a capacidade de biodegradação do sistema. Nos sistemas contendo apenas biofilme nos suportes S, S1 e S2, a degradação após 120 h foi de  $48,07 \pm 0,06$  %,  $71,82 \pm 2,98$  % e  $77,66 \pm 2,01$  %, respectivamente. Assim, nota-se que a impregnação do suporte com nutrientes aumentou cerca de 50% a biodegradação de cor em comparação com o suporte sem impregnação.

A fim de melhor visualizar os dados, a Figura 20 apresenta um comparativo entre a biodegradação de cor para os diferentes ensaios após 24 h e 120 h. Nota-se que apesar de não apresentarem diferença significativa ao final da cinética, novamente o suporte impregnado com

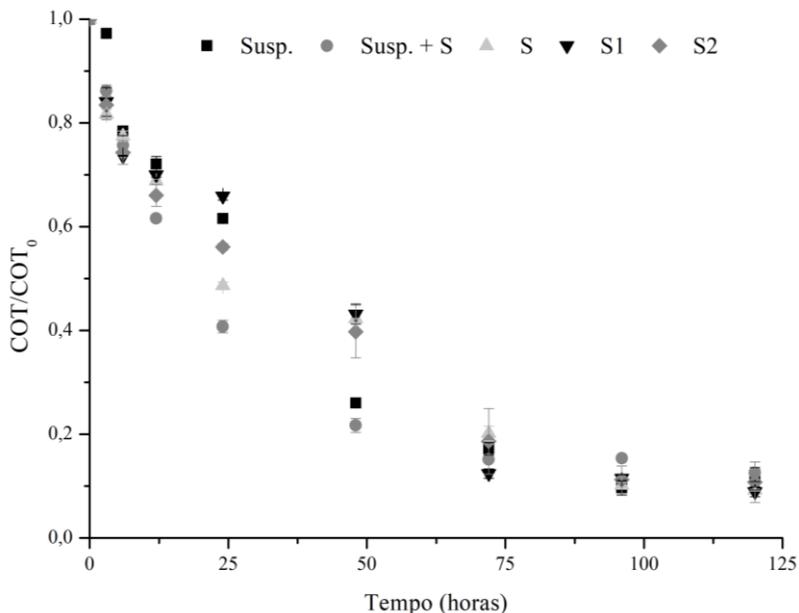
cálcio e enxofre, além dos outros nutrientes, propicia uma maior degradação de cor após 24 h.

Figura 20 - Comparativo entre a degradação de cor do efluente têxtil sintético alcançada pelos diferentes ensaios nos tempos de 24 e 120 h



Assim como para a solução corante, os diferentes ensaios não apresentaram diferenças significativas para a biodegradação de matéria orgânica do efluente sintético após 120 h, como pode ser visualizado no Figura 21. No entanto, nota-se que a degradação foi mais lenta para o efluente sintético do que para a solução corante. Isso pode ser devido à concentração muito maior de matéria orgânica no efluente sintético, além da presença de aditivos químicos que pode ter causado um choque de carga no sistema, diminuindo a velocidade inicial de biodegradação. Apesar disso, nota-se que a adição do suporte S à biomassa em suspensão propiciou um aumento de 54% na degradação de matéria orgânica após 24 h quando comparado ao ensaio apenas com biomassa em suspensão.

Figura 21 - Cinéticas de biodegradação da matéria orgânica presente no efluente têxtil sintético



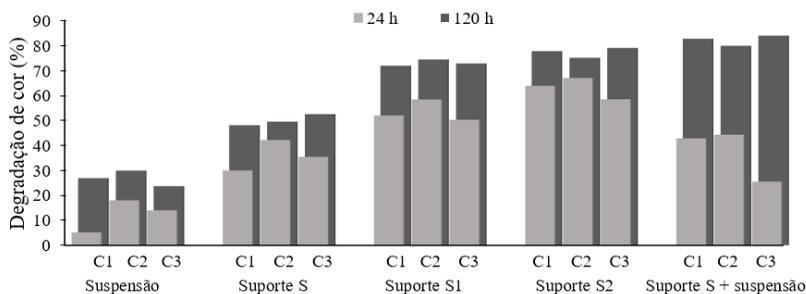
A partir dos resultados para o efluente têxtil sintético, nota-se que as remoções de cor se mantiveram próximas às obtidas para a solução corante, o que demonstra a capacidade dos micro-organismos do biofilme em degradar efluentes mais complexos.

#### 4.6.5 Avaliação do reúso do biofilme

A fim de avaliar a capacidade do biofilme e da biomassa em suspensão em reduzir a cor do efluente têxtil sintético em mais de um ciclo de tratamento, foram realizadas três cinéticas consecutivas. Os resultados são apresentados na Figura 22 para os tempos de 24 e 120 h. Nota-se que, para todos os ensaios, a biodegradação final foi similar em todos os ciclos realizados. É possível perceber também que o suporte impregnado com cálcio e enxofre, além dos outros nutrientes, atingiu uma maior degradação para todos os ciclos após 24 h quando comparado aos demais ensaios.

Com base no teste de reuso, percebe-se que a biomassa bacteriana consegue manter a atividade, promovendo remoções de cor similares por, no mínimo, três ciclos.

Figura 22 – Comparativo entre os ciclos C1, C2 e C3 para as diferentes condições testadas com efluente têxtil sintético para 24 h e 120 h de degradação de cor



#### 4.7 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA MICROBIANA

Após a realização das cinéticas de biodegradação, quantificou-se a biomassa presente em cada ensaio realizado através da determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV) e teor de proteína pelo método de Kjeldahl. Os resultados das análises encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Quantidade de biomassa em cada ensaio em termos de SSV e proteína

Ensaio	SSV		Proteína	
	mg / g <sub>suporte</sub>	mg / L	mg / g <sub>suporte</sub>	mg / L
Susp.	-	7322 ± 127	-	2109,32 ± 6,03
Susp. + S	-	10554 ± 140	-	2492,11 ± 22,78
S	100 ± 11	1670 ± 188	31,83 ± 1,14	530,58 ± 18,94
S1	168 ± 8	2804 ± 134	60,77 ± 0,19	1012,88 ± 3,11
S2	205 ± 4	3427 ± 69	83,25 ± 0,44	1387,46 ± 7,36

Nota-se que os valores de proteína corroboram com os valores encontrados para SSV entre um ensaio e outro. González e Silva (2011) obtiveram uma concentração de biomassa de 1,59 g<sub>SSV</sub>/g ao avaliarem a biodegradação anaeróbia do azo-corante vermelho 272 em um reator de

biofilme utilizando carvão ativado como suporte e lodo biológico de uma planta de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil como inóculo. Brink et al. (2017) encontraram um valor de 451 mg<sub>SSV</sub>/L de biomassa fixa em um reator de biofilme de leito fluidizado com suporte de baixa densidade utilizado no tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose.

Nota-se que os suportes com nutrientes adsorvidos formaram um biofilme com maior concentração de células microbianas. A adsorção dos nutrientes fósforo, potássio e nitrogênio provocou um aumento de 68% na concentração de micro-organismos no biofilme em relação ao suporte sem impregnação. Já a adsorção de enxofre e cálcio, além dos outros nutrientes, aumentou em 105% o teor de biomassa imobilizada. Esses dados são interessantes do ponto de vista prático, já que, em um sistema real de tratamento de efluentes, iriam aumentar a concentração de micro-organismos no reator e dificultar a sua retirada do sistema, fazendo com que a idade do lodo seja maior que o tempo de retenção hidráulica. Em sistemas de lodos ativados convencionais, a concentração de biomassa e a idade do lodo são mantidas através da recirculação do lodo.

A maior quantidade de biomassa fixa no suporte S1 se deve, possivelmente, à presença de um maior teor de nitrogênio, fósforo e potássio, que estimulam o crescimento e a adesão do biofilme pois são importantes para a produção de exopolissacarídeos (WOLFF, 1997; ACUÑA et al., 2002). Além disso, esses nutrientes são essenciais para a multiplicação bacteriana, sendo indispensáveis para a síntese de diversas macromoléculas, como ácidos nucleicos e proteínas.

O suporte S2, por sua vez, pode ter aumentado a concentração de micro-organismos imobilizados devido à presença de enxofre e cálcio em maior quantidade. O enxofre é um macronutriente essencial a todos os micro-organismos e o seu elevado teor no suporte S2 em relação aos outros suportes pode ter favorecido ainda mais a síntese de exopolissacarídeos. Além disso, pode ter beneficiado a produção de aminoácidos e vitaminas essenciais para o metabolismo microbiano. Aliado a isso, a presença de cálcio pode ter aumentado a atividade de certas enzimas, atuando como cofator na catálise enzimática.

Com base na concentração de biomassa bacteriana em cada ensaio, é possível inferir que a utilização de biofilme promove uma menor produção de biomassa, e, conseqüentemente, de lodo. A impregnação do suporte com nutrientes favorece a colonização do mesmo, fazendo com que o reator tenha um alto teor de micro-organismos imobilizados sem produzir um elevado volume de lodo. Esse fato pode aumentar a idade do

lodo presente no reator sem necessitar de um maior tempo de retenção hidráulica do efluente.

#### 4.8 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA COM EFLUENTE REAL

Após avaliar a biodegradação de cor de um efluente sintético, realizou-se um teste com o efluente real descrito no item 3.10. Testou-se três condições distintas em duplicata: apenas biomassa em suspensão, biomassa em suspensão e o suporte S (sem impregnação), e biomassa em suspensão e o suporte S2 (impregnado com todos os nutrientes analisados).

O efluente real foi utilizado desde a etapa de formação do biofilme para os ensaios com os suportes S e S2. Essa etapa teve uma duração total de 29 dias, sendo que o ensaio contendo o suporte S alcançou o estado estacionário após 15 dias para o comprimento de onda de 536 nm (máxima absorção de luz do corante vermelho RR141), em torno de 17 dias para o comprimento de 625 nm (máxima absorção de luz do corante azul RB198), e após 23 dias para o comprimento de onda de 412 nm (máxima absorção de luz do corante amarelo RO107). Para o ensaio contendo o suporte S2, o estado estacionário foi alcançado após cerca de 16 dias para todos os comprimentos de onda analisados.

Após atingir o estado estacionário, a biodegradação diária média para o ensaio contendo o suporte S foi de aproximadamente  $6 \pm 1$  % para  $\lambda = 412$  nm,  $10 \pm 1$  % para  $\lambda = 536$  nm e  $5 \pm 1$  % para  $\lambda = 620$  nm. Para o ensaio com o suporte S2, a biodegradação de cor foi de  $10 \pm 1$  %,  $16 \pm 1$  % e  $7 \pm 2$  % para os comprimentos de onda de 412, 536 e 620 nm, respectivamente. Com base nesses resultados, apesar de ter sido baixa em comparação aos testes com solução corante, nota-se que as biodegradações nas regiões de máxima absorbância dos corantes amarelo RO107 e vermelho RR141 tende a ser maior com a utilização do suporte impregnado S2. Quanto à região de máxima absorbância do corante azul RB198, durante a etapa de formação do biofilme, não houve diferenças significativas entre os suportes.

