



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

RHAYSSA DE BRITO SILVA

**INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO SOBRE A
DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO EM
REATORES EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

RECIFE, 2016

RHAYSSA DE BRITO SILVA

**INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO SOBRE A
DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO EM
REATORES EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof.^aDra. Sávila Gavazza

RECIFE, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

S586i Silva. Rhayssa de Brito

Influência da microaeração sobre a descoloração de efluente têxtil sintético em reatores em bateladas sequenciais./ Rhayssa de Brito Silva. - 2016.

58folhas, Ils.; Tab. e Abr.; Sigl.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sávía Gavazza.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Graduação em Engenharia Civil, 2016.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. Corante. 4. Tratamento biológico. 5. Sistema anaeróbio/aeróbio. I. Gavazza, Sávía(Orientadora). II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ATA DA DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO CIVIL

CANDIDATO(S): 1 –Rhayssa de Brito Silva

BANCA EXAMINADORA:

Orientador: Profa. Dra. Sávia Gavazza

Examinador 1: Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos

Examinador 2: Profa. Dra. Simone Machado dos Santos

Examinador 2: Osmar Luiz Fonseca de Menezes

TÍTULO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO: INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO SOBRE A DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO EM REATORES EM BATELADAS SEQUENCIAIS

LOCAL: Centro de Tecnologia e Geociência

DATA: 20/06/2016 **HORÁRIO DE INÍCIO:** 09 h.

Em sessão pública, após exposição de cerca de 30 minutos, o(s) candidato(s) foi (foram) arguido(s) oralmente pelos membros da banca com NOTA: 10(deixar 'Exame Final', quando for o caso).

1) (x) aprovado(s) (nota $\geq 7,0$), pois foi demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização no tema da monografia e o texto do trabalho aceito.

As revisões observadas pela banca examinadora deverão ser corrigidas e verificadas pelo orientador no prazo máximo de 30 dias (o verso da folha da ata poderá ser utilizado para pontuar revisões).

O trabalho com nota no seguinte intervalo, **$3,0 \leq \text{nota} < 7,0$** , será reapresentado, gerando-se uma nota ata; sendo o trabalho aprovado na reapresentação, o aluno será considerado **aprovado com exame final**.

2) () reprovado(s). (nota $< 3,0$)

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é assinada pelos membros da banca e pelo(s) candidato(s).

Orientador:
Avaliador 1:
Avaliador 2:
Avaliador 3:
Candidato 1:

Recife, 20 de junho de 2016

Coordenação do Curso de Engenharia Civil-Dcivil

Rua Acadêmico Hélio Ramos s/nº. Cidade Universitária. Recife-PE CEP: 50740-530.

Fones: (081)2126.8220/8221 Fone/fax: (081)2126.8219.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

**PARECER DA COMISSÃO DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO SOBRE A
DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO EM
REATORES EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do primeiro, considera o candidato Rhayssa de Brito Silva _____.

Recife, 20 de junho de 2016.

Profa. Dra. Sávvia Gavazza (Orientadora)- CTG-UFPE

Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos (Examinadora Interna) -CTG-UFPE

Profa. Dra. Simone Machado Santos (Examinadora Externa) - CAA-UFPE

Osmar Luiz Fonseca de Menezes (Examinador Externo) - Mestrando PPGEC - UFPE

*Dedico este trabalho aos
maiores incentivadores
de tudo isso:
Meu pai, minha mãe e minha irmã.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter tido saúde para realizar todo o experimento.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio durante todos os anos de faculdade, por terem me dado as melhores condições possíveis para realizar um trabalho experimental de forma confortável. Por serem os verdadeiros incentivadores de tudo isso desde a minha infância. Por muitas vezes, me acompanharem ao LSA nos finais de semana e pela compreensão da minha ausência quando não pude viajar nos finais de semana.

À minha irmã, por toda ajuda, apoio, admiração e finais de semana estudando juntas sozinhas em casa.

À minha orientadora, Prof^a. Sávvia Gavazza, pela dedicação e maestria com que exerce a profissão, por nunca ter se negado a ajudar, por toda a atenção e cuidado como corresponsável dos seus orientados. Por ser um exemplo de ser humano em quem se espelhar.

À Prof^a. Lourdinha pela oportunidade, pelos conselhos e pela credibilidade concedida a mim para trabalhar juntamente com a Prof^a. Sávvia.

Ao meu companheiro de trabalho e amigo, Osmar Fonseca de Menezes, por todos os ensinamentos (que não foram poucos), por plantar em mim a semente da ciência, por não me deixar desistir nunca e por enxugar tantas vezes as minhas lágrimas. Obrigada de verdade por tanto amor e paciência.

Aos meus colegas de graduação Vinícius, Rayane, Mayara e Priscila que passaram todos os momentos bons e ruins comigo, sem vocês seria tudo muito mais difícil. Em especial ao meu colega e monitor, Paulo Souza, por ter me ajudado em todos os momentos que mais precisei.

Aos colegas do LSA, sempre muito solícitos e amáveis tornando a rotina exaustiva mais leve e divertida. Principalmente à minha equipe de têxtil, Carlos, Marcelo, Denise, Sofia e Sandra por todo o apoio e esclarecimento quando mais precisei.

Por fim, agradeço ao programa PIBIC da UFPE e ao CNPq pela bolsa que me foi concedida durante a pesquisa realizada.

“Tudo é possível se você se dedicar de cabeça e coração.”

RESUMO

Os efluentes da indústria têxtil têm sido tradicionalmente tratados por processos físico-químicos, que são custosos e dependentes da adição de produtos químicos. Como alternativa, os tratamentos biológicos, que apresentam tradicionalmente elevada eficiência para tratamento de efluentes de fácil degradação, têm sido aplicados com relativo sucesso ao tratamento de efluentes têxteis. A remoção de aminas aromáticas, produto intermediário da degradação de corantes azo, é um dos principais gargalos da aplicação de tratamento biológico a efluente têxtil. Dessa forma, o objetivo principal desse trabalho foi avaliar o desempenho de um sistema em batelada anaeróbio/aeróbio aplicado ao tratamento de efluente têxtil sintético, tendo o corante tetra-azo DB22 como fonte de cor e etanol como fonte de matéria orgânica. Foram utilizados dois reatores sequencias em batelada. O reator 1 (R1), com 24h de ciclo completamente anaeróbio e o reator 2 (R2), com 12h de fase anaeróbia e 11h de fase com microaeração contínua. O tratamento combinado (anaeróbio/aeróbio) resultou em valores de remoção de corante e DQO (73% e 79%, respectivamente), enquanto o reator estritamente anaeróbio apresentou outros valores para corante e DQO (83% e 73%, respectivamente). De acordo com o teste *t student*, a remoção de DQO dos reatores não apresentou diferença estatística, enquanto o reator anaeróbio apresentou uma maior eficiência na remoção do corante. No entanto, na degradação do corante, são geradas aminas aromáticas, subproduto tóxico. Portanto a inserção de uma etapa aeróbia é necessária para mineralizar essas aminas. A eficiência de remoção média de DQO de ambos os sistemas esteve bem próxima do valor estabelecido pela legislação local de 80% (NT-202-CPRH). Ao final do período operacional, perfis temporais foram realizados para avaliar o comportamento dos parâmetros nos reatores ao longo de uma batelada completa. A interferência da oxigenação foi verificada em todos os parâmetros estudados. Há uma melhora na remoção de DQO e uma reoxidação dos compostos degradados na fase aeróbia, conferindo um aumento relativo da cor. Além disso, a degradação de aminas aromáticas ocorre apenas no reator microaerado.

Palavras chave: Efluente têxtil. Corante. Tratamento biológico. Sistema anaeróbio/aeróbio.

ABSTRACT

Textile industry effluents have traditionally been treated through physicochemical processes, which are costly and dependent on addition of chemical products. As an alternative, biological treatments, which traditionally achieve high treatment efficiency for easily degradable wastewaters, have shown some success for the treatment of textile effluent.

The major challenge of the biological treatment applied to textile wastewater is the removal of aromatic amines, which are intermediate products resulted from azo dye degradation. Thus, the objective of this study was to evaluate the performance of an anaerobic/aerobic batch system for the treatment of a synthetic textile wastewater, which was composed of the azo dye DB22 and ethanol as color and organic matter sources, respectively. Two sequencing batch reactors were used. The reactor 1 (R1) was completely anaerobic during the 24-hour cycle, while the reactor 2 (R2) was anaerobic during the first 12h and continuously microaerophilic during the last 11h. The combined treatment (anaerobic / aerobic) resulted in 73% and 79% efficiencies for dye and COD removal, respectively, whereas the strictly anaerobic reactor resulted in 85% and 73%. According to the t student test there was no statistical difference in the COD removal from the two reactors, while the anaerobic reactor showed greater efficiency in dye removal. The average efficiency of COD removal of both systems was very close to the value established by the local legislation, 80% (NT-202-CPRH). At the end of the operating period, temporal profiles were performed to evaluate the parameters' behavior in the reactors during a complete batch. The interference of the aeration was confirmed in all the studied parameters. There is an improvement in COD removal and a re-oxidation of the degraded compounds in the aerobic phase, which results in a relative color increase. In addition, the aromatic amines degradation only occurs in the microaerophilic reactor.

