

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS – CTG  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS  
HÍDRICOS

**REMOÇÃO DE CORANTES AZO EM SISTEMA DE REATOR  
ANAERÓBIO/AERÓBIO E EM REATOR UASB MICRO-AERADO**

Fernanda Magalhães Amaral

Recife,

2015

Fernanda Magalhães Amaral

**REMOÇÃO DE CORANTES AZO EM SISTEMA DE REATOR  
ANAERÓBIO/AERÓBIO E EM REATOR UASB MICRO-AERADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Civil.

ORIENTADORA: Prof. Dra. Sávia Gavazza

Recife,  
2015

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A485r      Amaral, Fernanda Magalhães.

Remoção de corantes AZO em sistema de reator anaeróbio/aeróbio e em reator UASB micro-aerado / Fernanda Magalhães Amaral. - Recife: O Autor, 2015.

101 folhas, il.

Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Oceanografia, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. Combinação de processos anaeróbio e aeróbio. 4. Corante AZO. 5. Aminas aromáticas. I. Gavazza, Sália (Orientadora). II. Título.

624 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-257

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de tese de Doutorado

**REMOÇÃO DE CORANTES AZO EM SISTEMA DE REATOR  
ANAERÓBIO/AERÓBIO E EM REATOR UASB MICRO-AERADO**

Defendida por  
Fernanda Magalhães Amaral  
Considera a candidata APROVADA

Recife, 21 de Agosto de 2015

Banca Examinadora:

-----  
Prof. Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa

-----  
Prof. Dr. Eugenio Foresti – EESC-USP

-----  
Prof. Dra. Márcia Helena Damianovic – EESC-USP

-----  
Prof. Dra. Lourdinha Florencio – DEC-UFPE

-----  
Prof. Dra. Simone Machado Santos – NT-UFPE

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”. (George Bernard Shaw)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as bênçãos, concedidas em minha vida.

À minha família, principalmente, meus pais (Fernando e Antoniêta), meus irmãos (Thiago e Guilherme), meu avô Guilherme e minha avó Otília.

Ao meu namorado Val, por toda paciência, zelo e dedicação. Por todos os dias que me levou em Caruaru ou foi me buscar, pela ajuda com os reatores nos feriados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFPE pela oportunidade de realização desta etapa de formação.

À minha orientadora, Professora Sávia Gavazza. Pela confiança, orientação e paciência em todas as etapas de meu trabalho, principalmente pelas discussões científicas durante as viagens à Caruaru. E pela árdua tarefa de corrigir meus escritos!

A professora Simone pelas caronas e conselhos.

As Professoras, Maria de Lourdes Florêncio, Érika Marinho e Kenia Barros pela contribuição a este trabalho.

Aos companheiros:

Fabi, por ter sido meus braços e minhas pernas todo o tempo, por ter revezado a alimentação dos reatores no ano novo comigo, pela ajuda na físico-química; pela amizade construída durante estes quatro anos. Amiga, certamente eu não teria conseguido sem sua ajuda!

Andréia, por ter sido minha parceira e de Fabi com os reatores da lavanderia, além de nossa motorista oficial e ter se tornado uma grande amiga!

Luis (técnico do LEA) pela amizade e por toda ajuda principalmente na manutenção dos reatores da lavanderia.

Marcelo e Carlos do Piauí pela ajuda na instalação hidráulica da estação piloto.

Ao amigo, Alemão mais gente boa do mundo, Tito (Thorsten) pela ajuda na biomol.

A toda família LEA, pela amizade e presteza durante minha estadia no LEA: Manu, Bagera, o Anão, Jadinho, Gleydinho, Natanna, Denise, Ramona, Raquel, Joeliton, Sandra, Alana, Tais, Martina, Devson, Alex, Luiza. Meu muito obrigado por tudo!!!!!!

Alê, obrigada pelas conversas compartilhadas no café da manhã, sentirei muita falta!

Aos técnicos do LQ Caruaru: Claudete, Amanda, Agilson e Henrique.

À Pós-Graduação – Andrea Negromonte, Claudiane, Mitsue, Sandra, Denise, Poli e Luiz.

Aos alunos do LSA que todas as vezes que precisei, foram solícitos comigo.

Laboratório de Saneamento Ambiental (Recife) – Ao técnico Ronaldo Melo, Danúbia e Tamilys, por todo o apoio.

Ao CENAUREMN, na pessoa do prof. Edilberto pelas análises de DRX, infravermelho e massa.

À Bioproj, na pessoa de Moacir Brito, que gentilmente doou os biobobes utilizados na pesquisa.

À Lavanderia Nova Geração – Aos funcionários, e principalmente ao Sr. Silvano, pelo apoio.