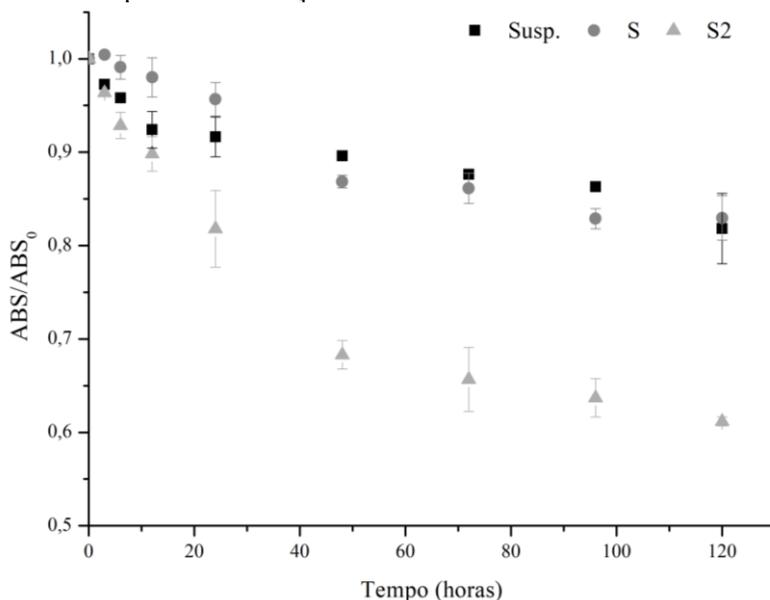
Em relação à matéria orgânica, o ensaio com o suporte S chegou ao estado estacionário após 17 dias de formação, tendo uma biodegradação diária média de  $31 \pm 3$  %. Para o ensaio com o suporte S2, o estado estacionário foi atingido após 15 dias com uma degradação diária média de  $49 \pm 9$  %.

Com base nos resultados, nota-se que a impregnação prévia do suporte diminui o tempo necessário para o sistema entrar no estado

estacionário, além de aumentar a biodegradação diária de cor e matéria orgânica do efluente real. Nota-se que os valores de remoção de cor e matéria orgânica são consideravelmente menores do que os obtidos para o efluente sintético. No entanto, a fonte de carbono do efluente sintético era majoritariamente sacarose, um açúcar simples de fácil biodegradação. O mesmo não ocorre para o efluente real, o qual, possivelmente, é composto por substâncias orgânicas mais complexas provenientes das diversas etapas de beneficiamento têxtil, como amidos, detergentes, e os próprios corantes. Além disso, por ter sido coletado em dia de lavagem de equipamentos, a toxicidade do efluente real pode ser maior que a do efluente sintético devido à presença dos produtos químicos utilizados na limpeza.

Após a etapa de formação do biofilme, realizou-se uma cinética de 120 h a fim de avaliar a capacidade de biodegradação de cor e matéria orgânica dos sistemas com o tempo. Os espectros de absorção de luz para cada tempo da cinética estão representados no Apêndice D. A cor total do efluente real ao longo da cinética foi acompanhada por meio das mudanças na área sob a curva dos espectros. A Figura 23 apresenta a variação da área relativa com o tempo para os três ensaios.

Figura 23 – Variação da cor total do efluente real com base na área sob a curva do espectro de absorção de luz



A porcentagem de remoção de cor total após 120 h foi de  $14,69 \pm 1,27$  % para o ensaio contendo biomassa em suspensão,  $14,02 \pm 2,06$  % para o ensaio com o suporte S, e  $25,51 \pm 0,30$  % para o suporte S2. Apesar da remoção de cor ter sido baixa em comparação aos testes com solução de corante e efluente sintético, através dos resultados obtidos para o efluente real, nota-se que o suporte S2 aumentou consideravelmente a remoção de cor do efluente. O suporte sem impregnação prévia não apresentou melhorias quando comparado à biomassa em suspensão. Assim, através dos resultados expostos na Figura 23 é possível confirmar que o uso de um suporte previamente impregnado com nutrientes promove uma maior remoção de cor mesmo em efluentes de maior complexidade.

Além disso, acompanhou-se a variação da absorbância do efluente nos comprimentos de onda determinados pela ISO 7887:2011 (436, 525 e 620 nm). As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados.

Figura 24 – Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 436 nm

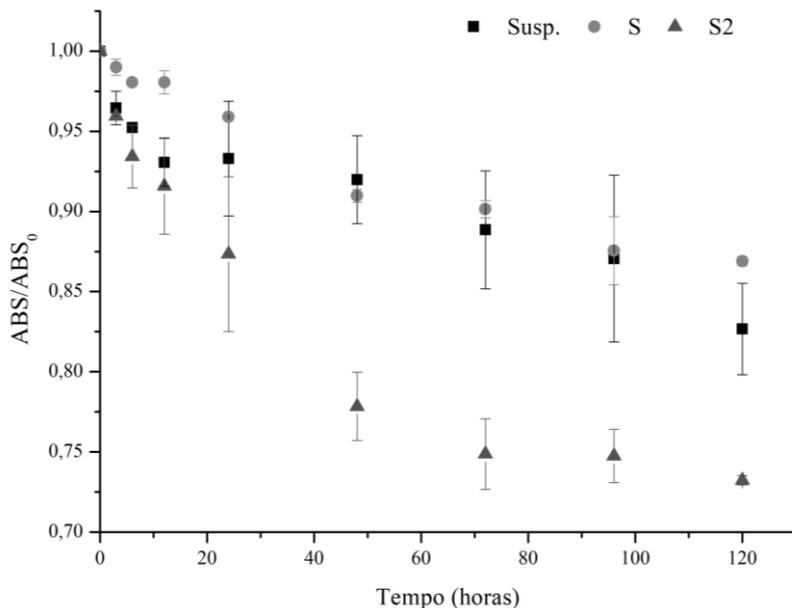


Figura 25 – Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 525 nm

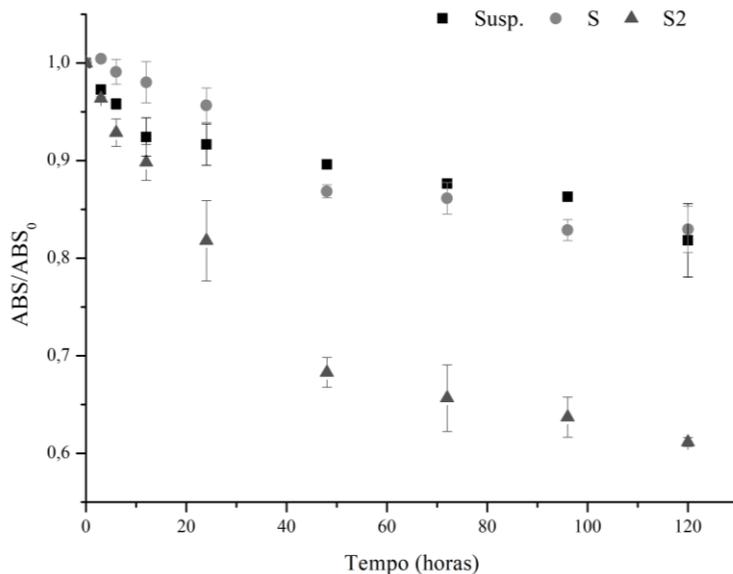
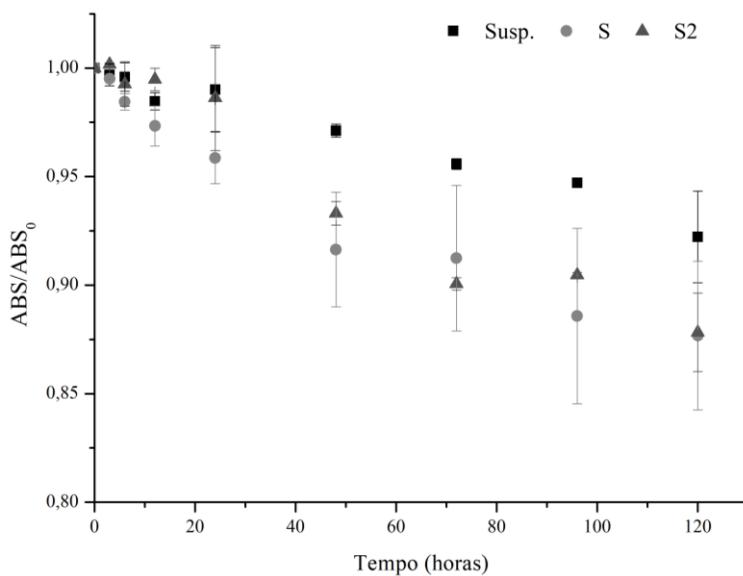


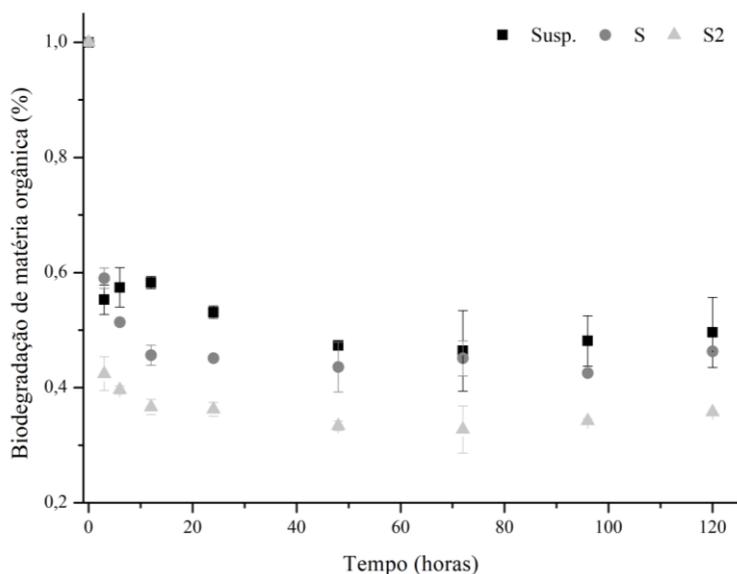
Figura 26 - Cinética de biodegradação de cor no comprimento de onda de 620 nm



Com base nos gráficos das Figuras 24, 25 e 25, percebe-se que para os comprimentos de onda das regiões do amarelo ( $\lambda=436$  nm) e do vermelho ( $\lambda=524$  nm), o suporte impregnado com nutrientes proporcionou uma maior remoção de cor após 120 h ( $26,77 \pm 0,29$  % e  $38,83 \pm 0,47$  %, respectivamente) quando comparado ao teste com biomassa em suspensão ( $17,32 \pm 2,84$  % e  $18,17 \pm 3,77$  %) e ao teste com o suporte S ( $13,10 \pm 0,28$  % e  $17,04 \pm 2,38$  %). Entretanto, o espectro de absorção de luz dos corantes RO107 e RR141 utilizados na tricromia se sobrepõe nesses comprimentos de onda. Desse modo, não se pode afirmar que os dois corantes tenham sido degradados, já que a diminuição da absorbância pode se dever à degradação de apenas um dos corantes. Já na região azul ( $\lambda=625$  nm), não houve diferenças significativas entre os ensaios contendo biomassa imobilizada, sendo a remoção de  $12,32 \pm 3,42$  % para o suporte S e  $12,18 \pm 1,81$  % para o suporte S2, enquanto o ensaio com biomassa em suspensão apresentou uma remoção de  $7,77 \pm 2,11$  %.