Palavras chave: Textile effluent. Dye. Biological treatment. Anaerobic/aerobic system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Localização do APL de confecções do Agreste Pernambucano.....	19
Figura 2-	Esquema redução de corante azo e oxidação de aminas aromáticas.	23
Figura 3-	Ciclo operacional de RBS.	24
Figura 4-	Estrutura molecular do corante tetra azo Direct Black 22.	26
Figura 5-	Bomba para aeração e reator 2 e detalhe do aerador e bastão magnético.	28
Figura 6-	Reator 1(à direita) anaeróbio e Reator 2(à esquerda) com microaeração.	28
Figura 7-	Detalhamento do ciclo nos reatores em batelada.	29
Figura 8-	Resultados para DQO ao longo do tempo.....	32
Figura 9-	Absorbância em 476 nm ao longo do tempo.	33
Figura 10-	Fotografia ilustrativa da aparência do afluente bruto, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator microaerado.	34
Figura 11-	Varredura para identificação de formação de aminas.	35
Figura 12-	Oxigênio dissolvido em R2 ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.....	36
Figura 13-	Potencial de oxirredução ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.....	37
Figura 14-	DQO ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.....	38
Figura 15-	Absorbância em 476 nm ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.	39
Figura 16 -	Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 0h de reação.	40
Figura 17-	Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 6h de reação.	40
Figura 18-	Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 12h de reação.	40
Figura 19-	Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 18h de reação.	41
Figura 20-	Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 24h de reação.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Composição do efluente sintético.	25
Tabela 2-	Composição da solução de micronutrientes.....	26
Tabela 3-	Resultados do monitoramento do efluente têxtil durante o período operacional.	31

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção
AGV – cidos Graxos Voláteis
APL – Arranjo Produtivo Local
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
DB22 – Direct Black 22
DBO – Demanda Bioquímica de oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
IEMI – Instituto de Estudo e Marketing Industrial
LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental
OD – Oxigênio Dissolvido
ORP –Potencial de oxirredução
PIB – Produto Interno Bruto
RBS – Reator em Batelada Sequencial
TDH – Tempo de Detenção Hidráulica
UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral.	17
2.2	Objetivo Específico.	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.	18
3.1	A indústria têxtil.	18
3.2	Lavanderias de Pernambuco.	19
3.3	Legislação ambiental e problemática.	20
3.4	Corantes em efluentes têxteis.....	21
3.5	Sistema anaeróbio-aeróbio no tratamento de efluentes têxteis.....	22
3.6	Reator em batelada sequencial.	23
4	MATERIAIS.	25
4.1	Composição do efluente sintético.	25
4.2	Inóculo.	27
4.3	Reatores e procedimentos.	27
4.4	Monitoramento dos reatores.	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.	31
5.1	Resultados obtidos ao longo do período operacional.	31
5.2	Resultados ao longo do perfil (24h).	35
6	Conclusões.	42
	Referências bibliográficas	43

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os problemas ambientais estão cada vez mais em foco, sobretudo aqueles relacionados à produção industrial. Um dos pontos que podem ser abordados e que tem bastante relevância é a contaminação dos cursos d'água, uma vez que esse problema afeta diretamente a qualidade de vida da população. O despejo de efluentes ao longo dos corpos hídricos é uma das causas mais importantes dessa contaminação, seja ele doméstico ou industrial.

Em determinadas regiões do Brasil, há uma concentração de indústrias de variados portes, o que gera uma relevante descarga de carga orgânica nos mananciais. Particularmente, em Pernambuco, o segmento têxtil possui grande expressão no interior e movimenta a economia local. Diante disso, é importante que a devida atenção seja dada aos grandes volumes de efluentes produzidos por este setor.

A descarga destes efluentes além de um problema estético também pode limitar a fotossíntese em plantas aquáticas, alterando a autodepuração dos corpos d'água, devido a estabilidade química e fotolítica do corante azo, o que os tornam altamente recalcitrantes em ambientes naturais (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

A composição do efluente têxtil é complexa, rica em sais inorgânicos, apresenta elevada carga orgânica, além de alto teor de corantes que pode causar danos às estações de tratamento de esgoto por serem de difícil degradação. A relação DBO/DQO nos efluentes têxteis varia entre 0,2 e 0,5, indicando uma alta proporção de matéria orgânica não biodegradável nesses despejos (YUSUFF; SONIBARE, 2004; SAVIN; BUTNARU, 2008).

Atualmente, existem várias alternativas para o tratamento dos efluentes têxteis. Os físico-químicos são os mais utilizados, destacando a coagulação, floculação, oxidação e adsorção. Esses removem eficientemente matéria orgânica e cor, entretanto geram resíduos tóxicos e altos custos de implementação e manutenção (SPONZA e ISIK, 2004).

Por outro lado, o tratamento biológico é indicado devido viabilidade econômica e à possibilidade de remoção simultânea de cor e matéria orgânica. O processo de degradação ocorre em dois estágios. No primeiro, ocorre a clivagem reductiva das ligações azo (N=N) do corante, em condições anaeróbias. O efluente resultante é então isento de cor, mas

potencialmente perigoso, devido aos subprodutos formados. No segundo momento, a toxicidade pode ser removida em condições aeróbias. (PANDEY *et al.*, 2007).

Desta forma, no presente trabalho propõe-se o estudo de sistemas anaeróbios e anaeróbios com microaeração para quantificar e qualificar a eficiência do tratamento biológico em águas residuárias, utilizando efluente sintético, semelhante ao efluente real descartado pelas lavanderias.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de reatores em batelada sequencial, em escala de bancada, no tratamento de efluente têxtil, quanto à remoção de cor e DQO, além disso, remoção de amins aromáticas devida à aplicação de aeração durante parte do período de reação em um dos reatores.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de um reator em batelada sequencial, operado em condições estritamente anaeróbias no tratamento de efluente têxtil, quanto à remoção de corante e matéria orgânica, bem como, avaliar qualitativamente a produção de amins aromáticas.
- Avaliar a influência da introdução de microaeração contínua em um reator em batelada sequencial no tratamento de efluente têxtil quanto à remoção de corante e matéria orgânica e degradação de amins aromáticas.
- Avaliar o comportamento dos reatores em batelada sequencial ao longo de seus períodos de reação (perfil) quanto à produção de amins aromáticas e à remoção de corante, DQO e amins aromáticas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A indústria têxtil

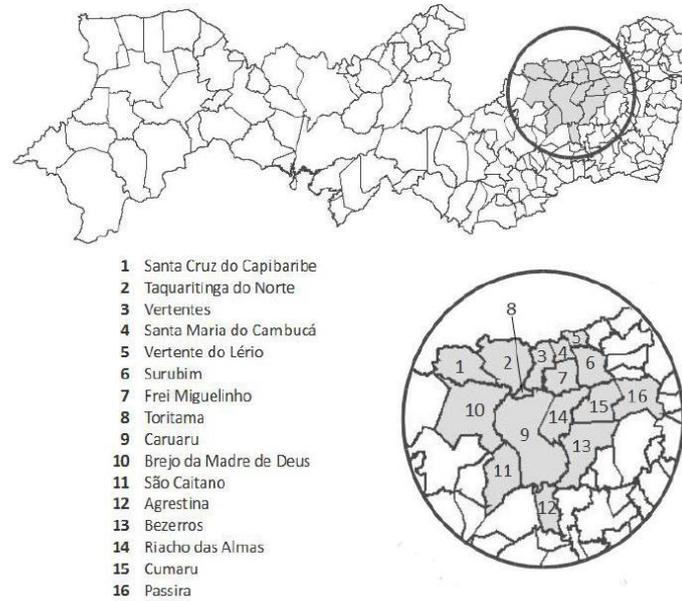
Mais de 30 mil empresas de todos os portes estão instaladas por todo o território Nacional, sendo a maior parte delas localizadas na região Sul (Santa Catarina), Sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e Nordeste (Pernambuco, Bahia e Ceará) empregando mais de 1,6 milhão de trabalhadores com faturamento anual de US\$ 53,6 bilhões (ABIT,2016).

Especificamente, a indústria têxtil no Brasil tem um grande enfoque devido a autossuficiência de algodão, matéria-prima básica, mão de obra abundante e mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002).

O Brasil tem destaque nesse setor sendo o 5º maior produtor têxtil do planeta, produzindo, em média, 9 bilhões de peças por ano e vindo a ser o segundo maior empregador da indústria de transformação. Isso representa 17,5% dos empregados da indústria de transformação e 5,5% do PIB brasileiro (ABIT, 2012).

No interior do Brasil é notório como as cidades se apoiam na indústria local para promoverem o crescimento econômico a partir disso. Em Pernambuco, o polo têxtil é concentrado no agreste do estado e encontra-se em pleno desenvolvimento econômico, sendo observado um grande número de indústrias têxteis por toda região. O Arranjo Produtivo Local (APL) de Confecções do agreste Pernambucano da confecção do agreste pernambucano, como é conhecido, é um importante pólo de confecções de tecido do agreste, especializado em *jeans*, onde estão inseridos quatro municípios entre os 16 que compõem o Agreste do estado: Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Riacho das Almas (Figura 1).

Figura 1. Localização do APL de Confecções do Agreste Pernambucano.



Fonte: Trindade *et al.* (2013).

3.2 Lavanderias de Pernambuco

As lavanderias do APL de Confecções do Agreste Pernambucano utilizam o processo de lavagem e tingimento do *jeans*, garantindo assim o crescimento econômico da região. Entretanto, os impactos ambientais devido ao processo ainda são elevados, seja por falta de planejamento, de fiscalização ou de desconhecimento técnico - científico.

Segundo Ferraz Jr. *et al.* (2011), os processos que ocorrem normalmente nas indústrias têxteis do APL de Confecção do Agreste de Pernambuco são: recepção, desengomagem, lavagem, tingimento, amaciamento, secagem, acabamento e expedição. As fases de desengomagem, lavagem, tingimento e amaciamento são as etapas úmidas do procedimento, o acabamento é parcialmente úmido uma vez que a água é utilizada na forma de vapor. A recepção, secagem e expedição ocorrem sem a utilização de água.

Os impactos ambientais do efluente têxtil devem-se em grande parte à presença do corante, que é utilizado para tingir as roupas. Inclusive, muitos desses corantes têm um baixo grau de fixação na roupa (VAN DER ZEE, 2002), sendo então descartados, em quantidades consideráveis, no efluente, despejando altas cargas residuais no corpo hídrico sem o devido tratamento. A presença de cor na água causa desconforto visual para a população devido à mudança de tonalidade do manancial ser associada à contaminação (FERRAZ JR. *et al.*, 2011), além de interferir na fotossíntese e na quantidade de oxigênio dissolvido na água.