## Resumo

Este trabalho foi conduzido em dois experimentos: no primeiro se operou um sistema de tratamento em escala piloto formado por um reator anaeróbio tipo UASB seguido por biofiltro aerado submerso (BAS); no segundo experimento, dois reatores tipo UASB em escala de laboratório foram operados, sendo R1 um reator UASB convencional e R2 um reator UASB com micro-aeração. Os reatores do primeiro experimento foram instalados em uma lavanderia de jeans, alimentados com efluente têxtil real e operados por 373 dias efetivos em duas fases experimentais: F-I e F-II, com tempos de detenção hidráulica para os reatores UASB-BAS iguais a 16h-12h, e 4d-3d, respectivamente. O melhor desempenho do sistema (UASB+BAS) foi obtido em F-II, com eficiência média de remoção de DQO e cor iguais 70% e 67%, respectivamente. Aminas aromáticas, subprodutos geralmente tóxicos da degradação dos azo corantes, foram detectadas em condições anaeróbias, tendo sido removidas na etapa aeróbia em ambas as fases. No segundo experimento os reatores R1 e R2 foram alimentados com efluente sintético e operados por 290 dias efetivos em três fases operacionais: F-I, alimentação com efluente com salinidade de 1,9‰; F-II, aumento do nível de salinidade de 1,9 para 3,2‰ e F-III, com salinidade mantida em 3,2‰, na presença de sulfato ( $400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ), adicionado ao efluente sintético. Os resultados do segundo experimento indicaram comportamento semelhante com relação à remoção de cor e DQO em ambos os reatores em todas as fases. A adição de sulfato não alterou a remoção de cor. Portanto o sulfato não concorreu com o corante azo pelos aceptores de elétrons. Em R2 observou-se sensibilidade da comunidade microbiana ao aumento da salinidade de 1,9‰ para 3,2‰. As aminas aromáticas acumularam em R1, e foram removidas em R2. Este resultado indicou a possibilidade de tratamento de efluente têxtil sintético em um único reator. Análise de biologia molecular, por DGGE, das amostras dos reatores R1 e R2 indicou que a diversidade microbiana em R1 era diferente da encontrada em R2 e que a micro-aeração realizada não inibiu o desenvolvimento de micro-organismos metanogênicos.

Palavras chave: Efluente têxtil. Combinação de processos anaeróbio e aeróbio. Corante azo. Sulfato. Aminas aromáticas e toxicidade.

## Abstract

The study was conducted in two experiments: the first operated a treatment system on a pilot scale consists of a UASB type anaerobic reactor followed by submerged aerated biofilter (SAB); In the second experiment, two UASB type reactors at laboratory scale were operated, with a conventional UASB reactor R1 and R2 reactor with micro-aeration. The first experiment reactors were installed in a jeans laundry, fed real textile effluent and operated for 373 days effective in two experimental phases: P-I and P-II, with hydraulic retention times for UASB equal to 16h- 12h and the SAB 4d-3d, respectively. The best system performance (UASB and SAB) was obtained in IP-I with an average COD removal efficiency and color equal to 70% and 67%, respectively. Aromatic amines, generally toxic by products of degradation of azo dyes were detected in anaerobic conditions has been removed in the aerobic step in both phases. In the second experiment, the reactors R1 and R2 were fed synthetic effluent effective and operated by 290 days in three operational stages: P-I, feeding effluent salinity from 1.9 ‰; P-II, increased salinity from 1.9 ‰ to 3.2 and P-III with saline maintained at 3.2 ‰ sulfate was added ( $400 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) to the synthetic effluent. The results of the second experiment showed similar behavior with respect to the removal of color and COD in both reactors in all stages. The adding sulphate didn't change color removal. Therefore sulphate not competed with the azo dye by electron acceptors, in R2 observed sensitivity of the microbial community to increased salinity 1.9‰ to 3.2‰. Aromatic amines accumulated in R1 and R2 were removed at. This result indicated the possibility of treatment of synthetic textile effluent in a single reactor. Analysis of molecular biology, for DGGE of samples from reactors R1 and R2 indicated that microbial diversity in R1 was different from that found in R2 and the micro-aeration performed not inhibited growth of methanogenic microorganisms.

Keywords: Textile wastewater. Anaerobic and aerobic process combination.

Azo dye. Sulfate. Aromatic amines and toxicity.