Os dados para biodegradação de matéria orgânica são expressos na Figura 27. Nota-se que o ensaio contendo o suporte S2 apresentou uma ligeira melhora na remoção de carbono orgânico total. Todos os ensaios atingiram o máximo de remoção de matéria orgânica até 3 h depois do início da cinética.

Figura 27 – Biodegradação de matéria orgânica para os ensaios com efluente sintético

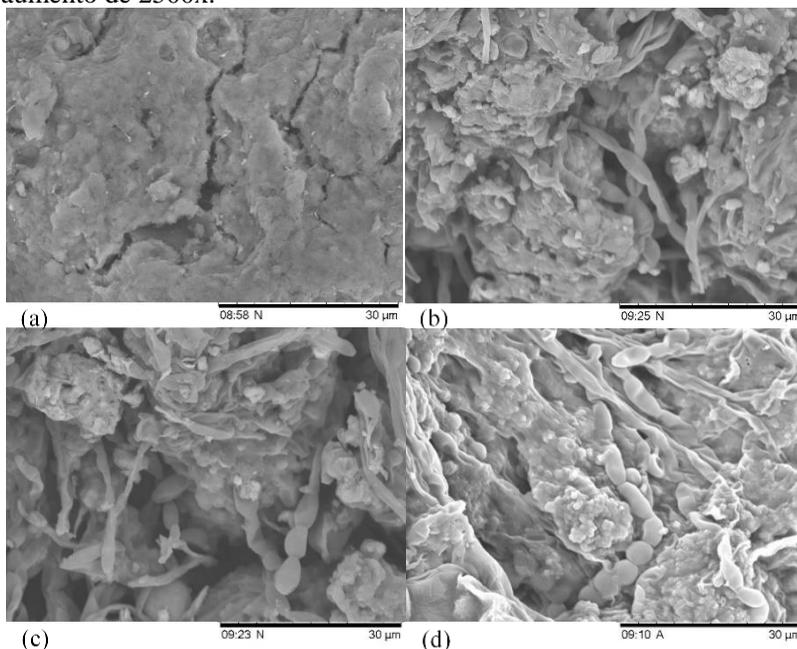


Assim, nota-se que, apesar de as remoções de cor terem sido baixas, o uso do suporte previamente impregnado com nutrientes proporcionou um aumento na remoção de cor, assim como ocorreu nos testes com solução corante e efluente sintético. O mesmo pode ser observado para a biodegradação de matéria orgânica.

#### 4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após a realização das cinéticas com efluente sintético, os suportes com biofilme foram preparados e submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualização do biofilme formado. A Figura 28 apresenta as microscopias obtidas para os suportes S, S1 e S2, e do suporte sem biofilme para fins de comparação.

Figura 28 – Microscopias eletrônicas de varredura do suporte carbonoso antes da formação do biofilme (a) e dos suportes (b) S, (c) S1 e (d) S2 após o ensaio de biodegradação com efluente sintético utilizando um aumento de 2500x.



Pela análise das imagens, é possível confirmar que houve formação de biofilme, notando-se a presença de estreptococos, estreptobacilos, vibriões, espirilos, bactérias filamentosas, entre outros. Sun et al. (2016), ao avaliarem a degradação de álcool polivinílico presente em efluente têxtil através de um biorreator de membranas utilizando lodo ativado como inóculo, identificaram a presença de grande número de bactérias filamentosas, além de cocos e bacilos aderidos às membranas através de análise de MEV. O mesmo foi obtido por Tan et al. (2018) ao analisarem imagens de biofilme formado sobre suporte de poliuretano recoberto por turmalina para remoção de nitrogênio.

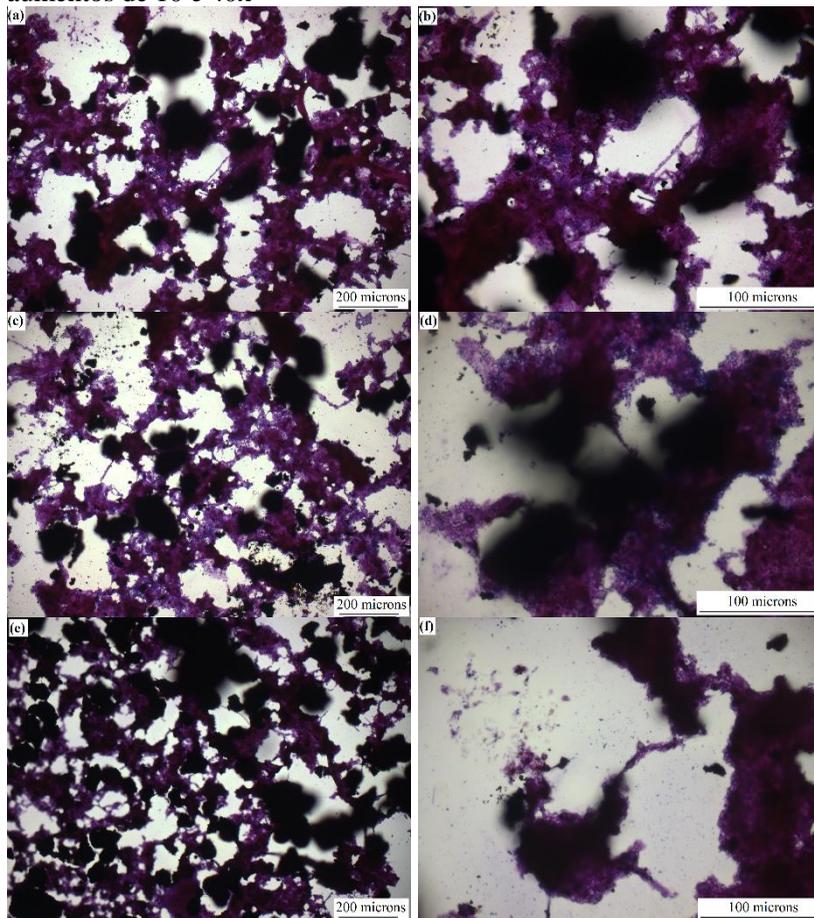
Além disso, é possível perceber que não houve a formação de uma matriz polissacarídica espessa, o que pode ser explicado pelas condições hidrodinâmicas do sistema utilizado. Segundo Vasques (2012), altas velocidades superficiais e elevado cisalhamento induzem uma maior produção de polissacarídeos pelas células microbianas. O que não é o caso das condições utilizadas neste trabalho, onde a fluidização dos reatores foi mantida apenas com o borbulhamento de ar e com uma baixa agitação (100 rpm), causando pouco cisalhamento entre as partículas e o fluido.

Através da análise de MEV foi possível observar também que, ao longo da superfície externa do suporte, os micro-organismos não se distribuíram de forma homogênea, existindo regiões com grande concentração e regiões com poucos micro-organismos. O mesmo foi observado por Mello (2012), ao utilizar carvão ativado como suporte de biofilme na biodegradação de compostos BTX. Segundo Melo (2005), a maioria dos biofilmes são matrizes heterogêneas de aglomerados compostos por células e polímeros, distribuídos aleatoriamente ao longo do suporte e envoltos por canais de fluido que muitas vezes se estendem do topo à base do biofilme.

#### 4.10 MICROSCOPIA ÓPTICA

A fim de melhor visualizar a estrutura do biofilme formado nos suportes utilizados, os mesmos foram submetidos à microscopia óptica após coloração com o corante cristal violeta. O biofilme formado sobre os diferentes suportes nos ensaios com solução corante seguida de efluente sintético pode ser visualizado na Figura 29.

Figura 29 – Micrografia óptica do biofilme formado nos ensaios com efluente sintético sobre o suporte S (a, b), S1 (c, d) e S2 (e, f) com aumentos de 10 e 40x



Pela análise visual, nota-se um decréscimo da espessura do biofilme entre os suportes S, S1 e S2, respectivamente. Percebe-se que esse decréscimo é mais acentuado para o suporte S2, no entanto, a quantidade de biomassa microbiana presente no ensaio com esse suporte é ligeiramente maior conforme resultados do item 4.7. Esse fato pode ser um indicativo de que o biofilme sobre o suporte S2, apesar de apresentar uma espessura menor, possui uma maior densidade de células

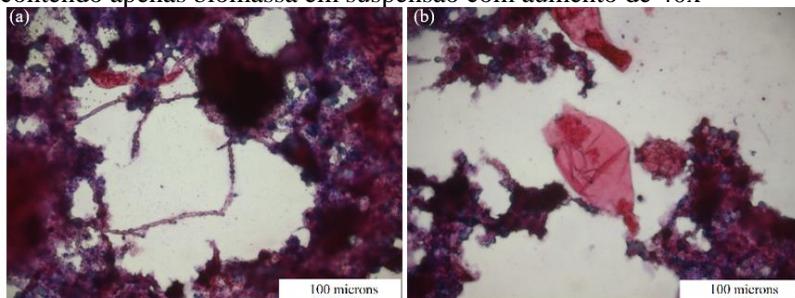
microbianas, o que justificaria a alta remoção de cor quando comparado ao suporte S.

O mesmo foi observado por Koch et al. (1991) ao avaliarem a formação de biofilme em areia e carvão ativado. Os autores perceberam que nas partículas de areia, a espessura do biofilme era maior, havia a presença de ramos se espalhando pelo meio líquido e todos os grânulos estavam completamente recobertos, enquanto as partículas de carvão ativado apresentavam um biofilme fino, com grandes concentrações de micro-organismos nos orifícios e fissuras do suporte. No entanto, apesar de apresentar um biofilme mais espesso, a concentração de biomassa no ensaio com areia foi, em média, de 4,6 g/L, enquanto no ensaio com carvão ativado, foi de 6,6 g/L (KOCH et al., 1991). Esses dados demonstram que a espessura do biofilme não possui uma relação direta com a quantidade de micro-organismos ativos, podendo ser composta principalmente por exopolissacarídeos. Segundo Barthel (1998), biofilmes espessos podem permitir o arraste das biopartículas para fora do reator, no caso de sistemas contínuos, devido à diminuição da densidade das partículas, além de levarem a uma baixa taxa volumétrica de remoção de substratos por dificultarem a transferência de massa no interior do biofilme.

Ademais, é possível perceber a formação de aglomerados de biopartículas. Isso possivelmente ocorre pela presença de bactérias filamentosas e pela produção de exopolissacarídeos que acabam unindo uma partícula do suporte a outra.

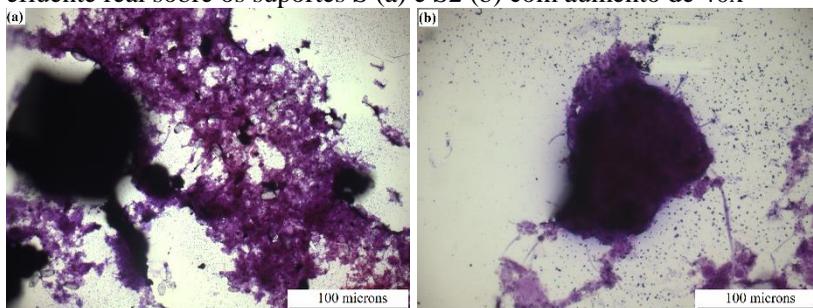
A Figura 30 apresenta as micrografias da biomassa presente no ensaio contendo apenas biomassa em suspensão. Foi possível observar a presença de bactérias filamentosas, aglomerados microbianos e protozoários (Figura 30b). A presença de protozoários foi identificada apenas nos ensaios com biomassa em suspensão, o que indica que os mesmos foram eliminados do meio com a lavagem das biopartículas após a formação do biofilme.