Grande parte das lavanderias do APL de Confecção do Agreste Pernambucano realiza um pré-tratamento com grades para reter fiapos e partículas de grandes dimensões, posteriormente a isso existe um tratamento físico-químico constituído por coagulação, floculação, sedimentação e filtração do efluente. Contudo não é suficiente para que as águas residuárias apresentem qualidade dentro do limite permitido pelos órgãos ambientais. Por isso, existe interesse de vários pesquisadores para que se instale um tratamento biológico mais efetivo no local (AMARAL *et al.*, 2011).

3.3 Legislação ambiental e problemática

Com a intensificação do uso de corantes e o despejo destes nos cursos d'água, veio a necessidade de uma maior fiscalização por parte dos órgãos ambientais da qualidade do efluente industrial que é lançado no curso d'água. Dessa forma, o desenvolvimento econômico continua a ocorrer com o mínimo de impacto ambiental.

A resolução do CONAMA 430/11 cita que os efluentes só poderão ser despejados direta ou indiretamente no corpo receptor após o devido tratamento obedecendo aos padrões indicados nessa resolução e em outras normas vigentes.

Um dos parâmetros que deve ser avaliado, conforme a resolução do CONAMA (357/05), é a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) estabelecida em até 5 mg O₂/L, para corpos hídricos de água doce, classe II, que representa a maioria dos corpos hídricos brasileiros. Além disso, alguns estados estabelecem metas de remoção de matéria orgânica (medida como Demanda Química de Oxigênio – DQO) para efluentes industriais, como os têxteis (CONAMA 357/05).

Os efluentes líquidos para serem lançados devem atender também a legislação estadual, apresentando pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40⁰ C e cor visivelmente ausente (NT-202. R-10 - CPRH, CONAMA 430/11). O nível mínimo de eficiência na redução da DQO exigido varia entre 70 e 90% dependendo da carga orgânica total gerada pela atividade poluidora. Para a indústria têxtil a redução deve ser de 80% (NT-202. R-10 - CPRH).

Com todos esses parâmetros exigidos, a Lei Ambiental Federal 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, em seu artigo 3º e parágrafo único deixa claro o seguinte dever:

“as pessoas jurídicas serão responsabilizadas administrativa, civil e penalmente conforme o disposto nesta Lei, nos casos em que a infração seja cometida por decisão de seu representante legal ou contratual, ou de seu órgão colegiado, no interesse ou benefício da sua entidade”.

Conclui-se que lançar efluente no corpo d'água sem o devido tratamento é crime ambiental e passível de punição. Atualmente, mesmo a legislação indicando quais limites para

que o efluente seja lançado no corpo receptor, não existe ainda uma fiscalização forte para impedir que a poluição aconteça. Por isso, nesse trabalho está indicado o potencial poluidor de um efluente industrial têxtil sem o tratamento adequado.

3.4 Corantes em efluentes têxteis

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas existem indícios de sua utilização desde os primórdios da civilização – tendo sido registrado em amostras de tecidos de tumbas egípcias. Até meados do século XIX, existiam pigmentos naturais, cujas fórmulas de aplicação e extração eram de difícil acesso. Na segunda metade do século XIX teve início a utilização de corantes sintéticos devido a descoberta por Willian H. Perkin do primeiro corante sintético (malva), já a expansão da comercialização de corantes artificiais ocorreu após a Segunda Guerra Mundial. (Ciência Hoje; ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Para os corantes utilizados na indústria têxtil, em sua maioria sintéticos, é desejável que sejam estáveis a luz, tenham distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistam ao processo de lavagem. Quase metade desses corantes são reativos (solúveis em água) e sua estruturação molecular é formada por três partes: um grupo hidrofílico, um grupo que produz cor e outro que reage com a fibra têxtil (WIESMANN *et al.*, 2007).

Os corantes, do tipo azo, têm esse nome devido ao grupamento existente em sua composição (-N=N-) denominado de ligação azo. Essa ligação atua como grupo cromóforo na estrutura química, e por isso é capaz de colorir diversas substâncias por absorção seletiva ou transmissão da luz. Também podem apresentar grupos funcionais auxocromos, tais como ácido carboxílico, ácido sulfônico, aminas e hidroxilas, que podem alterar a intensidade e o comprimento de onda de luz absorvida e influenciar na solubilidade (CANADA, 2012; ØLLGAARD *et al.*, 1998). Esses corantes são os mais comuns e mais importantes para tingimento e conseguem resistir às condições aeróbias, sendo degradado em condições anaeróbias.

A degradação se deve à clivagem dessa ligação, que ocorre em duas fases, por mecanismos de transferência de elétrons. A recalcitrância dos corantes azo pode ser atribuída à presença de grupos sulfurados e a essas ligações azo. (CHANG; LIN 2000; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; SARATALE *et al.*, 2011).

A fixação à fibra ocorre por interações variadas como forças de Van der Waals, ligações iônicas e covalentes, pontes de hidrogênio (GUARATINI& ZANONI, 2000). A eficiência da

fixação varia de acordo com a classe do corante azo, podendo variar de 50 a 98%, sendo descartado o que não for fixado (O'NEIL *et al.*, 1999). Para auxiliar essa fixação às fibras de celulose utiliza-se cloreto de sódio.

No caso da cidade de Caruaru, o período de maio a junho corresponde as festividades juninas, que tem bastante expressão no local. Não por coincidência, esse período é o que mais se consome sal, chegando a 4.987 kg em lavanderias de médio porte (SANTOS, 2006). Pois, a produção de *jeans* cresce bastante nessa época para atender a demanda local.

3.5 Sistema anaeróbio-aeróbio no tratamento de efluentes têxteis

A eficiência dos processos biológicos está intrinsecamente ligada às interações existentes entre as diversas espécies de microrganismos com diferentes capacidades degradativas e a manutenção de uma biomassa adaptada com elevada atividade. Os sistemas de tratamento anaeróbio passaram a ser uma alternativa econômica e tecnicamente viável para o tratamento de águas residuárias, principalmente em países de clima quente, como é o caso do Brasil. Esse tipo de sistema apresenta vantagens significativas como baixa produção de sólidos, baixo consumo de energia, baixa demanda de área, custo de implementação pequeno, relativa tolerância a cargas orgânicas elevadas e pode ser aplicado em pequena e grande escala. (CHERNICHARO, 1997).

As bactérias anaeróbias são capazes de usar corantes como terminais aceptores de elétrons, ou reduzi-los por um mecanismo químico simples, em que corantes azo são reduzidos, por transportadores de elétrons ou por adição de mediador redox extracelular (MENDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; DOS SANTOS, 2005).

Grande parte dos corantes apresentam grupos substituintes sulfonados e elevados pesos moleculares, o que impede sua passagem pela membrana celular. Assim, o processo de descoloração microbiana pode ser atribuído a reações extracelulares. As enzimas responsáveis pela redução dos corantes são chamadas *azoredutase* (ÇINAR; DEMIROZ, 2010; SARATELE *et al.*, 2011; SOLÍS *et al.*, 2012).

Essas enzimas, produzidas pela biomassa anaeróbia, são sensíveis à presença de oxigênio no meio, por isso, embora muitas dessas culturas sejam capazes de se desenvolver aerobiamente, a redução dos corantes não se mostra eficiente nessas condições (PANDEY *et al.*, 2007; SARATELE *et al.*, 2011;).

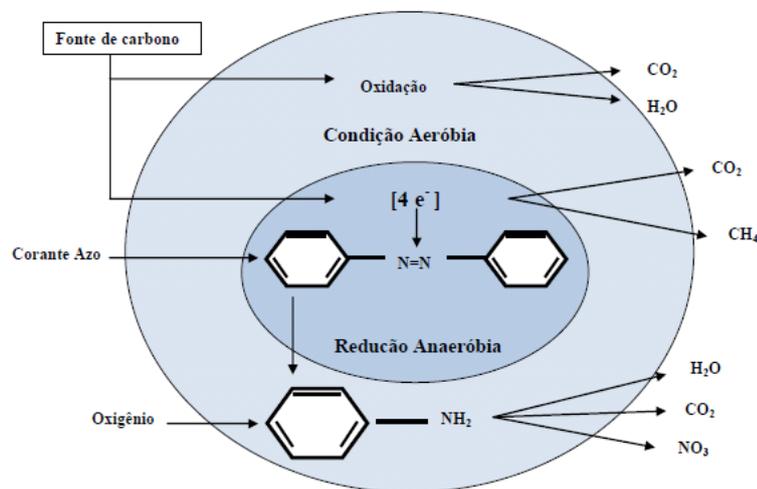
Após a fase anaeróbia, é necessário um tratamento posterior para mineralizar os metabólitos intermediários dos corantes. No caso do corante azo DB22 quando degradado

anaerobiamente forma aminas aromáticas que não possuem cor, porém são dotadas de alta toxicidade, podendo tornar o meio cancerígeno (PINHEIRO *et al.*, 2004).

A literatura mostra que a aeração facilita a degradação de substâncias tóxicas do efluente. Pois reações que envolvem oxigênio são energeticamente mais favoráveis (MADIGAN *et al.*, 2008). Entretanto, o sistema aeróbio não degrada cor, pois o oxigênio funciona comoceptor de elétrons e não como doador, devido a sua eletronegatividade. Para que o oxigênio contribua na eliminação da cor é necessário uma série de mecanismos redutores não específicos. (STOLZ 2001, SPONKA e ISIK, 2004).

Combinar processos tem sido uma forma de solucionar as desvantagens dos processos unitários como pode ser visto na Figura 2 a seguir (LIN; PENG, 1996; FORGAS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Diversos sistemas têm sido eficientes no processo de descoloração dos corantes azo associado à biodegradação das aminas aromáticas. Os estudos com efluente da indústria têxtil mostram que a aeração fornece melhora na remoção de DQO e age como importante complemento à remoção anaeróbia de cor (FERRAZ JR. *et al.*, 2011; AMARAL *et al.*, 2014).