## Lista de Figuras

Figura 1. Peças antes e depois de processos de beneficiamento: (a) peça em algodão branco foi tingida de vermelho e (b) macaquinho em “jeans” cru foi descolorido e tingido em amarelo. ....	22
Figura 2. (a) e (b). Recepção de peças em lavanderia. ....	22
Figura 3. Local de realização dos pré-testes: (a) vista geral da sala e (b) fotografia das lavadoras.....	23
Figura 4. Vista geral do salão de beneficiamento de jeans realizado em uma indústria têxtil em Caruaru: (a) máquinas usadas nos processos de beneficiamento e (b) peças em processo de beneficiamento. ....	23
Figura 5(a) e (b). Local de armazenamento de produtos químicos usados no processo de tingimento em uma lavanderia de “jeans”. ....	24
Figura 6. Peças prontas no setor de expedição ....	25
Figura 7. Degradação anaeróbia na presença de sulfato. ....	31
Figura 8. Redução de corante azo e geração de aminas aromáticas. ....	33
Figura 9. Esquema ilustrativo dos reatores operados na lavanderia de estudo. ....	41
Figura 10. Fotografia do tanque de equalização da lavanderia de estudo. ....	41
Figura 11. Fotografia ilustrativa da tubulação perfurada para promover aeração radial no BAS. ....	42
Figura 12. Esquema ilustrativo dos reatores operados em escala de bancada, com indicação dos pontos de coleta de amostras (P1, P2 e P3). 1- Alimentação; 2- Saída do efluente tratado; 3- Bomba de aquário; 4- Aerador. ....	45
Figura 13. Fotografia da geladeira e banho maria para armazenamento e aquecimento do efluente têxtil sintético. ....	46
Figura 14. Estrutura molecular do corante azo C.I. Direct Black 2. ....	47
Figura 15. Fotografia ilustrativa do processo de solubilização do amido. ....	48
Figura 16. Temperatura e número de ciclos para <i>Bacteria</i> . ....	54
Figura 17. Temperatura número de ciclos para <i>Archaea</i> . ....	54
Figura 18. DQO ao longo do período operacional.: ( ) afluentet, ( ) efluente doUASB, e ( ) efluente do sistema. ....	63

Figura 19. Espectro de absorção de luz na faixa UV-Vis para as amostras representativas das fases FI (a) e FII (b), para o afluente do reator UASB (—), efluente do UASB (--) e efluente do BAS (—). .....	67
Figura 20. Resultados obtidos para eficiência de remoção de DQO ao longo do período operacional nos reatores R1(●) e R2 (●).....	70
Figura 21. Variação na eficiência de remoção de cor nos reatores R1(●) e R2 (●). ....	72
Figura 22. Espectro de infravermelho das amostras de precipitado provenientes dos reatores: (a) R1 e (b) R2. ....	75
Figura 23. Variação do PR ao longo do período experimental R1(●) e R2 (●). ....	76
Figura 24. Resultados de varredura na faixa de absorção espectrofométrica UV-VIS em amostra representativa de FI, FII e FIII, com amostras do (—) afluente, (—) efluente de R1, (—) a 14 cm do fundo de R2 e (—) efluente de R2. ....	77
Figura 25. Variação do ORP e OD nos reatores R1 e R2 final de FII. ....	78
Figura 26. Material coletado para análise de biologia molecular. (a) Lodo inóculo, (b) grânulos na fase 3, (c) biomassa suspensa na fase 3 em R2, (d) Precipitado no funil em R1.....	80
Figura 27. DGGE para as bactérias, 1. inóculo; 2. R1 (FI-biomassa ligada ao funil); 3. R2 (FI-biomassa ligada ao funil); 4. R1 (FII - lodo); 5. R1 (FII-biomassa ligada ao funil); 6. R2 (FII - lodo); 7. R2 (FII-biomassa ligada ao funil); 8. R2 (FII - biomassa anexada ao aerador). ....	81
Figura 28. DGGE para as Archaea. 1. inóculo; 2. R1 (FI-biomassa ligada ao funil); 3. R2 (FI-biomassa ligada ao funil); 4. R1 (FII - lodo); 5. R1 (FII-biomassa ligada ao funil); 6. R2 (FII - lodo); 7. R2 (FII-biomassa ligada ao funil); 8. R2 ( FII - biomassa anexada ao aerador). ....	82

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Reações de redução do sulfato. ....	30
Tabela 2. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento.....	44
Tabela 3. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento.....	49
Tabela 4. Compostos usados para o mix da PCR.....	53
Tabela 5. <i>Primers</i> utilizados. ....	53
Tabela 6. Procedimento de preparação do gel gradiente desnaturante. ....	55
Tabela 7. Resultados dos parâmetros de caracterização do efluente têxtil gerado na lavanderia em estudo.....	59
Tabela 8. Corantes consumidos durante o período experimental.....	60
Tabela 9. Produtos químicos e quantidades utilizadas durante o período experimental de 22 meses.....	61
Tabela 10. Valores médios dos parâmetros físico-químicos.....	62
Tabela 11. Concentrações dos ácidos graxos voláteis.....	66
Tabela 12. Concentração de sulfato e sulfeto com respectivas eficiências de remoção.....	73
Tabela 13. Análise estatística descritiva das variáveis.....	74
Tabela 14. Resultados obtidos para o fator de diluição do afluente e efluentes de R1 e R2, em FII e FIII.....	79