Figura 30 – Micrografias ópticas dos ensaios com efluente sintético contendo apenas biomassa em suspensão com aumento de 40x



O biofilme formado no ensaio com efluente real pode ser observado na Figura 31. Novamente, nota-se uma diminuição da espessura do biofilme sobre o suporte S2 (Figura 31b) em relação ao suporte S (Figura 31a).

Figura 31 – Micrografias ópticas do biofilme formado no teste com efluente real sobre os suportes S (a) e S2 (b) com aumento de 40x



#### 4.11 ESTUDO CINÉTICO

A fim de determinar os parâmetros cinéticos, foram ajustados aos dados experimentais obtidos com a solução corante os modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. Para o ajuste cinético, considerou-se a variação na concentração de corante ao longo do tempo cujos dados são apresentados no Apêndice E.

A Tabela 17 descreve os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos de cada modelo, assim como o coeficiente de determinação  $R^2$  e a variância  $S^2R$ .

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para a biodegradação de cor da solução corante para os modelos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

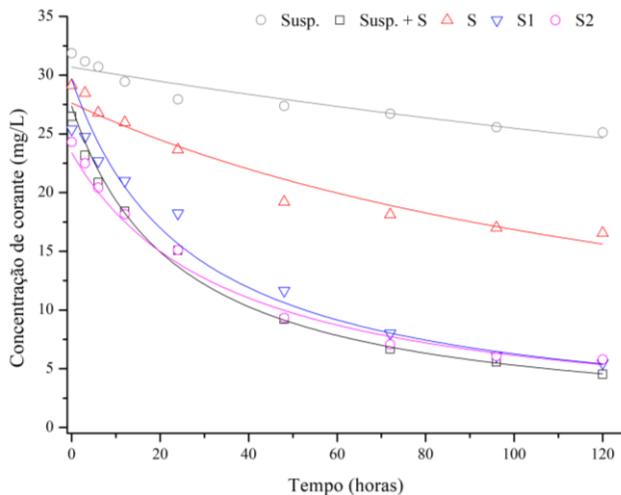
Modelo	Parâmetros	Susp.	Susp. + S	S	S1	S2
Ordem Zero <sup>a</sup>	$k_0$ (mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,0524	0,1730	0,1083	0,1770	0,1553
	R <sup>2</sup>	0,8839	0,8679	0,8929	0,9294	0,8687
	S <sup>2</sup> R	0,1160	1,4643	0,4516	0,7648	1,1708
Primeira Ordem <sup>b</sup>	$k_1$ (h <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	1,87	14,75	4,96	13,79	12,76
	R <sup>2</sup>	0,9019	0,9659	0,9219	0,9812	0,9408
	S <sup>2</sup> R	0,1032	0,4903	0,2976	0,1126	0,4457
Segunda Ordem <sup>c</sup>	$k_2$ (L.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-5</sup>	6,65	151,79	23,16	125,82	119,94
	R <sup>2</sup>	0,9184	0,9978	0,9461	0,9885	0,9792
	S <sup>2</sup> R	0,0922	0,1038	0,1961	0,6614	0,0938
	*F <sub>calc</sub>	1,12 <sup>b/c</sup>	4,72 <sup>b/c</sup>	1,52 <sup>b/c</sup>	5,87 <sup>c/b</sup>	4,75 <sup>b/c</sup>
	**F <sub>tab</sub>	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44

\*Valor de F calculado a fim de comparar os dois melhores modelos, as letras sobrescritas indicam os modelos comparados;

\*\*Valor de F tabelado para um nível de confiança de 95% e graus de liberdade 8:8.

Nota-se que, segundo o coeficiente de determinação R<sup>2</sup>, os modelos de pseudo-segunda ordem apresentam os melhores ajustes aos dados experimentais. No entanto, o Teste-F entre os dois melhores modelos demonstram que para o ensaio contendo apenas biomassa em suspensão e apenas o suporte S, não houve diferença significativa entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Já para os ensaios com biomassa em suspensão e suporte S no mesmo biorreator, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor em relação aos outros modelos considerando um nível de confiança de 95%. O mesmo ocorre para o biorreator com o suporte S2. Já para o tratamento com o suporte S1, nota-se que, apesar de o R<sup>2</sup> ser ligeiramente maior para o modelo de pseudo-segunda ordem, a variância do modelo de pseudo-primeira ordem é menor, o que é evidenciado pelo Teste-F, que demonstra que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor aos dados neste caso. Para fins de comparação entre os ensaios, decidiu-se usar o modelo de segunda ordem, já que apresentou o melhor ajuste para a maioria dos dados. Os dados experimentais e o modelo de pseudo-segunda ordem ajustado são apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem para as diferentes condições testadas



Analisando-se a constante cinética  $k_2$ , nota-se que o ensaio contendo biomassa em suspensão e biomassa fixa no suporte S no mesmo biorreator apresentou a maior velocidade específica. Isso é esperado já que a concentração de biomassa nesse biorreator é maior. Além disso, o fato de apresentar, em um mesmo meio, micro-organismos livres e fixos pode ter propiciado a existência de diferentes rotas metabólicas, que juntas conseguem atingir uma maior biodegradação de cor. Percebe-se também que o ensaio contendo apenas biomassa em suspensão apresentou a menor velocidade específica mesmo apresentando uma alta concentração de biomassa, o que demonstra a maior eficiência de remoção de cor de biorreatores de biofilme. Segundo Anjaneya et al. (2013), isso pode se dever ao fato de que o biofilme promove interações entre células da mesma espécie e/ou de espécies diferentes, o que permite a realização de atividades metabólicas mais diversificadas e eficientes. Além disso, de acordo com Mohan et al. (2013), a degradação de cor de azo-corantes necessita de um ambiente redutor, no qual processos anaeróbios quebram as ligações azo formando produtos incolores. Assim, a existência de biofilme no biorreator pode ter propiciado a criação de um ambiente anaeróbico, pois, dependendo da espessura do biofilme, mesmo em altas concentrações de oxigênio, há a presença de micro-organismos anaeróbios, principalmente na camada mais próxima ao suporte.

Ademais, nota-se que os ensaios contendo os suportes impregnados com nutrientes apresentaram uma maior velocidade específica de degradação de cor em relação ao teste com o suporte sem impregnação, demonstrando que o aumento da concentração local de nutrientes pode ter favorecido as trocas no ambiente celular, conforme exposto por Souza et al. (2011). Além disso, a maior ou menor concentração de certos nutrientes no suporte pode ter provocado mudanças fisiológicas nas células, mudanças nas características do biofilme, como espessura, população microbiana, concentração enzimática, entre outras.

Fan et al. (2018), ao avaliarem a biodegradação do corante laranja ácido 10 (AO10) utilizando nanocompósitos magnéticos como suporte, reportaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Segundo os autores, a constante cinética para as células imobilizadas foi cerca de 1,6 vezes maior do que para as células livres utilizando uma concentração inicial de 25 mg/L de corante, enquanto o incremento foi de 5,5 vezes ao utilizar o dobro da concentração. Segundo os dados obtidos neste trabalho, para concentrações iniciais de corante em torno de 30 mg/L, o aumento na constante cinética foi de 3,5 vezes para o suporte S, 18,9 vezes para o suporte S1 e 18,0 vezes para o suporte S2 em relação à biomassa em suspensão. Além disso, Fan et al. (2013) utilizaram culturas puras como inóculo, cujo meio e condições de reação já haviam sido otimizadas em função da degradação do corante. O mesmo não ocorreu neste trabalho, já que lodo biológico foi utilizado como inóculo.

De acordo com Fan et al. (2018), o melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser atribuído aos efeitos combinados de adsorção e biodegradação. Sabe-se que para degradar o corante, ele primeiro precisa ser adsorvido no biofilme a fim de ficar disponível aos micro-organismos imobilizados. Essa adsorção é maior no início do processo pois a diferença entre a concentração de corante no biofilme e no meio líquido é maior, decaindo ao longo do tempo conforme a diferença entre as concentrações diminui. Depois de adsorvido no biofilme, o corante começa a ser degradado pelos micro-organismos, e ocorre então os processos de adsorção e biodegradação concomitantemente. Além disso, como pode ser visualizado nas micrografias das biopartículas, o biofilme não se desenvolveu de forma homogênea ao longo da superfície do suporte, o que pode ter feito com que parte do corante adsorvesse também no suporte. Além disso, mesmo após o equilíbrio de adsorção ser atingido, os micro-organismos continuam a degradar o corante presente no biofilme, o que faz com que

a concentração de corante no biofilme diminua. A fim de manter o equilíbrio, o suporte pode liberar moléculas de corante adsorvidas, conservando uma alta concentração de corante em volta do biofilme. Esse fato, de acordo com Fan et al. (2018), pode aumentar as chances de contato entre as moléculas de corante e os micro-organismos, aumentando, por consequência, a biodegradação.

No entanto, os modelos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não consideram certos parâmetros importantes quando se trata de processos biológicos, como a concentração de micro-organismos no meio. Desse modo, testou-se modelos empíricos que consideram certas propriedades intrínsecas dos micro-organismos. A Tabela 18 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos otimizados para os modelos de Monod, Moser e Tessier, assim como os valores de  $R^2$  e RMSE.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos para a biodegradação de cor da solução corante para os modelos de Monod, Moser e Tessier

Modelo	Parâmetros	Susp.	Susp. + S	S	S1	S2
Monod <sup>a</sup>	$\mu_m$ (mg.mgssv <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,1039	0,3783	0,4504	0,4997	0,4959
	$K_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	245,97	175,24	104,31	75,30	85,37
	$R^2$	0,7258	0,9451	0,8953	0,9901	0,9481
	$S^2R$	0,2741	0,6071	0,4416	0,1069	0,4624
	RMSE	1,2211	1,8190	1,5505	0,7632	1,5869
Moser <sup>b</sup>	$\mu_m$ (mg.mgssv <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,3695	0,1797	0,3925	0,3959	0,3944
	$K_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	212,13	242,28	154,03	108,69	114,05
	N	0,4956	1,4145	1,1860	1,2449	1,2217
	$R^2$	0,7679	0,9686	0,8720	0,9922	0,9633
	$S^2R$	0,3155	0,4743	0,5504	0,0855	0,4450
	RMSE	1,2233	1,3755	1,4842	0,5854	1,3344
Tessier <sup>c</sup>	$\mu_m$ (mg.mgssv <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,0781	0,4718	0,4415	0,4960	0,4787
	$K_s$ (mg.L <sup>-1</sup> )	250,91	232,91	109,49	85,37	86,45
	$R^2$	0,7661	0,9498	0,9008	0,9896	0,9538
	$S^2R$	0,2336	0,5561	0,4183	0,0843	0,4115
	RMSE	1,1278	1,7407	1,5089	0,6776	1,4971
		1,15 <sup>b/a</sup>	1,28 <sup>a/b</sup>	1,25 <sup>b/a</sup>	1,25 <sup>a/b</sup>	1,04 <sup>a/b</sup>
	<sup>*</sup> F <sub>calc</sub>	1,35 <sup>b/c</sup>	1,17 <sup>c/b</sup>	1,32 <sup>b/c</sup>	1,01 <sup>b/c</sup>	1,08 <sup>b/c</sup>
		1,17 <sup>a/c</sup>	1,09 <sup>a/b</sup>	1,05 <sup>a/c</sup>	1,27 <sup>a/c</sup>	1,12 <sup>a/c</sup>
	<sup>**</sup> F <sub>tab</sub>	3,44	3,44	3,44	3,44	3,44

<sup>\*</sup>Valor de F calculado a fim de comparar os dois melhores modelos, as letras sobrescritas indicam os modelos comparados;

<sup>\*\*</sup>Valor de F tabelado para um nível de confiança de 95% e graus de liberdade 8:8.