Figura 2. Esquema redução de corante azo e oxidação de aminas aromáticas.



Processo esquemático da redução de corante azo e oxidação das aminas aromáticas. Sob condições anaeróbias (I) ocorre a degradação redutiva do corante azo na presença de co-substrato. Sob condições aeróbias (II) as aminas aromáticas são facilmente degradadas e mineralizadas, por oxidação, resultando em compostos nitrogenados, água e gás carbônico.

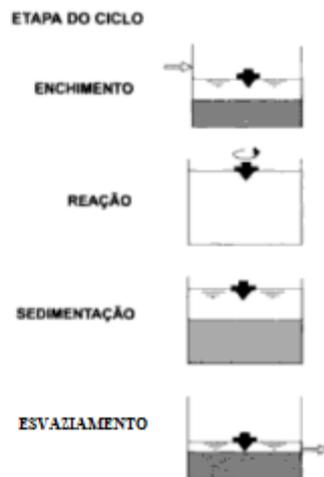
Fonte: Adaptado de Ferraz (2010).

3.6 Reator em batelada sequencial

Quando comparado a processos de fluxo contínuo o reator em bateladas sequenciais (RBS) tem como diferença o fluxo intermitente. Uma fração do volume é trocada uma vez a cada ciclo e os processos e operações passam a ser sequenciais no tempo. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos pois não sai com o sobrenadante, uma vez que a etapa de sedimentação precede o esvaziamento. (VON SPERLING, 2005)

Figura 3. Ciclo operacional de RBS.

BATELADA - CICLO OPERACIONAL TÍPICO



(Fonte: adaptado de von Sperling, 2005).

O conceito que deve ser bem definido nesse tipo de sistema é o tempo de ciclo que corresponde ao tempo total onde todos os processos ocorrem em uma única batelada. (VON SPERLING, 2005)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o experimento para a realização desse trabalho foi operado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Centro de Tecnologia e Geociência da Universidade Federal de Pernambuco.

4.1 Composição do efluente têxtil

O efluente sintético (Tabela 1) utilizado durante todo o período de operação foi produzido integralmente em laboratório e as devidas concentrações para as soluções de micronutrientes (Tabela 2), macronutrientes, corante (Direct Black 22), utilizados por Amaral *et al.*(2014) foram mantidas, e foi utilizado etanol como fonte de carbono doadora de elétrons.

Tabela 1. Composição do efluente sintético

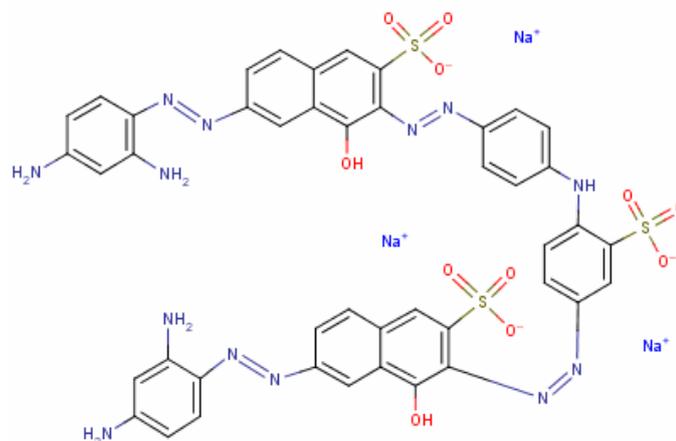
Partes constituintes	Concentração
Doador de elétrons (Etanol)	1200 mgDQO/L
Corante Direct Black 22	65 mg/L
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	280 mg/L
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ PO ₄)	252 mg/L
Sulfato de magnésio hidratado (MgSO ₄ .7H ₂ O)	100 mg/L
Cloreto de cálcio (CaCl ₂)	7mg/L
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	1200mg/L
Solução de micronutrientes	1mL/L

Tabela 2. Composição da solução de micronutrientes.

Compostos químicos	Concentração
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000 mg/L
ZnCl ₂	50 mg/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	500mg/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	142 mg/L
NaSeO ₃ .5H ₂ O	164 mg/L
H ₃ BO	50 mg/L
CuCl ₂ .2H ₂ O	38 mg/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000 mg/L
AlCl ₃ .6H ₂ O	90 mg/L
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50 mg/L
EDTA	1000mg /L
HCl	1 mL/L

Fonte: Adaptado de Florêncio et al. (1993).

O corante em questão (*Direct Black 22*), apresentado na Figura 4, de fórmula C₄₄H₃₂N₁₃Na₃O₁₁S₃e peso molecular 1083,97 g/mol, foi escolhido devido a sua larga utilização nas lavanderias do APL e por ser um composto tetra azo, complexo e de difícil degradação.

Figura 4. Estrutura molecular do corante tetra azo *Direct Black 22*.

Fonte: CAS 6473-13-8 (Adaptado).

4.2 Inóculo

Os reatores foram inoculados com lodo proveniente de um reator piloto tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Banklet*), esse reator estava instalado em uma lavanderia de *jeans* no município de Caruaru, Pernambuco, e alimentado com efluente têxtil real. Este foi escolhido como inóculo por estar adaptado à degradação de corantes têxteis (Amaral et al., 2014). A concentração de 2,5g de SSV/L foi inoculada no líquido misto dos reatores.

4.3 Reatores e procedimentos

Foram dois os reatores operados (R1 e R2) – Figura 6, um totalmente anaeróbico e o outro microaerado continuamente. O volume útil de cada reator é de 5L e o volume total de 6 L. Os reatores foram confeccionados com tubos de acrílico com 20 cm de diâmetro interno, 26 cm de diâmetro externo, 25 cm de altura total e 21 cm de altura útil, operados em batelada. As mangueiras utilizadas em conexões são flexíveis e de silicone, sendo este material escolhido por ser inerte e impermeável a gases. R1 teve o tempo de reação de 23h completamente anaeróbico, enquanto que R2 teve parte do tempo de reação anaeróbico (12h) e a outra parte em condição microaeróbia (11h). O aerador de R2 é uma mangueira circular de borracha com microfuros por onde o ar - proveniente de uma bomba aeradora comumente utilizada para aquário - passa uniformemente (Figura 5). Na fase microaerada de R2, o oxigênio dissolvido foi mantido a uma vazão variante de 0,5 a 1 L/min. Após inoculação, os reatores foram mantidos em uma câmara climatizada, a uma temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A mistura é feita por meio de agitadores magnéticos controlados por temporizador que liga no início do ciclo e desliga a agitação antes da sedimentação iniciar. O afluente produzido permanecia armazenado em geladeira comum a 4°C . Os reatores foram alimentados e esvaziados manualmente.

Figura 5. Bomba para aeração e reator 2(à esquerda) e detalhe do aerador e bastão magnético(à direita).



Fonte: autoria própria.

Figura 6. Reator 1(à direita) anaeróbio e Reator 2(à esquerda) com microaeração.



Fonte: autoria própria.

O tempo de ciclo de uma batelada abrange as fases indicadas na Figura 7, e tem duração de 24h (sendo 23 h de reação). O volume trocado dos reatores equivale a 50% (2,5L) do volume total.

Figura 7. Detalhamento do ciclo nos reatores em batelada.

Reator 1 - Anaeróbio

Enchimento	Fase Anaeróbia	Esvaziamento	Sedimentação
15 min	23 h	15 min	30 min

Reator 2 - microaerado

Enchimento	Fase Anaeróbia	Fase Aeróbia	Esvaziamento	Sedimentação
15 min	12 h	11 h	15 min	30 min

Fonte: autoria própria.

O experimento teve a duração de 60 dias ininterruptos. Os reatores foram alimentados diariamente com efluente sintético produzido uma vez por semana no LSA e monitorado por meio de análises físico-químicas durante o período operacional.

4.4 Monitoramento dos reatores

Para a obtenção de resultados e elaboração de conclusões os parâmetros analisados foram os seguintes: temperatura, oxigênio dissolvido (OD), pH, cor (relativa ao corante), salinidade, alcalinidade, e demanda química de oxigênio (DQO). As análises foram feitas 3 vezes por semana. Todos esses parâmetros foram determinados de acordo com os métodos propostos pela 2ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* publicado pela *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)* e *Water Environment Federation (WEF)*.

Através da análise de dados, quando o sistema sofreu uma relativa estabilização foi realizado um perfil ao longo do tempo de reação dos reatores. Esse procedimento consiste em

executar uma série de análises das amostras colhidas ao longo das 23h do período de reação dos reatores. Essas alíquotas foram espaçadas a cada 2h durante a fase anaeróbia e variando entre 30 minutos ou 1 hora na fase aeróbia do tempo de reação para R2. As análises realizadas foram: DQO, cor (relativa ao corante DB22), OD e potencial de oxirredução.

Para análises que envolvem cor foi feita a varredura dos efluentes na faixa de absorção de luz 200 a 350 nm, realizada com amostras de R1 e R2 centrifugadas e com o intuito de qualificar a formação e degradação das aminas aromáticas. Segundo Pinheiro *et al.* (2004) esses compostos apresentam estruturação de absorção de luz na faixa de 288 a 300 nm.

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente pelo teste de variedade de parâmetro *t-student*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados obtidos ao longo do período operacional

A Tabela 3 apresenta os valores médios dos dados obtidos para os parâmetros analisados ao longo do experimento até a estabilização do sistema. Estão representados os valores médios dos dados obtidos.

Tabela 3- Resultados do monitoramento do efluente têxtil durante o período operacional.

Parâmetro	Afluente	R1	R2
pH	7,5-7,9	7,0-7,6	7,3-8,5
Salinidade	2,33±0,14	2,45±0,12	2,31±0,28
Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)	607±64	511±96	556±64
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	757±75	735±91	710±98
OD (mg O ₂ /L)	0	0	0,5±1,2
Potencial de oxirredução	-20±44	-310±36	-214±136

O pH se manteve na mesma faixa (7,0-8,0) no afluente e nos dois reatores, entretanto R2 apresenta valores sutilmente mais elevados do que R1. A salinidade permaneceu inalterada nos efluentes.