## Lista de Siglas

APL	Arranjo Produtivo Local
APLCP	Arranjo Produtivo Local de Confeções de Pernambuco
UASB	<i>Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo</i>
BAS	Biofiltro Aerado Submerso
R1	Reator tipo UASB
R2	Reator micro-aerofílico
TDH	Tempo de detenção hidráulica
pH	Potencial Hidrogeniônico
CE	Condutividade elétrica
PR	Potencial de óxido redução
OD	Oxigênio dissolvido
COV	Carga orgânica volumétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
AGV	Ácidos graxos voláteis
BRS	Bactéria redutora de sulfato
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato
S <sup>0</sup>	Enxofre elementar
O <sub>2</sub>	Oxigênio
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NaCl	Cloreto de sódio
AGV	Ácidos graxos voláteis
DRX	Difração de raio X
PCR	Reação em cadeia da polimerase
DGGE	Eletroforese em gel de gradiente desnaturante

## Sumário

Introdução.....	15
Capítulo 1 .....	17
Objetivos .....	17
1. Objetivo Geral .....	18
1.1Objetivos Específicos .....	18
Capítulo 2 .....	19
Revisão Bibliográfica .....	19
2.1 A Indústria Têxtil .....	20
2.2 A Indústria Têxtil em Pernambuco .....	20
2.3 A Atividade têxtil e suas etapas de beneficiamento .....	21
2.4 Corantes utilizados na indústria têxtil .....	25
2.5 Efluente Têxtil .....	27
2.6 Salinidade.....	28
2.7 Sulfato .....	29
2.8 Aminas Aromáticas .....	33
2.9 Ecologia Microbiana .....	35
Capítulo 3 .....	39
Materiais e Métodos .....	39
3. Metodologia experimental .....	40
3.1 Experimento 1 - Sistema em escala piloto .....	40
3.1.1 Reatores.....	40
3.1.2 Inóculo.....	43

3.1.3	Caracterização do efluente da lavanderia em estudo .....	43
3.1.5	Monitoramento dos reatores .....	43
3.1.6	Avaliação das aminas aromáticas .....	44
3.2	Experimento 2 - Sistema em escala de bancada .....	44
3.2.1	Lodo inóculo .....	45
3.2.2	Reatores .....	45
3.2.3	Efluente sintético .....	47
3.2.4	Monitoramento dos reatores .....	48
3.2.5	Avaliação de aminas aromáticas .....	49
3.2.6	Ensaio de toxicidade .....	49
3.2.6	Análise do precipitado .....	50
3.2.7	Análise da diversidade microbiana .....	50
3.2.8	Concentração de DNA .....	52
3.2.9	Reação em cadeia da polimerase (PCR) .....	52
Capítulo 4	.....	57
Resultados e Discussões	.....	57
4.1	Experimento 1 - Sistema em escala piloto .....	58
4.1.1.	Produtos químicos usados na lavanderia .....	59
4.1.2.	Resultados dos parâmetros físico-químicos .....	61
4.1.3	Remoção de DQO, cor, sulfato e AGV pelos reatores sequencias UASB-BAS .....	62
4.1.3	Aminas Aromáticas .....	67
4.2	Experimento 2 - Sistema em escala de bancada .....	68
4.2.1	Remoção de DQO pelos reatores de bancada .....	68
4.2.2	Remoção de cor pelos reatores de bancada .....	70

4.2.3 Redução de sulfato .....	72
4.2.3 Potencial de oxirredução (PR) .....	75
4.2.4 Aminas aromáticas .....	76
4.2.5 Toxicidade.....	78
4.2.7 Ecologia Microbiana .....	79
Capítulo 5 .....	83
Conclusões .....	83
5. Conclusões .....	84
Referências .....	85
Anexo 1.....	99

## Introdução

Os segmentos industriais no Brasil são normalmente organizados como Arranjos Produtivos Locais (APL). Um importante APL do setor têxtil é o segmento de confecção. No estado de Pernambuco, aproximadamente 12 mil empresas estão instaladas no Arranjo Produtivo Local de Confecções de Pernambuco (APLCP), e são responsáveis pela produção de 700 milhões de peças de roupas em "*jeans*", por ano (ABIT, 2014).

Durante todas as etapas de produção e beneficiamento do setor têxtil são gerados resíduos inerentes ao processo industrial. Estes são, em sua maioria, efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas, que, sem o devido controle e mitigação, possuem potencial de geração de impactos ambientais (FIEMG, 2014).