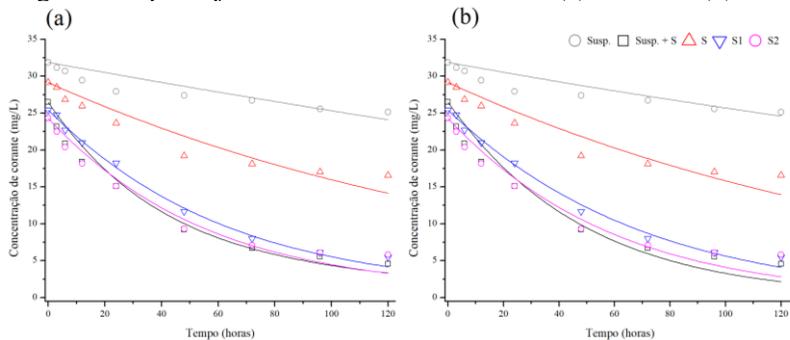
O Teste-F demonstra que não há diferença significativa entre os três modelos testados, no entanto, ao analisar  $R^2$ ,  $S^2R$  e RMSE, nota-se que os modelos de Moser e Monod apresentam as menores variações entre os valores observados e os valores estimados. Todos os modelos apresentam quase a mesma tendência em relação aos parâmetros taxa específica máxima  $\mu_m$  e constante de saturação  $K_S$ . Nota-se que os menores  $\mu_m$  foram obtidos para o biorreator contendo apenas biomassa em suspensão, demonstrando mais uma vez que a biomassa fixa aumenta a velocidade de biodegradação. Esse fato é importante pois reflete diretamente no dimensionamento de reatores biológicos, afinal quanto maior a velocidade, menor o tempo de retenção hidráulica do efluente e menor o tamanho necessário para o biorreator.

Outra tendência é que os valores de  $\mu_m$  foram maiores para os biorreatores contendo os suportes impregnados com nutrientes. O que também corrobora com a hipótese de que a impregnação prévia do suporte propicia a formação de um biofilme mais apto a degradar a cor. A constante de saturação  $K_S$  também demonstra a superioridade dos biorreatores com suporte impregnado, pois os menores valores de  $K_S$  confirmam a maior afinidade do biofilme formado sobre esses suportes pelo corante RR141.

Nota-se, pela análise cinética, que a impregnação com enxofre e cálcio não apresentou melhoras nas constantes dos modelos. No entanto, ao analisar o tempo de 24 h de biodegradação, a remoção de cor foi maior para o suporte impregnado com esses nutrientes, como discutido nos itens 4.6.3 e 4.6.4. Além disso, a impregnação com enxofre e cálcio, além dos outros nutrientes, aumentou a degradação diária de cor na fase de formação do biofilme após o sistema atingir o estado estacionário.

Os gráficos para os dados experimentais com os ajustes dos modelos de Moser e Tessier encontram-se na Figura 33.

Figura 33 – Dados experimentais de concentração do corante RR141 ao longo do tempo e ajustes dos modelos de Monod (a) e Tessier (b)





## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A utilização do suporte carbonoso previamente impregnado com nutrientes em biorreator aeróbio de biofilme proporcionou aumentos consideráveis na remoção de cor da solução corante, do efluente sintético e do efluente real testados.

A adsorção de nutrientes no suporte foi efetiva, proporcionando aumentos no teor de nutrientes adsorvidos no suporte em relação ao suporte em sua forma natural. Os ensaios de dessorção demonstraram que apenas uma pequena parte dos nutrientes lixivia para o fluido em um intervalo de 48 h, demonstrando que a principal fonte desses nutrientes nos biorreatores é o próprio suporte.

Os biorreatores com suporte impregnado com nutrientes atingiram o estado estacionário cinco dias antes que os biorreatores contendo o suporte sem impregnação. Nos ensaios cinéticos, a utilização do suporte S juntamente com a biomassa em suspensão praticamente quadruplicou a remoção de cor em comparação com o ensaio contendo apenas biomassa em suspensão, demonstrando que a utilização de biomassa fixa na forma de biofilme promove uma maior eficiência do sistema de tratamento de efluentes.

Tanto nos ensaios com a solução do corante RR141 quanto nos ensaios com efluente sintético, os suportes impregnados com nutrientes provocaram aumentos consideráveis na remoção de cor quando comparados ao suporte sem impregnação. E, embora as remoções de cor ao final das cinéticas tenham sido semelhantes para os dois suportes impregnados, o suporte S2 apresentou a maior remoção de cor após 24 h de ensaio. Quando submetidos a ciclos consecutivos de tratamento com o efluente sintético, todos os ensaios mantiveram os valores de remoção de cor, o que demonstra a capacidade da biomassa em atuar por diversos ciclos.

Os valores de remoção de cor nos ensaios com o efluente real mostram que a utilização do suporte previamente impregnado com nutrientes proporcionou uma maior remoção de cor total e matéria orgânica, enquanto o suporte sem impregnação não apresentou melhorias em relação à utilização de biomassa em suspensão.

Os dados obtidos para concentração de biomassa microbiana demonstram que a análise de Kjeldahl é um bom método para determinação da concentração de micro-organismos em reatores de biofilme, já que os valores de proteína apresentam a mesma tendência que os valores de SSV. Os teores de biomassa microbiana evidenciam que mesmo contendo uma maior quantidade de células, o ensaio com

biomassa em suspensão apresentou os piores resultados para todos os testes realizados. Esse fato demonstra que reatores de biofilme, além de necessitarem de uma menor quantidade de biomassa microbiana, atingem maiores valores de remoção de cor. Ao comparar a concentração de biomassa nos suportes, nota-se que ocorreu uma maior colonização de micro-organismos nos suportes impregnados com nutrientes, sendo que o suporte S2 apresentou a maior concentração de biomassa. Esse fato é interessante do ponto de vista prático, já que o suporte S2 pode proporcionar um aumento na concentração de biomassa no reator e dificultar a retirada dessa biomassa, aumentando a idade do lodo sem necessitar aumentar o tempo de retenção hidráulica do efluente ou realizar recirculação de lodo.

O estudo cinético demonstrou que, entre os modelos linearizados, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais, o que pode se dever à ocorrência concomitante dos processos de adsorção e biodegradação. Já entre os modelos otimizados, os modelos de Moser e Tessier não apresentaram diferenças significativas entre si. Os dois modelos demonstraram que a taxa específica máxima de remoção de cor foi maior para os suportes impregnados, assim como a concentração de saturação foi menor, evidenciando que a biomassa imobilizada nos suportes contendo maior quantidade de nutrientes apresenta maior afinidade ao corante RR141.

Desse modo, pode-se concluir que a adsorção prévia de nutrientes ao suporte carbonoso se mostrou um método eficaz de aumentar a remoção de cor de efluentes têxteis. Esses resultados são relevantes já que há apenas um estudo na literatura sobre adsorção de nutrientes em suportes carbonosos. Além disso, há poucos estudos publicados que avaliem a utilização de suportes não inertes e a influência da composição desses suportes na formação de biofilme e performance do sistema de tratamento de efluentes.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a adsorção de nutrientes no suporte carbonoso através de cinéticas e isotermas, a fim de otimizar a concentração da solução e o tempo de adsorção;
- Testar a impregnação dos nutrientes em uma única etapa e em sequências diferentes;
- Testar efluentes reais de outros períodos, nos quais diferentes etapas do beneficiamento têxtil estão sendo executadas ou diferentes produtos estão sendo produzidos;

- Buscar ou desenvolver metodologias mais precisas de quantificação da biomassa microbiana aderida aos suportes;
- Avaliar a biodegradação em um processo contínuo de tratamento;
- Identificar os subprodutos gerados após a biodegradação do corante a fim de elucidar o mecanismo envolvido;
- Avaliar a toxicidade dos efluentes antes e após a biodegradação;
- Determinar a quantidade de biomassa microbiana ao longo do processo;
- Identificar os principais micro-organismos presentes no lodo biológico e no biofilme.



## REFERÊNCIAS

- ACUÑA, M. E.; VILLANUEVA, C.; CÁRDENAS, B.; CHRISTEN, P.; REVAH, S. The effect of nutrient concentration on biofilm formation on peat and gas phase toluene biodegradation under biofiltration conditions. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 7-13, 2002.
- AHMAD, W. H. W.; CHYAN, J. B.; ZAKARIA, Z. A.; AHMAD, W. A. Sugarcane bagasse as nutrient and support material for Cr(VI)-reducing biofilm. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 3-10, 2015.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. San Diego: Academic Press, 1994. 302 p.
- ALFARRA, A.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 228, n. 1-4, p. 84-92, 2004.
- ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e colloidal gas aphasors**. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
- AMARAL, M. C. S.; ANDRADE, L. H.; LANGE, L. C.; BORGES, C. P. Avaliação da biotratabilidade do efluente de branqueamento de polpa celulósica por processos aeróbios e anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 253-262, 2013.
- ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, p. 707-723, 1968.
- ANJANEYA, O.; SHRISHAILNATH, S. S.; GURUPRASAD, K.; NAYAK, A. S.; MASHETTY, S. B.; KAREGOUDAR, T. B. Decolourization of Amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 79, p. 64-72, 2013.
- ANWAR, T. B.; BEHROSE, B.; AHMED, S. Utilization of textile sludge and public health risk assessment in Bangladesh. **Sustainable Environmental Research**, p. 1-6, 2018. No prelo.

AOAC – ASSOCIATION OF ANALYTICAL COMMUNITIES. **Official methods of analysis**. 15. ed. v. 1. Editor Kenneth Helrich. Arlington, Virginia: AOAC, 1990.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington: APHA, 1995.

ARAÚJO, R. N. de. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; fenton e foto-fenton**: aplicação em efluentes têxteis. 2002. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ASRI, M.; EL GHACHTOULI, N.; ELABED, S.; KORAICHI, S. I.; ELABED, A.; SILVA, B.; TAVARES, T. *Wicherhamomyces anomalus* biofilm supported on wood husk for chromium wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.050>. No prelo.

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do setor**. 2017. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 08 jun. 2018.

BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; RAGHU, S.; KUMAR, T. P. Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment. **The Journal of Cotton Science**, v. 11, p. 141-153, 2007.

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

BARTHEL, L. **Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis**. 1998. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

BATMANGHELICH, F.; LI, L.; SEO, Y. Influence of multispecies biofilms of *Pseudomonas aeruginosa* and *Desulfovibrio vulgaris* on the corrosion of cast iron. **Corrosion Science**, v. 121, p. 94-104, 2017.