A alcalinidade é a capacidade de neutralizar ácidos devido à presença de bases, sais de ácidos inorgânicos fracos e de sais de ácidos orgânicos. A diferença entre a alcalinidade total e parcial está justamente ligada a que tipo de ânions serão utilizados para neutralizar o ácido. A alcalinidade parcial utiliza ânions de ácidos fracos (bicarbonato, fosfato, borato e silicato) enquanto a alcalinidade total está relacionada à remoção dos íons provenientes de todos os tipos de ácidos (SMWW,2005). Sendo assim, R1 e R2 mantiveram suas alcalinidades muito próximas, caracterizando comportamento semelhante quanto a esse parâmetro para os reatores.

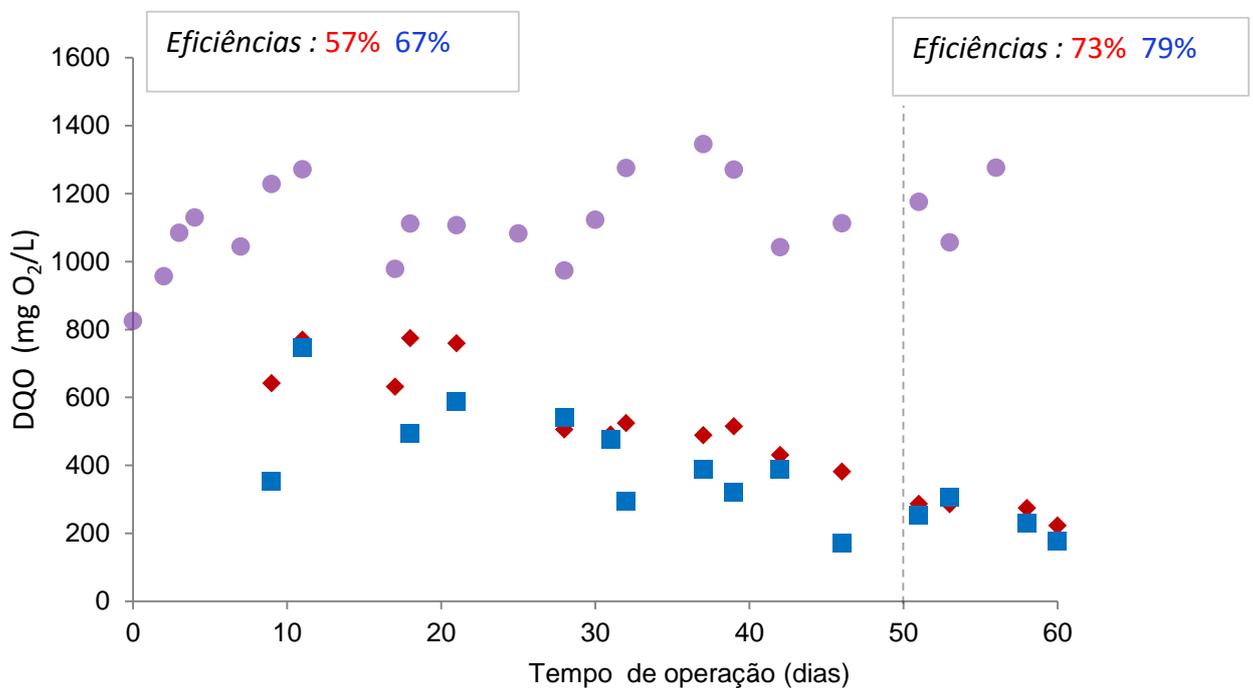
O oxigênio dissolvido no afluente e em R1 apresenta valores iguais a zero, o que confirma as características anaeróbias desse reator. Por outro lado, a presença significativa de oxigênio dissolvido em R2 caracteriza-o como microaerado.

O potencial de oxirredução de -310,15 mV em R1 indica a ocorrência de acidogênese e acetogênese (reações características dessa faixa energética) (VON SPERLING, 1996),

enquanto R2 tem potencial redox maior devido à introdução do oxigênio no meio, tornando-o mais oxidante.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para DQO, onde o valor afluente variou em torno de 1000 mg O₂/L, com DQO média efluente de 499 (±181) e 382 (±162) mg O₂/L, para R1 e R2, respectivamente.

Figura 8. Resultados para DQO ao longo do tempo.



(●)Afluente, (◆)Reator 1e (■)Reator 2.

Fonte: autoria própria.

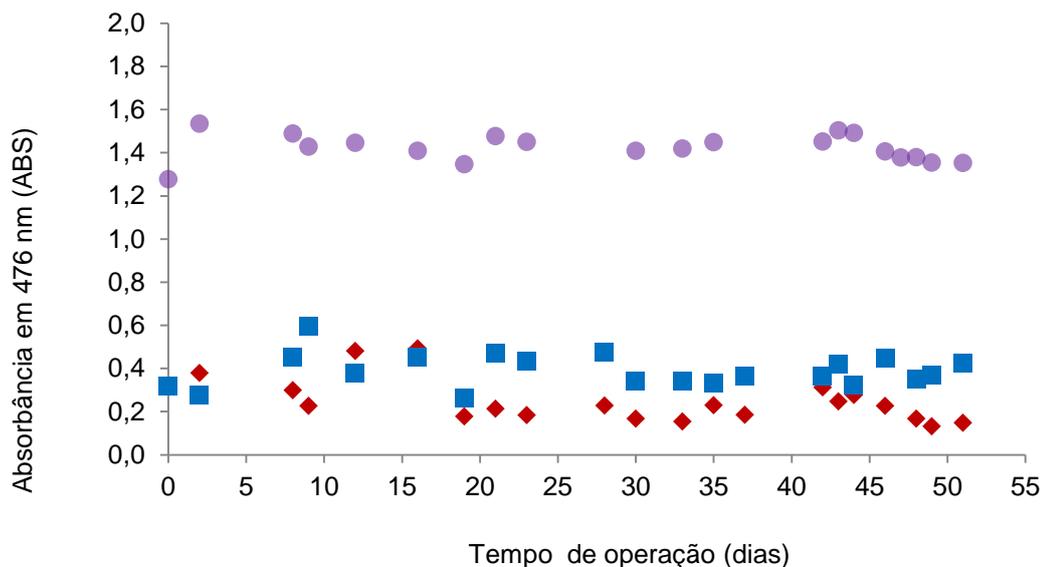
Em análise comparativa dos sistemas, considerando a remoção média de DQO, antes da estabilização do sistema, o melhor desempenho ocorreu no reator anaeróbico com microaeração (67%) enquanto R1 apresentou remoção média mais baixa (57%) ($p=0.0935$). Isso se deve ao fato de que processos oxidativos, com a presença de oxigênio, têm energia livre mais negativa quando comparada a mecanismos anaeróbios, ou seja, acontece de forma mais espontânea (Madigan.*et al*, 2008).

Entretanto, fica claro na Figura 8 que há uma adaptação microbiana em ambos os reatores do início ao final do período experimental, refletido pela redução contínua nos

valores de DQO no efluente de ambos os reatores. A partir 50º dia de operação se percebe que há uma estabilização dos reatores, com produção de DQO efluente sem diferença estatística entre os resultados obtidos para os reatores ($p=0,0908$), com eficiências médias de remoção de DQO iguais a 73% e 79%, respectivamente para R1 e R2. Desta forma, apesar de no início do processo o reator com microaeração ter apresentado melhor desempenho, após estabilização, os reatores tiveram desempenho similar para o parâmetro DQO.

A avaliação da remoção de corante foi feita com base na avaliação do comportamento da absorvância no comprimento de onda de 476nm, uma vez que não temos informações sobre o grau de pureza do corante que foi utilizado no experimento. Os resultados obtidos para absorvância em 476nm estão apresentados na Figura 9.

Figura 9. Absorvância em 476 nm ao longo do tempo.



(●)afluente, (◆)Reator 1e (■)Reator 2.

Fonte: autoria própria.

O primeiro aspecto a ser observado em relação a remoção do corante DB22 se refere a ausência de fase lag (adaptação) para ambos os reatores. Isso é provavelmente decorrente da origem do inóculo, que já estava adaptado à degradação de corantes, por ter sido proveniente de uma lavanderia. O afluente apresenta uma absorvância média igual a $1,3(\pm 0,3)$ em 476nm, enquanto R1 e R2 apresentaram em média $0,3 (\pm 0,1)$ e $0,4 (\pm 0,1)$, respectivamente. O test-T ($p=0,0001$) indicou que há diferença estatística entre o desempenho dos reatores, tendo o reator anaeróbio apresentado melhor desempenho (83%) quanto à remoção de cor. Esse dado

chama atenção, uma vez que se esperava que o reator com microaeração tivesse desempenho mais semelhante ao reator anaeróbico. A imagem apresentada na Figura 10, nos ajuda a entender tal comportamento.

Figura 10. Fotografia ilustrativa da aparência do afluente bruto (à esquerda), efluente do reator anaeróbico (centro) e efluente do reator microaerado (à direita).

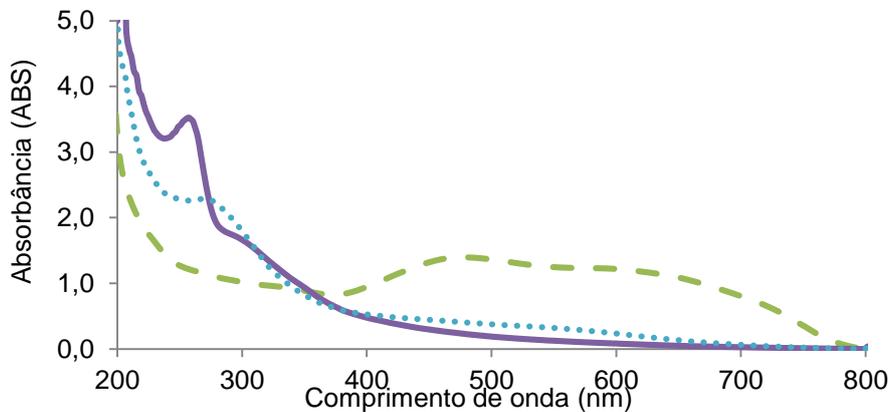


Fonte: autoria própria.