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, dentre os diversos segmentos industriais. Segundo Leão *et al.* (2011), o consumo de água para produção de um quilo de tecido é estimado em 150 litros, sendo 88% deste volume descartado como efluente líquido e 12% perdido por evaporação. Desta forma, os efluentes oriundos da indústria têxtil merecem atenção adequada. A natureza dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil depende da tecnologia e dos processos industriais empregados, além do tipo de fibra e dos produtos químicos utilizados. Normalmente, cada processo de beneficiamento usa uma variedade de produtos químicos, principalmente corantes do tipo azo, cujo consumo varia durante o dia e meses do ano.

As indústrias têxteis do APLCP geralmente processam as roupas confeccionadas em "*jeans*" através dos estágios de desengomagem, processamento, tingimento, amaciamento e expedição. O amido é liberado durante a desengomagem, enquanto a fase de processamento pode liberar compostos, como metabissulfito de sódio, ácido oxálico, corantes tipo azo, cloreto de sódio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. O cloreto de sódio é geralmente utilizado para melhorar a fixação do corante ao tecido durante a fase de coloração, tendo como consequência o aumento da salinidade do efluente industrial. Deste modo, os compostos encontrados

em maior concentração no efluente têxtil são os corantes azóicos, amido, sulfato e muitos sais.

Os corantes sintéticos são amplamente aplicados em indústrias têxteis e são conhecidos pela estabilidade química e resistência à luz e à degradação aeróbia (PANDEY *et al.*, 2007). Os corantes sintéticos tipo azo são caracterizados pela presença de um grupo funcional contendo uma ligação dupla entre os átomos de nitrogênio (-N=N-). Essa ligação é quebrada em ambiente anaeróbio, em que o corante azo é acceptor de elétrons. Dependendo da estrutura do corante azo, ocorre à liberação de amins aromáticas durante a degradação anaeróbia, que variam de anilinas simples até benzidinas. As anilinas são consideradas tóxicas para a vida aquática e possivelmente cancerígenas, enquanto as benzidinas são conhecidas como tóxicas e carcinogênicas para os seres humanos (PINHEIRO *et al.*, 2004). As amins aromáticas são, então, bem removidas em ambiente aeróbio, quando se tornam doadores de elétrons durante a respiração aeróbia. Assim, para se atingir a remoção completa da toxicidade dos corantes azo de efluentes têxteis, a combinação de processo anaeróbio e aeróbio tem produzido bons resultados (FERRAZ *et al.*, 2011; AMARAL *et al.*, 2014).

Geralmente a estabilidade e o desempenho dos reatores biológicos são determinados por meio de análises físico-químicas do afluente e efluente dos reatores. No entanto, a análise da diversidade de grupos microbianos pode ampliar o conhecimento relativo aos processos bioquímicos realizados em reatores biológicos.

Desta forma, no presente trabalho combinações diferentes de processos anaeróbio e aeróbio foram aplicadas no intuito de promover a remoção de cor, matéria orgânica e toxicidade de efluentes têxteis. A diversidade microbiana foi analisada por meio da técnica de Biologia Molecular de PCR, seguida de DGGE.

# Capítulo 1

\*\*\*\*\*

## Objetivos

\*\*\*\*\*

## **1. Objetivo Geral**

Avaliar a tratabilidade de efluentes têxteis, real e sintético, por processos biológicos, anaeróbio e aeróbio (sequencialmente) em escala piloto e de bancada.

### **1.1 Objetivos Específicos**

#### **1.1.1 Experimento em escala piloto**

- Avaliar a capacidade de um sistema de tratamento biológico composto por reator anaeróbio tipo UASB seguido de Biofiltro Aerado Submerso (BAS) em remover cor, DQO e amins aromáticas de efluente têxtil real;
- Avaliar a influência do uso de tempos de detenção hidráulica distintos (16h e 4 dias para o reator UASB e 12h e 3 dias para o BAS) sobre a eficiência dos reatores UASB e BAS.

#### **1.1.2 Experimento em escala de bancada**

- Avaliar a influência da micro-aeração sobre a remoção do corante azo DB22, e dos seus sub-produtos de degradação, em reator anaeróbio tipo UASB utilizado para tratamento de efluente têxtil sintético;
- Avaliar a influência da adição de salinidade e sulfato (400 mg/L) sobre a remoção do corante azo DB22 em reator UASB convencional e micro-aerado.
- Avaliar as comunidades microbianas presentes em reatores anaeróbios de bancada (com e sem micro-aeração) por meio das técnicas de biologia molecular.
- Avaliar a formação e transformação de amins aromáticas em todos os sistemas estudados;
- Avaliar a influência dos sistemas de tratamento aplicadas sobre a remoção de toxicidade do efluente sintético.