BELHOCHAT, N.; ZAGHOANE-BOUDIAF, H.; VISERAS, C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 9-15, 2017.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A.; GALVÃO, J. A. H.; GHINI, R. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto: descrição do estudo. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. (Org.). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2006. cap. 1, p. 17-23.

BEZERRA, B. T. C.; GAMA, M. S.; AGUIAR, J. E.; SILVA JR., L. J. Adsorção multicomponente de corantes reativos empregando quitosana/alginato epoxilada como adsorvente. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. **Anais...** Diadema: UNIFESP, 2014.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, Fortaleza, ano 8, n. 2, 2014. Informe Técnico do Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE.

BITSCH, R. Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung. **Method, reagent and kit for the determination of nitrate ions**. US n. 4,690,902, 15 fev. 1985, 1 set. 1987.

BONILLA, K. A. S. **Tratamento combinado de ozonização e biológico com biofilme para a remoção de cor e DQO de efluentes têxteis**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BOWDEN, G. H.; LI, Y. H. Nutritional influences on biofilm development. **Advances in Dental Research**, v. 11, p. 81-99, 1997.

BOYD, C. E. **Water quality: an introduction**. 2. ed. Springer, 2015. 357 p.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRANDÃO, H. de L. **Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme**. 2002. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BRINK, A.; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. A kinetic study of a mesophilic aerobic moving bed biofilm reactor (MBBR) treating paper and pulp

mill effluents: the impact of phenols on biodegradation rates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 35-41, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da União nº 92, 16 maio 2011. p. 89.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União nº 53, 18 mar. 2005. p. 58-63.

CAMPANA, R.; BAFFONE, W. Carvacrol efficacy in reducing microbial biofilms on stainless steel and in limiting re-growth of injured cells. **Food Control**, v. 90, p. 10-17, 2018.

CAO, J.; LIN, J.; FANG, F.; ZHANG, M.; HU, Z. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 199-205, 2014.

CAO, S. M. S. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios**. 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

CHAVES, L. C. D. **Estudo da cinética de formação de biofilme em superfícies em contacto com água potável**. 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente), Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 2004.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. R.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial biofilms. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 49, p. 711-745, 1995.

DEUTSCHLAND. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz. **Verordnung über anforderungen an das einleiten von abwasser in**

**gewässer**. 1997. Disponível em: <<http://www.gesetze-im-internet.de/abwv/AbwV.pdf>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

DIN – DEUTSCHE INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN ISO 7887:2012-04**. Wasserbeschaffenheit: untersuchung und bestimmung der färbung. Alemanha, 2012.

DING, R.; ZU, Y.; ZHOU, C.; WANG, H.; MO, Z.; QIN, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Insight into the correlation between the effective adsorption sites and adsorption desulfurization performance of CuNaY zeolite. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 46, n. 4, p. 451-458, 2018.

DOLL, K.; JONGSTHAPHONGPUN, K. L.; STUMPP, N. S.; WINKEL, A.; STIESCH, M. Quantifying implant-associated biofilms: comparison of microscopic, microbiologic and biochemical methods. **Journal of Microbiological Methods**, v. 130, p. 61-68, 2016.

DOMINGUEZ-BENETTON, X.; VARIA, J. C.; POZO, G.; MODIN, O.; HEIJNE, A. T.; FRANSAER, J.; RABAEY, K. Metal recovery by microbial electro-metallurgy. **Progress in Materials Science**, v. 94, p. 435-461, 2018.

DÖRWALD, F. Z. **Side reactions in organic synthesis: a guide to successful synthesis design**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

DUTRA, H. S. R. **Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

EDWARDS, V. H. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 12, p. 679-712, 1970.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 1684**: total, fixed and volatile solids in water, solids and biosolids. Washington, DC, 2001.

FAN, J.; CHEN, D.; LI, N.; XU, Q.; LI, H.; HE, J.; LU, J. Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 (Fe) core-shell bio-nanocomposites. **Chemosphere**, v. 191, p. 315-323, 2018.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from pollutes water through bioreactors: a review. **Water Research**, v. 42, p. 1325-1341, 2008.

FATHEPURE, B. Z.; VOGEL, T. M. Complete degradation of polychlorinated hydrocarbons by a two-stage biofilm reactor. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, p. 3418-3422, 1991.

FISH, K.; OSBORN, A. M.; BOXALL, J. B. Biofilm structures (EPS and bacterial communities) in drinking water distribution systems are conditioned by hydraulics and influence discolouration. **Science of the Total Environment**, v. 593-594, p. 571-580, 2017.

FRANCIS, A.; SOSAMONY, K. J. Treatment of pre-treated textile wastewater using moving bed bio-film reactor. **Procedia Technology**, v. 24, p. 248-255, 2016.

GAO, L.; LIU, Y.; KIM, D.; LI, Y.; HWANG, G.; NAHA, P. C.; CORMODE, D. P.; KOO, H. Nanocatalysts promote *Streptococcus mutans* biofilm matrix degradation and enhance bacterial killing to suppress dental caries *in vivo*. **Biomaterials**, v. 101, p. 272-284, 2016.

GEBARA, D. **Desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário**. 2006. 400 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, 2006.

GHRAB, S.; BALME, S.; CRETIN, M.; BOUAZIZ, S.; BENZINA, M. Adsorption of terpenes from *Eucalyptus globulus* onto modified beidellite. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 169-177, 2018.

GONZÁLEZ, L.; SILVA, E. E. Biodegradation of a reactive red azo dye in an upflow anaerobic bioreactor. In: SPRING, U. O. (Org.). **Water resources in Mexico: scarcity, degradation, stress, conflicts, management, and policy**. Berlin: Springer, 2011, p. 299-316.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HACKBARTH, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como adsorvente**. 2014. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

HAMMER, M. J. **Sistemas de abastecimento de água e esgoto**. Rio de Janeiro: LTC, 1979.

HISS, H. Cinética de processos fermentativos. In: SCHIMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (Org.). **Biotecnologia industrial: engenharia bioquímica**. São Paulo: Blucher, 2001. p. 93-122.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 7887:2011**. Water quality: examination and determination of colour. 3. ed. Geneva, Suíça, 2011.

JAMALI, N. S.; JAHIM, J. M.; ISAHAK, W. N. R. W.; ABDUL, P. M. Particle size variations of activated carbon on biofilm formation in thermophilic biohydrogen production from palm oil mill effluent. **Energy Conservation and Management**, v. 141, p. 354-366, 2017.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KARAMANEV, D. G.; SAMSON, R. High-rate biodegradation of pentachlorophenol by biofilm developed in the immobilized soil bioreactor. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 994-999, 1998.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 111-125, 2001.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KIPERSTOK, A. C.; SEBESTYÉN, P.; PODOLA, B.; MELKONIAN, M. Biofilm cultivation of *Haematococcus pluvialis* enables a highly productive one-phase process for astaxanthin production using high light intensities. **Algal Research**, v. 21, p. 213-222, 2017.

KOCH, B.; OSTERMANN, M.; HOKE, H.; HEMPEL, C. C. Sand and activated carbon as biofilm carriers for microbial degradation of phenols and nitrogen-containing aromatic compounds. **Water Research**, v. 25, p. 1-8, 1991.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURADE, M. B.; WAGHMODE, T. R.; PATIL, S. M.; JEON, B.; GOVINDWAR, S. P. Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1026-1036, 2017.

LAZAROVA, V.; MANEM, J. Advance in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. **Water Science & Technology**, v. 29, n. 10, p. 319-327, 1994.

LE, H. T.; JANTARAT, N.; KHANITCHAIDECHA, W.; RATANANIKOM, K.; NAKARUK, A. Utilization of waste materials for microbial carrier in wastewater treatment. **BioMed Research International**, v. 2016, p. 1-6, 2016.

LEAL, T. W. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsorptivos visando o reuso da água**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

LEAL, T. W. **Desenvolvimento de catalisador Fenton heterogêneo a partir do lodo do tratamento físico-químico de efluentes da indústria têxtil para a degradação de fenol em água**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

LEAL, T. W.; LOURENÇO, L. A.; SCHEIBE, A. S.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; ULSON DE SOUZA, A. A. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2705-2712, 2018.

LEE, K. J.; ROGERS, P. L. The fermentation kinetics of ethanol production by *Zimomonas mobilis*. **The Chemical Engineering Journal**, v. 27, p. B31-B38, 1983.

LEHNINGER, A. L. **The molecular basis of cell structure and function biochemistry**. 3. ed. New York: Worth Publishers, 1977.

LEITE, B. A. **Aderência bacteriana e formação de biofilme aos fios de dermossustentação facial**. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Programa de Pós-graduação Interunidades em Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LI, C.; SUN, Y.; YUE, Z.; HUANG, M.; WANG, J.; CHEN, X.; AN, X.; ZANG, H.; LI, D.; HOU, N. Combination of a recombinant bacterium with

organonitrile-degrading and biofilm-forming capability and a positively charged carrier for organonitriles removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 372-380, 2018.

LIM, C. K.; ARIS, A.; NEOH, C. H.; LAM, C. Y.; MAJID, Z. A.; IBRAHIM, Z. Evaluation of macrocomposite based sequencing batch biofilm reactor (MC-SBBR) for decolorization and biodegradation of azo dye Acid Orange 7. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 87, p. 9-17, 2014.

LING, Y.; HU, J.; QIAN, Z.; ZHU, L.; CHEN, X. Continuous treatment of biologically treated textile effluent using a multi-cell electrochemical reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 571-577, 2016.

LIU, Y.; QIAN, P.; YU, Y.; YU, B.; WANG, Y.; YE, S.; CHEN, Y. Preparation and characterization of a novel hybrid chelating material for effective adsorption of Cu(II) and Pb(II). **Journal of Environmental Science**, v. 67, p. 224-236, 2018.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MAAS, R.; CHAUDHARI, S. Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 699-705, 2005.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A. **Brock biology of microorganisms**. 14. ed. Pearson Education, 2015.

MAYER, D. A. **Estudo cinético da biodegradação dos compostos BTX monocomponente e multicomponente em um reator de leito fixo com biomassa imobilizada**. 2016. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MELLO, J. M. M. de. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MELO, C. F. **Tratamento de efluente proveniente da etapa de tingimento de uma indústria têxtil por processos fotoquímico (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), biológico**

**(fungos de decomposição branca) e pelos processos integrados.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

MELO, L. F. Biofilm physical structure, internal diffusivity and tortuosity. **Water Science & Technology**, v. 52, n. 7, p. 77-84, 2005.

MENDES, N. H. **Desenvolvimento de biofilme bacteriano em superfícies de metais puros.** 2015. 88 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-graduação Interunidades em Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

MEYER, A.; WALLIS, F. M. Development of microbial biofilms on various surfaces for the treatment of heavy metal containing effluents. **Biotechnology Techniques**, v. 11, p. 859-863, 1997.

MOHAN, S. V.; REDDY, C. N.; KUMAR, A. N.; MODESTRA, J. A. 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. 424-433, 2013.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, p. 371-394, 1949.

MOREIRA, A. M.; BRANDÃO, H. L.; HACKBARTH, F. V.; MAASS, D.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U. de SOUZA, S. M. A. Adsorptive desulfurization of heavy naphthenic oil: equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 172, p. 23-31, 2017.