Na Figura 10 se observa que há, aparentemente, alteração de coloração no efluente do reator microaerado (próximo do vermelho). É provável que outro composto tenha sido formado a partir da auto-oxidação de aminas aromáticas que foram formadas na fase anaeróbia, e sofreram oxidação na fase microaerada. Esse comportamento ficou mais claro para nós após a realização do perfil, cujos resultados serão apresentados e discutidos mais adiante.

Os resultados apresentados na Figura 11 nos ajudam a entender um pouco mais o processo de remoção de cor. Nesta figura, se observa que aminas aromáticas, que absorvem luz na faixa de 200 a 300 nm, acumularam em maior quantidade no efluente de R1 (pico em 257nm). Por outro lado, em R2, há aparente degradação desses compostos, devido a presença de oxigênio, uma vez que o pico de aminas detectado em R1 (257nm) não aparece em R2.

Figura 11. Varredura para identificação de formação de aminas.



(---)Afluente, (—)Reator 1 e (.....)Reator 2.

Fonte: autoria própria.

Ainda é importante observar que há formação de novo pico no efluente de R2 (268nm), que pode ser decorrente da formação de outros compostos durante a fase microaerada. Desta forma, pode-se dizer que a fase de microaeração cumpre a função para a qual foi designada, que é de promover remoção de aminas aromáticas. A formação de aminas aromáticas em reatores anaeróbios com remoção em fases (ou reatores) aeróbias é bem reportada na literatura (PINHEIRO *et al.*, 2004; van der ZEE e VILLAVERDE, 2005).

A diminuição da absorvância durante a etapa microaerada (R2) evidencia uma provável mineralização do corante azo e dos subprodutos (aminas aromáticas). No entanto, algumas aminas aromáticas podem reagir com o oxigênio através de reações de radicais livres (auto-oxidação), resultando na formação de oligômeros e polímeros (Parris, 1980).

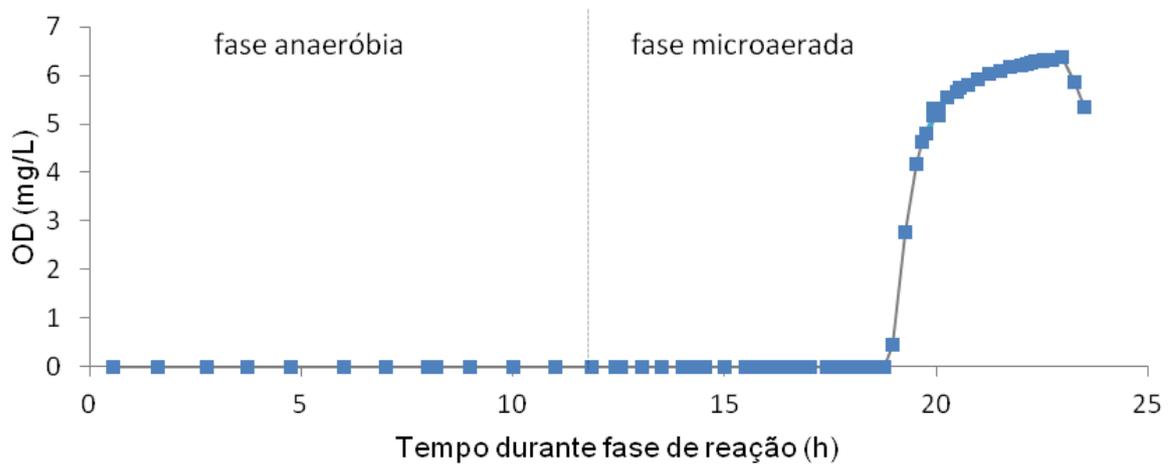
5.2 Resultados ao longo perfil (24h)

Por volta do 50º dia de experimento foi observada uma relativa estabilidade dos reatores de acordo com as observações dos dados (Figura 7). Foi, então, executado o perfil temporal ao longo de um ciclo (24h) completo da batelada, que foi realizado no 63º dia de operação.

Os resultados obtidos no perfil para o oxigênio dissolvido (OD) são apresentados na Figura 12, apenas para R2, que foi o que tinha uma fase do tempo de reação com

microaeração. A aeração em R2 é iniciada 12h após o início da fase de reação. Entretanto, no gráfico da Figura 12 não se observam valores significativos nesse instante.

Figura 12. Oxigênio dissolvido em R2 ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.

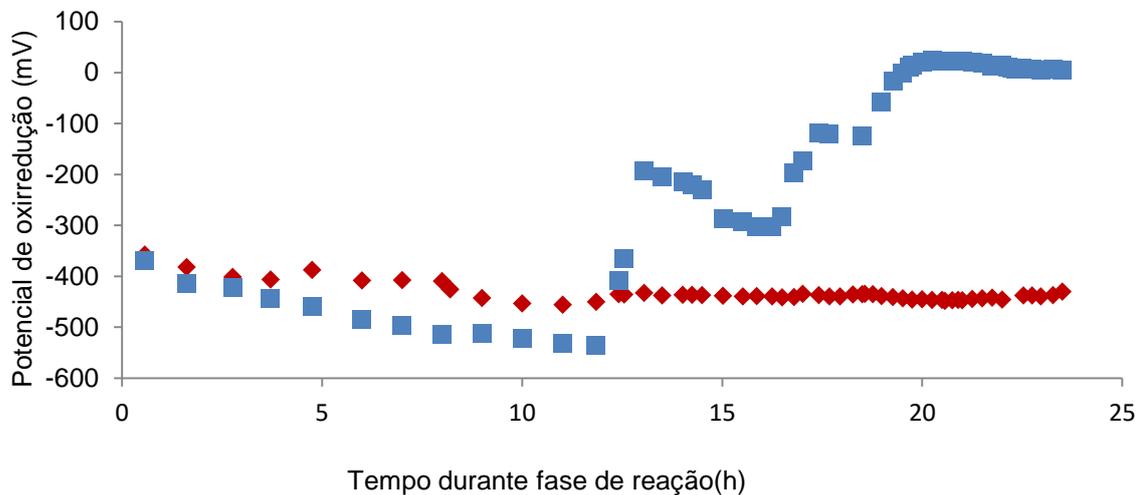


Fonte: autoria própria.

No início da aeração, todo o oxigênio fornecido é imediatamente consumido pelos microrganismos e somente após 20 horas de operação é que se detecta oxigênio dissolvido no meio. Conclui-se que, a partir desse instante, a comunidade não utiliza todo o oxigênio adicionado, ou seja, há acúmulo de OD no meio líquido. Esse acúmulo é acompanhado de estabilidade na degradação da matéria orgânica (Figura 14), cuja degradação parece cessar a partir das 20h. Vale ressaltar que o oxigênio fornecido se mantém na faixa considerada microaerada entretanto, com o acúmulo deste no meio são atingidas elevadas taxas de OD que não correspondem a microaeração.

Na Figura 13 observamos que o potencial de oxirredução (ORP) de R1 sofre pequenas variações em torno de -400 e -500 mV, enquanto o ORP de R2 apresenta valores maiores a partir exatamente do início da microaeração (12h após o início da fase de reação) chegando a valores próximo de 0 mV no final do ciclo de batelada.

Figura 13. Potencial de oxirredução ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.



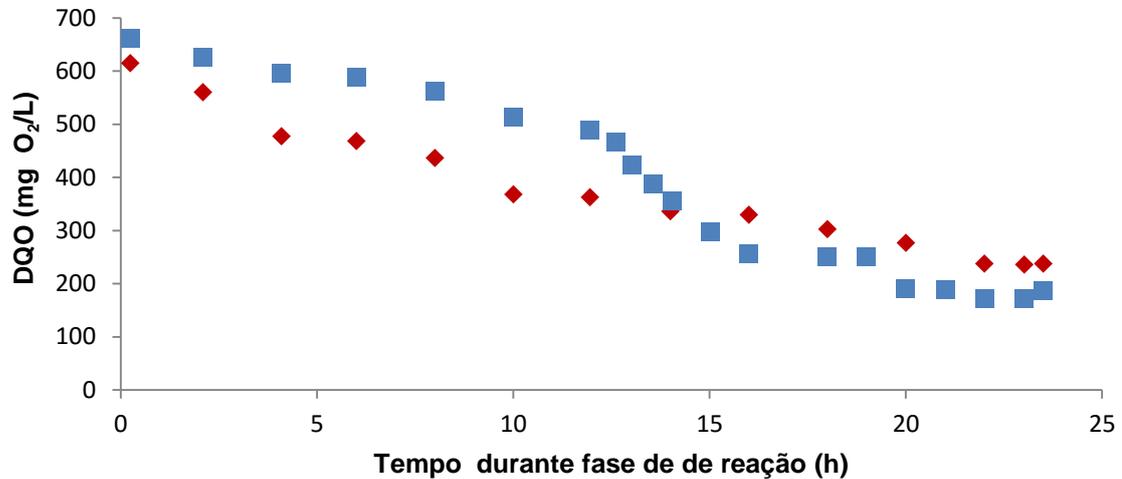
(♦)Reator 1e (■)Reator 2.

Fonte: autoria própria.

R1 apresentou valores característicos para sistemas anaeróbios. Nessa faixa, existe uma quantidade de elétrons suficiente para haver oxidações da matéria orgânica, ou seja, o meio encontra-se bastante reduzido e processos metanogênicos ocorrem nessa faixa de potencial (VON SPERLING, 1996). Já no reator anaeróbio com fase microaerada, a partir do instante que tem início a microaeração (12 h), os valores desses potenciais se elevam, ou seja, o meio que se encontra reduzido (em torno de -530 mV), tendo o oxigênio como aceptor de elétrons para degradação da matéria orgânica. Na fase em que o oxigênio fornecido está sendo consumido (entre 12 e 20h), os valores de ORP variaram entre -530 mV e 0 mV, acompanhando o consumo da matéria orgânica (Figura 14). Observa-se ainda que, o ORP se estabiliza em valores acima de zero (entre 0 – 100 mV), indicando o acúmulo de oxigênio no meio, também detectado nas medições de OD.