## Capítulo 2

\*\*\*\*\*

### Revisão Bibliográfica

\*\*\*\*\*

## 2.1 A Indústria Têxtil

O setor têxtil impulsionou a 1ª Revolução Industrial por volta de 1750 na Inglaterra, tendo início a partir da automação da tecelagem (TIGRE, 2006). No entanto, o mapa da produção têxtil mundial começou a mudar a partir da década de 80, migrando dos EUA, países da Europa e do Japão para países emergentes da Ásia, principalmente.

O mercado têxtil e de confecção mundial é um grande impulsor da economia. Em 2010, o consumo *per capita* mundial de fibras era de 11,6 kg/habitante, quando foram consumidas 80 milhões de toneladas de fibras, sendo 62% de fibras químicas e 38% de fibras naturais, como o algodão. Já a produção mundial de fios, tecidos e malhas foram de 76 milhões de toneladas, em 2010, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT, 2014).

## 2.2 A Indústria Têxtil em Pernambuco

Em Pernambuco, a concentração das empresas do setor de confecções encontra-se principalmente no Agreste do Estado, região que passou a ser denominada como Polo de Confecções do Agreste. Aproximadamente 75% da atividade industrial do setor no estado, relacionada ao segmento do vestuário, encontra-se nesta região. O Arranjo Produtivo Local de Confecções de Pernambuco (APLCP) é um importante polo de confecção de tecidos do Brasil, especializado em “*jeans*”, com atividades distribuídas principalmente nos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, distantes 135, 172 e 193 quilômetros, respectivamente da capital do estado, Recife.

As atividades associadas ao beneficiamento de “*jeans*”, realizadas pelas empresas de lavanderia promoveram o crescimento econômico da região. No entanto, o desenvolvimento não foi acompanhado de ações de controle ambiental; e os impactos ambientais oriundos da atividade têxtil são notados na qualidade das águas dos rios Ipojuca e Capibaribe, que passam por essa região (FIEMG, 2014).

No entanto a grande maioria desses empresários é formada por pequenos produtores que têm deficiências gerenciais e desconhecem a necessidade de controle interno do próprio processo industrial, principalmente, quanto ao consumo de insumos químicos, energia e água. Não se trata de um episódio industrial isolado no tempo, mas de uma realidade de longo prazo que deve ser considerada, uma vez que a atividade é geradora de renda e emprego, motor econômico de sustentação da região.

A discussão sobre o abastecimento de água tem ganhado destaque em todo o mundo, devido à importância da preservação deste precioso recurso. Nas últimas décadas, houve um aumento da preocupação com a poluição da água por efluentes têxteis, que contribuem para deterioração de ambientes aquáticos. Assim, sistemas de tratamentos que visam à descoloração e redução da toxicidade destes efluentes têm sido objetos de discussão em muitos países (SANTOS, 2006; PRIGIONE *et al.*, 2008).

### **2.3 A Atividade têxtil e suas etapas de beneficiamento**

Em Caruaru, o segmento têxtil realiza principalmente a lavagem de “*jeans*”, com a etapa de confecção das peças de “*jeans*” sendo realizada em Toritama. Em Santa Cruz do Capibaribe a confecção predominante é de malhas. Nas lavanderias de “*jeans*” de Caruaru, peças em tecido cru ganham efeitos diferenciados, após passar por diferentes etapas durante o processo de lavagem do tecido, como desengomagem, amaciamento, tingimento, envelhecimento, alvejamento, dentre outros.

Cada tipo de lavagem possui uma determinada receita e um procedimento específico de beneficiamento, com objetivo de sempre agregar valor e estilo ao produto final. Na Figura 1, são mostrados exemplos de peças de roupa que passaram por processos de lavagens distintos, para gerar os produtos que seguirão para o mercado.

Figura 1. Peças antes e depois de processos de beneficiamento: (a) peça em algodão branco foi tingida de vermelho e (b) macaquinho em “jeans” cru foi descolorido e tingido em amarelo.