MULLAI, P.; YOGESWARI, M. K.; VISHALI, S.; NAMBOODIRI, M. M. T.; GEBREWOLD, B. D.; RENE, E. R.; PAKSHIRAJAN, K. Aerobic treatment of effluents from textile industry. In: LEE, D.; JEGATHEESAN, V.; NGO, H. H.; HALLENBECK, P. C.; PANDEY, A. (Org.). **Current developments in biotechnology and bioengineering: biological treatment of industrial effluents.** Elsevier, 2017. p. 3-34.

NIU, Y.; YANG, J.; QU, R.; GAO, Y.; DU, N.; CHEN, H.; SUN, C.; WANG, W. Synthesis of silica-gel-supported sulfur-capped PAMAM dendrimers for efficient Hg(II) adsorption: experimental and DFT study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.55, p. 3679-3688, 2016.

OOI, C.; CHEAH, W.; SIM, Y.; PUNG, S.; YEOH, F. Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 199-205, 2017.

OMMEN, P.; ZOBOK, N.; MEYER, R. L. Quantification of biofilm biomass by staining: non-toxic safranin can replace the popular crystal violet. **Journal of Microbiological Methods**, v. 141, p. 87-89, 2017.

OXSPRING, D. A.; MCMULLAN, G.; SMYTH, W. F.; MARCHANT, R. Decolourisation and metabolism of the reactive textile dye, Remazol Black B, by an immobilized microbial consortium. **Biotechnology Letters**, v. 18, p. 527-530, 1996.

PATEL, K. C.; RAWAL, B. Biodegradation of dyes and dye effluents. In: RANA, B. C. (Org.). **Damaged Ecosystems and Restoration**. Singapore: World Scientific, 2003, cap. 14, p. 263-280.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, n. 0, p. 403-425, 1990.

PEREIRA, J. A. R.; CAMPOS, J. R.; GIANOTTI, E. P.; MENDONÇA, N. M. Aderência de microrganismos em partículas de carvão ativado utilizadas no tratamento de esgoto sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [online], p. 1027-1035, 2017.

PORRAS, A. C. **Tratamento de efluente têxtil e lodo gerado em um sistema de lodos ativados por batelada com adição de carvão ativado em pó**. 2002. 219 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PRADAL, D.; VAUCHEL, P.; DECOSSIN, S.; DHULSTER, P.; DIMITROV, K. Integrated extraction-adsorption process for selective recovery of antioxidant phenolics from food industry by-product. **Chemical Engineering and Processing**, Process Intensification, v. 127, p. 83-92, 2018.

RADECKI, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109-1115, 2018.

RAMOS, S. N. C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GIL, L. F.; FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357-371, 2015.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 355/2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2017.

RITTMANN, B. E. Biofilms, active substrata, and me. **Water Research**, v. 132, p. 135-145, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003.

SALIM, M. M. F. F. **Oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de águas residuárias têxteis visando o reúso no beneficiamento têxtil**. 2017. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

SALMANI, E. R.; GHORBANIAN, A.; AHMADZADEH, S.; DOLATABADI, M.; NEMANIFAR, N. Removal of reactive red 141 dye from synthetic wastewater by electrocoagulation process: investigation of operational parameters. **Iranian Journal of Health, Safety and Environment**, v. 3, p. 403-411, 2015.

SCHNOOR, J. L. **Environment modeling fate and transport of pollutant in water, air and soil**. New York: Wiley & Sons, 1996. 682 p.

SENAI. **Tecnologia dos processos têxteis**. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2015. 116 p.

SHABBIR, S.; FAHEEM, M.; ALI, N.; KERR, P. G.; WU, Y. Periphyton biofilms: a novel and natural biological system for the effective removal of sulphonated azo dye methyl orange by synergistic mechanism. **Chemosphere**, v. 167, p. 236-246, 2017.

SHAHALAM, A. M.; AL-HARTHY, A.; AL-ZAWHRY, A. Feed water pretreatment in RO systems: unit process in the middle east. **Desalination**, v. 150, n. 3, p. 235-245, 2002.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2002. 235 p.

SILVA, R. T. S. da. **Processo de degradação do corante RR141 através da formação de biofilme em suporte nutricional**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SMITH, G. F.; DEEM, A. G. Determination of sulfur in coal by perchloric acid method. **Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition**, v. 4, n. 2, p. 227-229, 1932.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SONDHI, S.; KAUR, R.; KAUR, S.; KAUR, P. S. Immobilization of laccase-ABTS system for the development of a continuous flow packed bed bioreactor for decolorization of textile effluent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 1093-1100, 2018.

SOUZA, A. A. U.; BRANDÃO, H. L.; ZAMPORLINI, I. M.; SOARES, H. M.; GUELLI U. de SOUZA, S. M. A. Application of a fluidized bed bioreactor for cod reduction in textile industry effluents. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 511-521, 2008.

SOUZA, A. A. U.; MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; SILVA, A.; GUELLI U. de SOUZA, S. M. A. Application of biofilm in the degradation of contaminants in industrial effluents. In: BAILEY, W. C. (Org.). **Biofilms: formation, development and properties**. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2011, cap. 10, p. 345-372.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 17, n. 9, p. 416A-427A, 1983.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, p. 147-158, 2004.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257-267, 2006.

STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 1114-1118, 2009.

SUN, W.; CHEN, J.; CHEN, L.; WANG, J.; ZHANG, Y. Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol. **Chemosphere**, v. 155, p. 57-61, 2016.

TAN, C.; XU, H.; CUI, D.; ZUO, J.; LI, J.; JI, Y.; QIU, S.; YAO, L.; CHEN, Y.; LIU, Y. Effects of tourmaline on nitrogen removal performance and biofilm structures in the sequencing batch biofilm reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 127-135, 2018.

TANG, B.; YU, C.; BIN, L.; ZHAO, Y.; FENG, X.; HUANG, S.; FU, F.; DING, J.; CHEN, C.; LI, P.; CHEN, Q. Essential factors of an integrated moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor: adhesion characteristics and microbial community of the biofilm. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 574-583, 2016.

TANG, B.; CHEN, Q.; BIN, L.; HUANG, S.; ZHANG, W.; FU, F.; LI, P. Insight into the microbial community and its succession of a coupling anaerobic-aerobic biofilm on semi-suspended bio-carriers. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 591-598, 2018.

TANG, K.; OOI, G. T. H.; LITTY, K.; SUNDMARK, K.; KAARSHOLM, K. M. S.; SUND, C.; KRAGELUND, C.; CHRISTENSSON, M.; BESTER, K.; ANDERSEN, H. R. Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermittent feeding. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 77-86, 2017.

TAVARES, C. R. G. **Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico**. 1992. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina. Andressa Regina Vasques, Antônio Augusto Ulson de Souza, José Alexandre Borges Valle, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza. **Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluente**. BR n. PI 0703182-3 A2, 13 set. 2007, 28 abr. 2009.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; EIKELBOOM, D.; GJALTEMA, A.; MULDER, A.; TIJHUIS, L.; HEIJNEN, J. J. Biofilm structures. **Water Science Technology**, v. 32, n. 8, p. 35-43, 1995.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; ZEHNDER, A. J. B. Influence of interfaces on microbial activity. **Microbiological Reviews**, v. 54, p. 75-87, 1990.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1992.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 2012. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

VILAR, V. J. P. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria da extração de Agar**. 2006. 512 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2006.

VOGT, C. C. **As origens da indústria gaúcha e o setor têxtil no período do processo de substituição de importações**. 2003. 210 f. Dissertação (Mestrado em Economia) - Programa de Pós-Graduação em Economia, Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. V. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**, v. 76, p. 2-13, 2003.

WALTON, N. R. G. Electrical conductivity and total dissolved solids: what is their precise relationship?. **Desalination**, v. 72, p. 275-292, 1989.

WANG, C.; JUANG, L.; HSU, T.; LEE, C.; LEE, J.; HUANG, F. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 80-86, 2004.

WOLFF, D. B. **Estudo da tratabilidade de um efluente têxtil por biomassa fixa através de um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio**. 1997. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

WORLD DYE VARIETY. **Reactive red 141**. 2012. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-141.html>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

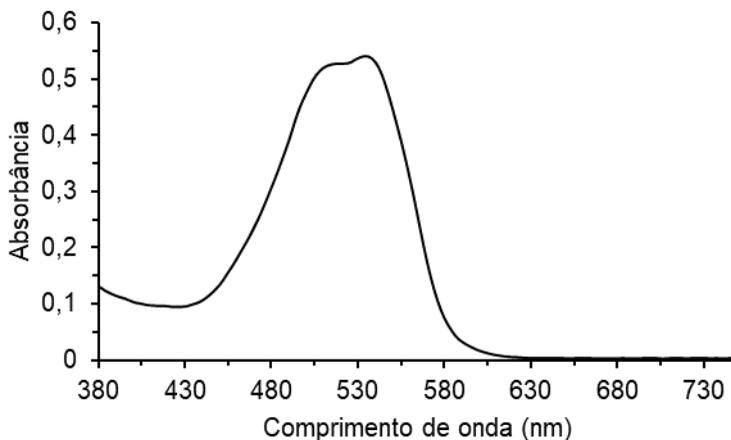
YUN, M.; YEON, K.; PARK, J.; LEE, C.; CHUN, J.; LIM, D. J. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment. **Water Research**, v. 40, p. 45-52, 2006.

ZHAI, S.; ZHAO, Y.; JI, M.; QI, W. Simultaneous removal of nitrate and chromate in groundwater by a spiral fiber based biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 278-284, 2017.

## APÊNDICE A – Espectro de absorção de luz e curva padrão do corante RR141

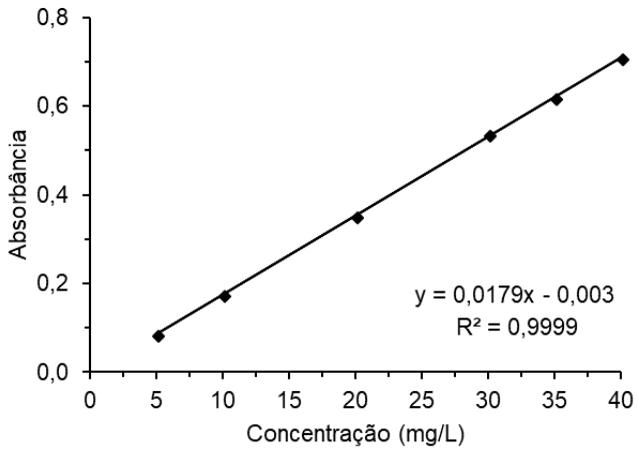
A fim de determinar o comprimento de onda de máxima absorbância do corante RR141, realizou-se uma varredura no espectro visível (380 a 760 nm) a fim de obter o espectro de absorção de luz do corante. O ensaio foi realizado em espectrofotômetro da marca FEMTO modelo Cirrus 80 utilizando uma solução de 30 mg/L de corante hidrolisado. Como pode ser visualizado na Figura A1, a máxima absorção de luz ocorreu em 534 nm, comprimento de onda adotado para a confecção da curva padrão e leitura de cor dos ensaios de biodegradação.