Em relação ao consumo de matéria orgânica (Figura 14), cuja fonte adicionada em ambos os reatores foi etanol, R1 e R2 apresentaram valores médios de DQO iguais a 375(±121) e 382(±171) mg O₂/L, respectivamente.

Figura 14. DQO ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.



(♦)Reator 1e (■)reator 2.

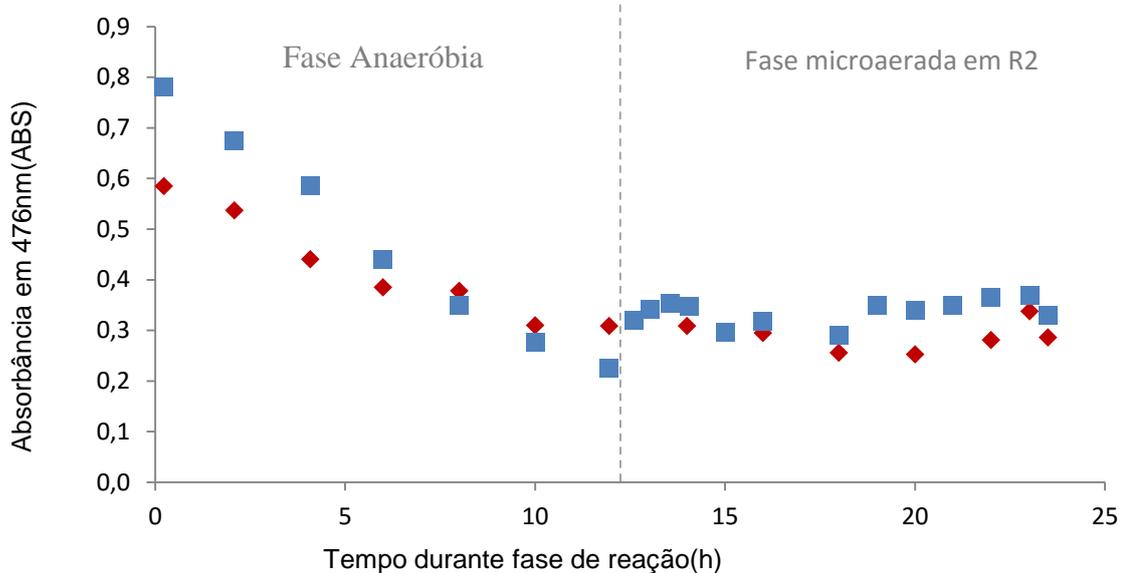
Fonte: autoria própria.

Em R1 ocorreu a degradação da matéria orgânica como esperado, representada pela diminuição gradual da DQO do sistema, com constante cinética de ordem zero (k_0) igual a $-14,90 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$. Em R2 a remoção de matéria orgânica também decaiu gradativamente durante a fase anaeróbia, com valor de constante cinética bastante semelhante à observada em R1 ($k_0 = -14,16 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$ entre 0-12h), indicando tendência de atuação semelhante entre as fases anaeróbias de R1 e R2. Entretanto, os valores obtidos ao final de 12h foram superiores a R1, podendo este fato ser um indicativo de que, de alguma forma, o oxigênio interferiu na atividade dos microrganismos anaeróbios presentes em R2. Além disso, a partir do momento em que se inicia a microaeração há uma mudança no comportamento do consumo da DQO, com aumento de 55% na constante cinética de ordem zero, que passou para $-31,52 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$ entre 12-20h. Isso é, provavelmente, decorrente da degradação da matéria orgânica com ação mais significativa da comunidade aeróbia. Na fase final de degradação em R2 (entre 20 – 24h), o comportamento cinético corresponde a observada estabilização no valor de DQO no efluente, com k_0 igual a $-1,35 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$ (entre 20-24h), ou seja 4,3% do valor detectado no início da fase aeróbia.

A redução de cor dos sistemas observada a partir da redução na absorbância da amostra no comprimento de onda de detecção do corante DB 22, Figura 15, nos mostra uma maior redução da cor para R1, que decaiu gradativamente ao longo do tempo ($k_0 = -0,01 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$). Já em R2, se observa dois comportamentos para diminuição da cor, um enquanto o

sistema encontra-se anaeróbio ($k_0 = -0,05 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$), e outro a partir do acionamento da microaeração ($k_0 = -0,002 \text{ mg O}_2/\text{L.h}$). O comportamento apresentado chama a atenção para um leve aumento da absorbância do sistema na fase microaerada.

Figura 15. Absorbância em 476 nm ao longo da fase de reação durante 1 ciclo de batelada.



(♦)Reator 1e (■)reator 2.

Fonte: autoria própria.

O aumento na absorbância do reator 2 após a microaeração pode ser explicada pela formação de compostos a partir da auto-oxidação das aminas aromáticas, que foram formadas na fase anaeróbia. Esses compostos não foram identificados ainda, mas sabe-se que a reoxidação das aminas não deve levar à formação do corante tetra azo inicial, pois a quantidade de energia requerida para formação das quatro ligações azo não deve estar disponível nas células. Esse processo de auto-oxidação de aminas aromáticas é reportado na literatura (Parris,1980).

O comportamento das aminas aromáticas em R1 é bastante semelhante ao observado no monitoramento regular do reator. No entanto, o perfil revelou que a formação de amina tem início às 6h e o pico máximo de formação de aminas ocorreu 12h, após o início da fase de reação, e se manteve até o final do ciclo (dados não mostrados).Na sequência a seguir (Figuras de 16 a 20) é apresentado o comportamento do espectro de varredura para diferentes tempos do ciclo, onde se observa pico de formação de aminas a partir de 6h, com absorbância máxima em 12h. A partir do início do fornecimento de oxigênio há redução nos valores de absorbância em 262 nm, com valores de 1,4; 2,6; 3,2; 1,9 e 1,8, para os tempos iguais a 0h, 6h, 12h,18h, 24h, respectivamente.

Figura 16. Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no $t = 0\text{h}$ de reação.

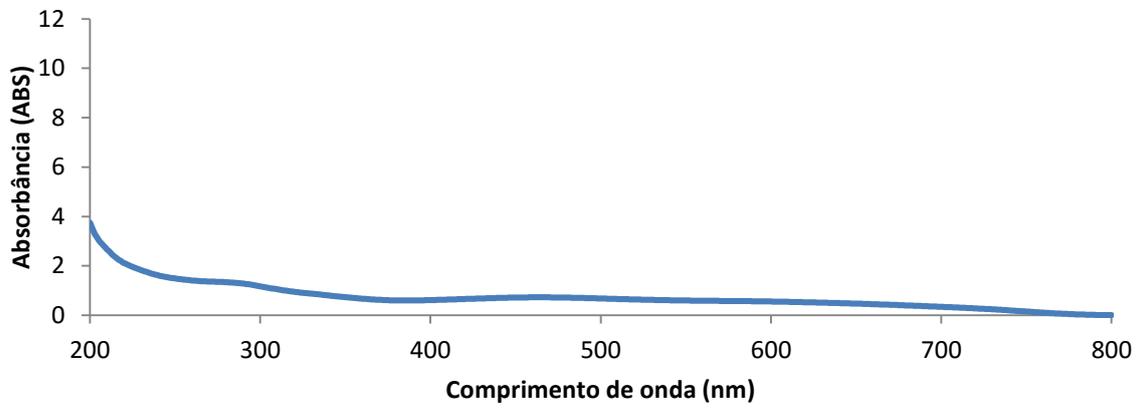


Figura 17. Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no $t = 6\text{h}$ de reação.

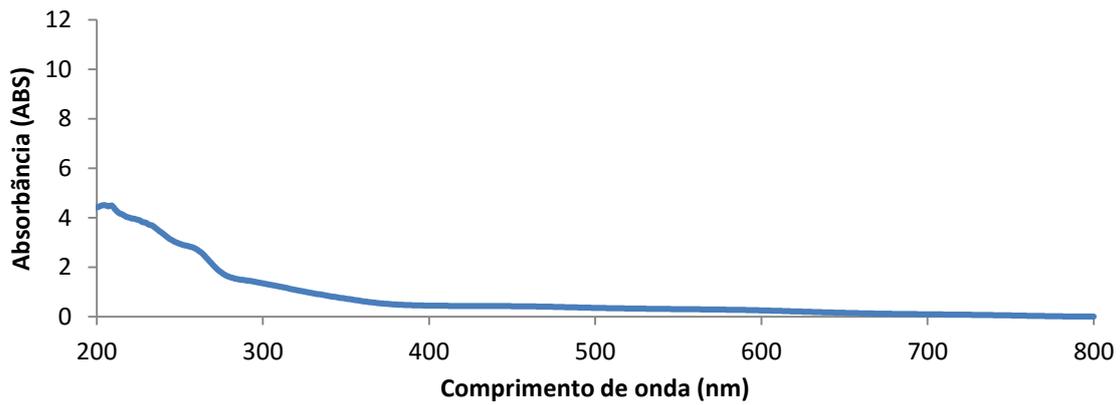


Figura 18. Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no $t = 12\text{h}$ de reação.