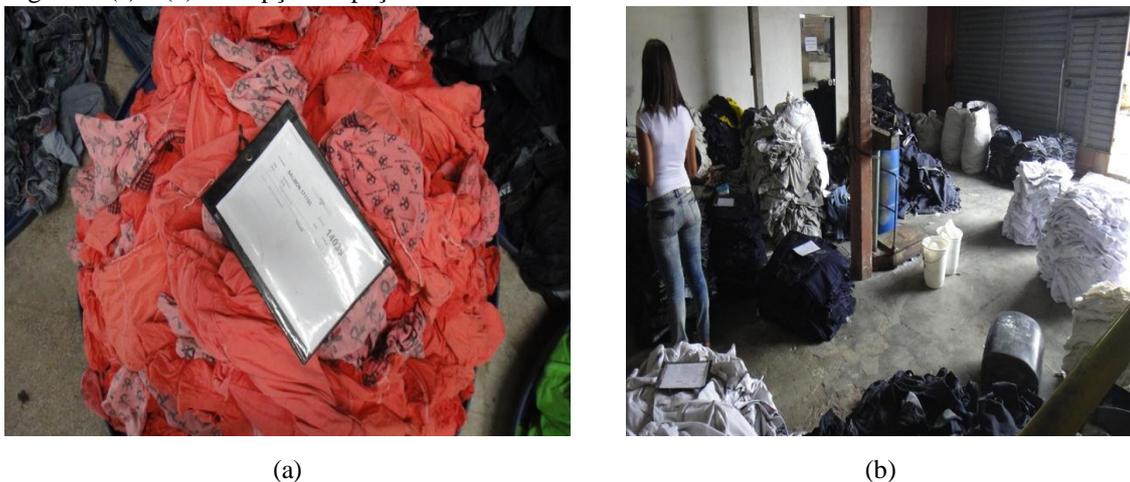


Fonte: A autora.

De forma geral, as etapas de beneficiamento de “*jeans*” em empresas de médio porte na cidade de Caruaru-PE são compreendidas por:

1. **Recepção** – local onde as peças são pesadas e separadas de acordo com o tipo de lavagem e tingimento solicitado pelo cliente (Figura 2).

Figura 2. (a) e (b). Recepção de peças em lavanderia.



Fonte: A autora.

2. **Pré-testes** - nesta etapa, a lavanderia realiza testes usando diferentes tipos de corantes e processos, a fim de avaliar o resultado e verificar se a receita de lavagem, que geralmente é utilizada, aplica-se às peças de roupa entregues pelo

cliente, ou se é necessário fazer algum ajuste. Nesta etapa, utilizam-se máquinas de menor porte (Figura 3).

Figura 3. Local de realização dos pré-testes: (a) vista geral da sala e (b) fotografia das lavadoras.



Fonte: A autora.

3. **Desengomagem** – primeira etapa úmida, cujo objetivo é a eliminação da goma contida no tecido engomado.
4. **Lavagem** – segunda etapa úmida determinada pela solicitação do cliente e a tendência da moda. Pode ser realizada de várias formas: com auxílio de pedras, enzimas (ácidas ou neutras), ou simplesmente com água (Figura 4).

Figura 4. Vista geral do salão de beneficiamento de jeans realizado em uma indústria têxtil em Caruaru: (a) máquinas usadas nos processos de beneficiamento e (b) peças em processo de beneficiamento.



Fonte: A autora.

5. **Tingimento** – o processo de tingimento é uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis e ocorre de acordo com a solicitação do cliente e a tendência da moda. A Figura 5 mostra a sala de armazenamento dos produtos químicos usados no processo de tingimento em uma indústria têxtil, de médio porte, em Caruaru-PE. O branqueamento tem por objetivo clarear o “*jeans*” com reações de oxirredução, desbotando o corante índigo, enquanto o tingimento tem por objetivo tingir o “*jeans*” com a cor desejada, sem manchas ou nuances, existindo diversas cores e tipos distintos de corantes (FIMG, 2014).

Figura 5(a) e (b). Local de armazenamento de produtos químicos usados no processo de tingimento em uma lavanderia de “*jeans*”.



(a)

(b)

Fonte: A autora.

6. **Amaciamento** - etapa subsequente à lavagem ou tingimento; é também a fase final do processo úmido, onde a adição de amaciante confere às peças a suavidade desejada.
7. **Secagem** – a secagem é a operação de remoção da umidade das roupas. A água é removida mecanicamente por meio de centrifugação e/ou por vaporização térmica, com o uso de máquinas secadoras. Nessa etapa, atenção especial é dada ao fator temperatura, pois, quando superior a 90°C, o encolhimento nas peças pode ser observado (FERRAZ, 2010).
8. **Acabamento e Expedição** – etapa parcialmente úmida, pois, a água neste processo, encontra-se na forma de vapor e é usada com objetivo de eliminar as

rugas das peças. Na expedição, as peças passam por um controle de qualidade, a fim de verificar alguma anormalidade no lavado ou tingimento, além da integridade do “*jeans*”, em que as peças com defeito são separadas (Figura 6).

Figura 6. Peças prontas no setor de expedição



Fonte: A autora.

## 2.4 Corantes utilizados na indústria têxtil

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados como matérias-primas na produção de tintas, alimentos, cosméticos, papéis e têxteis (PANDEY *et al.*, 2007). Corantes do tipo azo são os mais utilizados pela indústria têxtil e representam mais de 60% do total de corantes têxteis (ONG *et al.*, 2010). Estima-se que aproximadamente 10.000 cores sejam produzidas em escala industrial, das quais 20% são empregadas na indústria têxtil. Destes 15% são liberadas no meio ambiente durante a síntese, transformação ou aplicação (MURUGESAN *et al.*, 2007; LIAO *et al.*, 2013).