Figura A1 – Espectro de absorção de luz do corante RR141



Para a construção da curva padrão do corante RR141, uma solução-mãe hidrolisada de 1000 mg/L foi diluída para concentrações variando de 5 a 40 mg/L. A absorbância dessas soluções foi determinada em espectrofotômetro FEMTO Cirrus. O gráfico da Figura A2 mostra a variação de absorbância em função da concentração de corante na solução. Através da curva padrão é possível determinar a concentração do corante RR141 em soluções de concentração não conhecida.

Figura A2 – Curva padrão do corante RR141



## APÊNDICE B – Curvas padrão utilizadas para quantificação dos nutrientes adsorvidos no suporte

Os métodos utilizados para determinar a quantidade dos nutrientes fósforo, potássio, cálcio e enxofre adsorvidos no suporte requeriam a construção de curvas padrão. Para a curva padrão de fósforo, utilizou um espectrofotômetro da marca FEMTO modelo Cirrus 80 nos comprimentos de onda de 400 nm (1 a 5 mg<sub>P</sub>/L) e 470 nm (4 a 18 mg<sub>P</sub>/L). As curvas padrão de potássio e cálcio foram construídas utilizando um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu modelo AA-6300. A curva padrão para determinação de enxofre foi obtida utilizando espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo Mini UV-1240.

Figura B1 – Curva padrão para determinação de fósforo (1 a 5 mg/L)

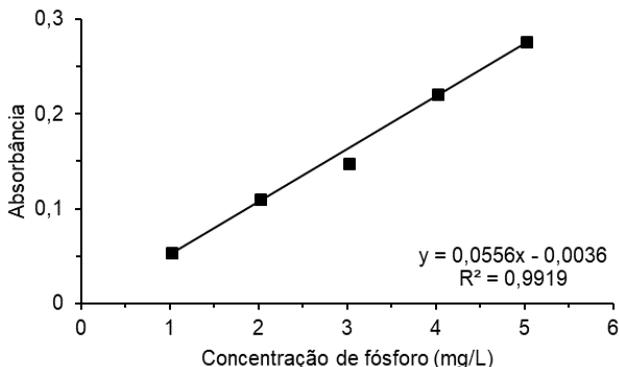


Figura B2 – Curva padrão para determinação de fósforo (4 a 18 mg/L)

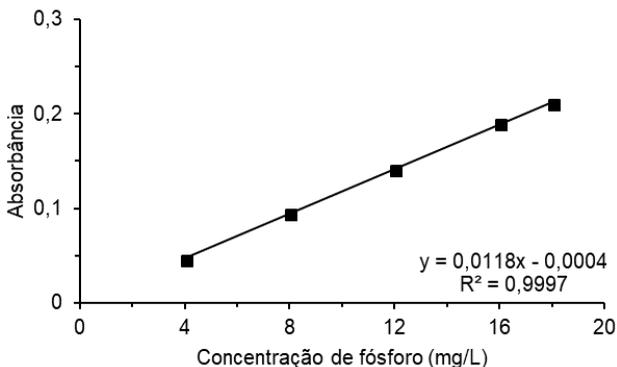


Figura B3 – Curva padrão para determinação de potássio

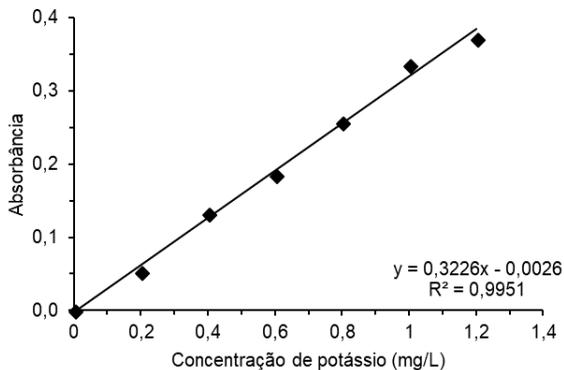


Figura B4 – Curva padrão para determinação de cálcio

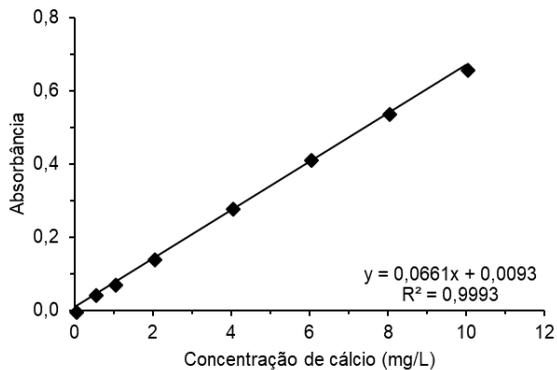
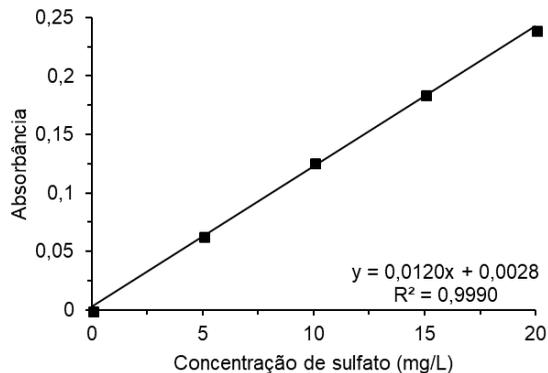


Figura B5 – Curva padrão para determinação de sulfato



## APÊNDICE C – Análise de Kjeldahl

Através do método de Kjeldahl (AOAC, 1990) é possível determinar o teor de nitrogênio presente em amostras sólidas. O método é dividido em três etapas: digestão, destilação e titulação. Segundo Silva e Queiroz (2009), na etapa de digestão, o nitrogênio é transformado em amônia e os compostos orgânicos são convertidos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. Na destilação, a amônia é separada e recolhida em uma solução receptora, que é então titulada para determinação da quantidade de nitrogênio da amostra. A seguir apresenta-se os procedimentos adotados para a quantificação do nitrogênio adsorvido no suporte e para a quantificação da biomassa microbiana em termos de proteína.

### Reagentes:

- Mistura digestora ou catalisador: 10 partes de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) misturadas a uma parte de sulfato de cobre pentaidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado;
- Água destilada;
- Solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 50%;
- Solução receptora: ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 4% contendo 8 mL/L de indicador misto;
- Indicador misto: 660 mg/L de vermelho-de-metila ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ) e 330 mg/L de verde-de-bromocresol ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ) misturados em álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ );
- Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) 0,1 M padronizado.

### Procedimentos:

- Digestão: pesou-se 0,1 g de amostra em tubos digestores e, em cada tubo, adicionou-se 2 g de mistura digestora e 7 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os tubos foram alocados em um bloco digestor acoplado a um scrubber e aquecidos, permanecendo 30 min. a 100 °C, 30 min. a 150 °C, 20 min. a 200 °C, 10 min. a 250 °C e 40 min. a 360 °C. Após o resfriamento, adicionou-se 10 mL de água destilada em cada tubo. Um branco foi realizado apenas com a adição dos reagentes.
- Destilação: cada amostra foi transferida para o destilador e adicionou-se 25 mL de  $\text{NaOH}$  50%. Posteriormente, a amônia foi destilada por arraste, utilizando 10 mL de solução receptora. Na presença de amônia, a solução tornava-se verde, e na ausência, permanecia rosa.

- Titulação: a solução receptora contendo o nitrogênio da amostra foi então titulada com HCl 0,1 M até a viragem de verde para rosa.

O teor de nitrogênio foi obtido através da Equação C.1.

$$N = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 14}{m_A} \quad (\text{C.1})$$

onde  $N$  é a quantidade de nitrogênio na amostra (mg/g);  $V_A$  é o volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL);  $V_B$  é o volume de HCl gasto na titulação do branco (mL);  $M$  é a molaridade do HCl; e  $m_A$  é a massa de amostra adicionada aos tubos digestores (g).

Para a determinação da biomassa microbiana, descontou-se o teor de nitrogênio do suporte sem biofilme do teor de nitrogênio das amostras com o biofilme. Esse valor foi, então, convertido a teor de proteína multiplicando-o pelo fator de conversão de 6,25, considerando que as proteínas possuem, em média, 16% de nitrogênio (SILVA; QUEIROZ, 2002).

## APÊNDICE D – Espectros de absorção de luz para a cinética com efluente real

Figura D1 - Espectros de absorção de luz ao longo da cinética para o ensaio contendo biomassa em suspensão

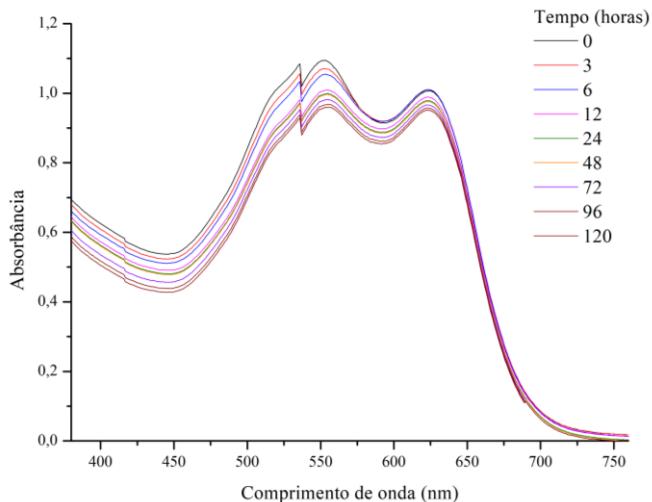
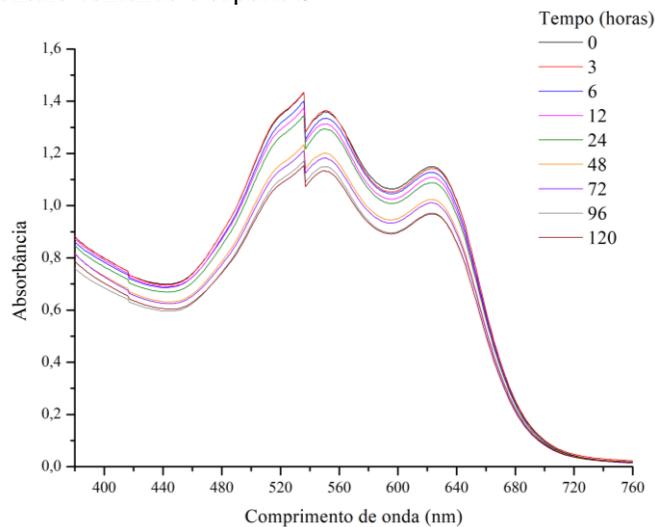


Figura D2 - Espectros de absorção de luz ao longo da cinética para o ensaio contendo o suporte S





**APÊNDICE E – Dados experimentais de concentração de corante  
ao longo do tempo para a cinética com solução corante**

Tempo (horas)	Concentração de corante (mg/L)				
	Susp.	Susp. + S	S	S1	S2
0	31,87	26,49	29,14	25,40	24,30
3	31,16	23,19	28,48	24,77	22,48
6	30,71	20,86	26,82	22,68	20,41
12	29,46	18,40	25,96	21,00	18,17
24	27,94	15,07	23,65	18,22	15,12
48	27,38	9,21	19,20	11,65	9,32
72	26,72	6,69	18,12	8,01	7,08
96	25,55	5,57	17,02	6,11	6,07
120	25,13	4,54	16,55	5,49	5,80