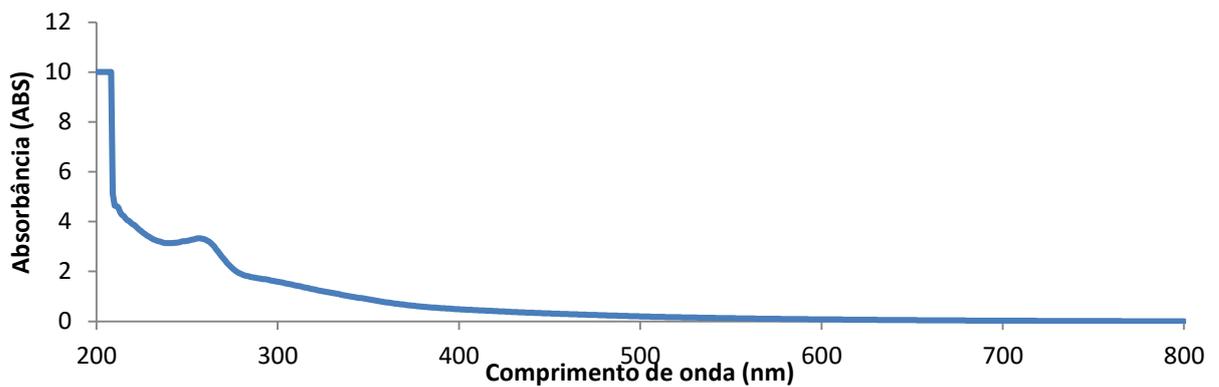


Figura 19. Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 18h de reação.

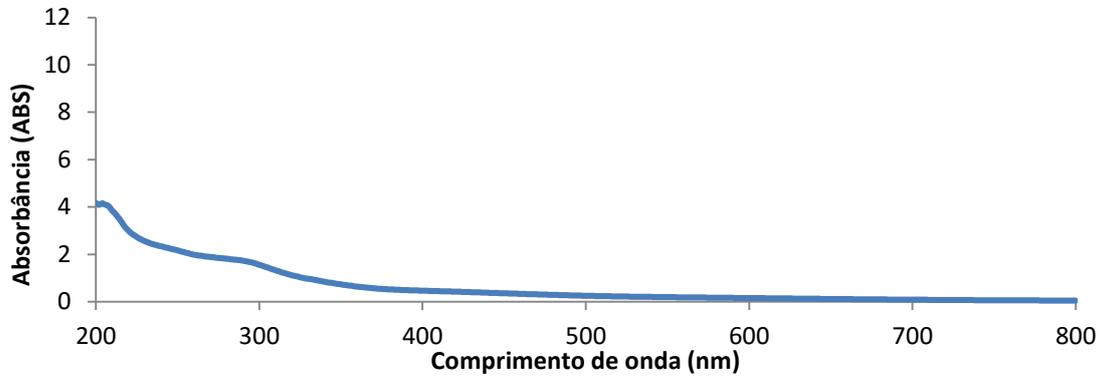
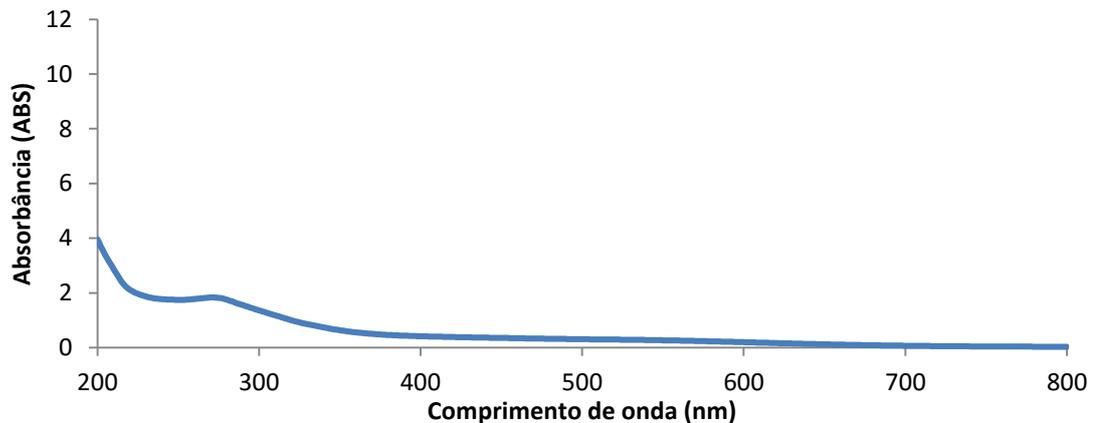


Figura 20. Varredura para identificação de formação de aminas em R2 no t = 24h de reação.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 19 observa-se que houve degradação das aminas, pois o pico na faixa de 200-300 nm encontra-se menor quando comparado a Figura 18. Entretanto, na Figura 20 se observa a formação de um novo pico na faixa entre 200-300 nm no final da operação, com um suave aumento no valor da absorvância. Esse novo pico pode ser decorrente da formação de outras aminas aromáticas, devido a auto-oxidação decorrente da oxigenação como mencionado anteriormente, bem como de outros compostos que absorvem luz nesse comprimento de onda.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os reatores mostram que a eficiência de remoção de DQO e cor para o reator em batelada com 24h de ciclo anaeróbio foram respectivamente 73% e 83%, com acúmulo de amins aromáticas no meio. O reator que foi submetido a ciclo com fases anaeróbia e aeróbia apresentou remoções correspondentes 79% e 73%, para DQO e cor, respectivamente, com formação e degradação de amins aromáticas.

Os resultados obtidos durante o experimento revelam que a microaeração influencia no comportamento global do reator. Dessa forma, a microaeração é imprescindível para promover a degradação de amins aromáticas, compostos tóxicos formados a partir da degradação anaeróbia do corante. As pequenas quantidades de oxigênio utilizadas no presente estudo foram suficientes para promover a degradação de amins aromáticas, indicando que o sistema pode ser operado com baixo consumo energético, quando comparado a aerações convencionais.

Essa microaeração promoveu a formação de outros compostos que absorvem luz no mesmo comprimento de onda do corante DB22 e conferiram cor avermelhada ao efluente do reator com fase aerada.

Os resultados obtidos neste trabalho ressaltam a importância de conjugar sempre um sistema anaeróbio-aeróbio para garantir que uma maior variedade de compostos tóxicos seja degradado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. 4º Modavil leva informações sobre negócios da moda de Caruaru. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acessado em 04 de novembro de 2015.

AMARAL, F. M. ; KATO, M. T. ; FLORÊNCIO, L. ; Gavazza, S. . Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Bioresource Technology*.v. 163, p. 364-369, 2014.

APHA - American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21sted. Washington DC, USA: American Water Works Association/ Water Environment Federation, 2005.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 12 fev. 1998. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm>. Acesso em: 22 jan. 2016.

CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. v.10,p.125–137, 2011.

CHANG, J. S., LIN, Y. C. Fed-Batch Bioreactor Strategies for Microbial Decolorization of Azo Dye using a *Pseudomonas luteola* Strain, *Biotechnol Progress*.v. 16, p. 979, 2000.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte: Politécnica, p.379, 2007.

ÇINAR, O.; DEMİRÖZ, K. Biodegradation of Azo Dyes in Anaerobic–Aerobic Sequencing Batch Reactors. In: ERKURT, H. A. (Ed.). Biodegradation of Azo Dyes. The Handbook of Environmental Chemistry, Nicosia, North Cyprus: Springer, Cap. 3. p. 59-72, 2010.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 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. Publicado no D.O.U. n° 053, de 18/03/2005, p. 58–63.

_____ - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de março de 2005. Publicado no D.O.U. n° 92, de 16/05/2011, p. 89.

DA SILVA, M. E. R., FIRMINO, P. I. M., SOUSA, M. R., dos Santos, A.B. Sequential Anaerobic/Aerobic Treatment of Dye-Containing Wastewaters: Colour and COD Removals, and Ecotoxicity Tests. *Appl Biochemistry and Biotechnology*, v. 166, p. 1057-1069, 2012.

DOS SANTOS A. B.; TRAVERSE J.; CERVANTES F. J.; VAN LIER J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*. v.89,p. 42–52, 2005.

FERRAZ; A. D. N.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. *Water Science and Technology*, v.64, n.8, p.1581-1589, 2011.

FORGAS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes wastewaters: a review. *Environment International* v.30, p.953–971, 2004.

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

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial. *Têxtil e Confecção Diagnóstico*. p.7, 2002.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Research*, v.30, p. 587–592, 1996.

MADIGAN, M.T, MARTINKO, J.M.,. Brock biology of microorganisms. 11 ed.,2008.

O'NEILL, C. et al. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Oxford*, v.74, n.11, p.1009-1018, 1999.

PANDEY A.; SINGH P.; IYENGAR L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, p. 73–84, 2007.

PARRIS GE Environmental and metabolic transformation of primary aromatic amines and related compounds. *Residue Review*, v.76: p. 1-30,1980.

PINHEIRO H. M.; TOURAUD E.; THOMAS O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, v.61, p. 121–139, 2004.

SANTOS, E.O. Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, p.108, 2006.

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

SAVIN, II; BUTNARU, R. Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environmental Engineering Management*, v.7, p. 859–864, 2008.

SOLÍS M.; SOLÍS A.; PÉREZ H. I.; MANJARREZ N.; FLORES M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, v. 47, p. 1723-1748, 2012.

-
- SPONZA, D.T.; ISIK, M. Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials*, v.114, p. 29-39, 2004.
- STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.56, p.69-80, 2001.
- TRINDADE, B.; KATO, M.T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Effect of starch and ethanol as electron donors, and sulfate on the reductive decolourization of azo dye Direct Black 22. 13th World Congress on Anaerobic Digestion. Santiago de Compostela. Spain, 2013.
- VAN DER ZEE, F. Anaerobic azo dye reduction. *Environmental Technology*. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.
- VAN DER ZEE, F. P., VILLAVERDE, S. Combined Anaerobic-Aerobic Treatment of Azo Dyes a Short Review of Bioreactor Studies. *Water Research*, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento dos esgotos. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento dos esgotos. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.
- WIESMANN, U; DOMBROWSKI, E. M.; CHOI, I.S. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p.355, 2007.
- YUSUFF, R. O.; SONIBARE, J. A. Characterization of textile industries' effluents in Kaduna Nigeria and pollution implications. *Global Nest*, v.6, p. 212–221, 2004.
- ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, São Paulo, v.29, n.174, p.61-64, ago, 2001.