Estima-se que até 75% dos corantes tipo azo utilizados na indústria têxtil não são fixados na peça e, portanto, são descarregados, sendo cerca de 35% reativos, 25% ácidos e 15% diretos (PANDEY *et al.*, 2007). A presença de corantes azo e seus subprodutos, em ecossistemas aquáticos, leva a problemas estéticos e de saúde, devido à coloração de águas, à obstrução da penetração da luz e à inibição de transferência de oxigênio (FANG *et al.*, 2004; ASAD *et al.*, 2007). Soma-se a isso o fato de que alguns corantes azo, em sua rota de biotransformação, mostraram-se tóxicos e cancerígenos

para os organismos presentes no ambiente natural, incluindo os seres humanos (RAULF *et al.*, 2009; WIJETUNGA *et al.*, 2010).

Os corantes do tipo azo são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações duplas entre átomos de nitrogênio (N=N); dependendo do número de ligações azo na molécula, classificam-se em: monoazo, diazo, triazo e poliazo (CHACKO e SUBRAMANIAM, 2011; SARATALE *et al.*, 2011; LEELAKRIANGSAK, 2013; CHENGALROYEN e DABBS, 2013). Além disso, anéis aromáticos e grupos sulfônicos também formam as moléculas de corantes azo. Os compostos aromáticos são complexos com diversidade estrutural significativa e propriedades que são alteradas para proporcionar um elevado grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica (SARATALE *et al.*, 2011).

Os corantes tipo azo, em geral, são confeccionados para resistir ao ataque aeróbio, à degradação por luz solar, à água e ao sabão; o que significa dizer que são resistentes à completa degradação no meio ambiente (SAVIN, 2008).

Inicialmente, sob condições anaeróbias, ocorre a descoloração reductiva do corante azo na presença de um co-substrato, sendo 4 elétrons requeridos para a quebra de cada ligação azo. Em seguida, sob condições aeróbias, as aminas aromáticas são mineralizadas, por oxidação, resultando em compostos nitrogenados, água e gás carbônico (STOLZ, 2001; dos SANTOS *et al.*, 2004 ). A combinação dos processos anaeróbio seguido de aeróbio para tratamento deste tipo de efluente tem produzido bons resultados em estudos conduzidos com efluentes sintético e real (FORGACS *et al.*, 2004, FERRAZ *et al.*, 2011, SARATALE *et al.*, 2011). No entanto, isso resulta no uso de duas unidades de tratamento e substancial demanda de energia e pessoal capacitado.

Aminas aromáticas são produzidas como compostos intermediários da degradação anaeróbia de corantes azo e são conhecidas por apresentarem toxicidade igual ou superior à dos corantes azo, além de muitas destas aminas serem cancerígenas (PINHEIRO *et al.*, 2004; PUVANESWARI *et al.*, 2006; Dos SANTOS *et al.*, 2007). Vale destacar que é extremamente importante que a etapa aeróbia seja atingida, pois é por meio dela que se reduz a toxicidade proveniente de corantes tipo azo.

## 2.5 Efluente Têxtil

Efluentes de indústrias têxteis, em especial os originários dos processos de tinturaria, estamparia e etapas de acabamento, são extremamente difíceis de tratar devido ao elevado teor de poluentes, tais como: corantes, surfactantes, metais pesados, detergentes, solventes e compostos recalcitrantes, muitas vezes tóxicos (CHEN *et al.*, 2005; AMIN *et al.*, 2008; KORBATHI e TANYOLAÇ, 2008; LAU ISMAIL, 2009).

Como consequência, efluentes têxteis são geralmente caracterizados por possuírem teor elevado de sólidos em suspensão, temperatura elevada, pH alcalino, na maioria das situações, presença de compostos orgânicos clorados, Demanda Química de Oxigênio (DQO) elevada e baixas relações entre Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e DQO, além de cor intensa (Dos SANTOS *et al.*, 2007; KORBATHI e TANYOLAÇ, 2008; SOMASSIRI *et al.*, 2008).

O sulfato é geralmente adicionado aos banhos de tingimento para ajuste da força iônica, ou pode ser formado pela oxidação de espécies de enxofre utilizadas em processos de tingimento, tais como sulfeto e/ou metabissulfito de sódio. Bisschops e Spanjers (2003) indicam que a concentração de sulfato pode atingir valores entre 1706 e 2690 mg/L no efluente de tingimento têxtil. Amaral *et al.* (2014) relatam o consumo de 35 toneladas de NaCl, 2.764 kg de metabissulfito de sódio e 779 kg de corante *Direct Black 22* em 335 dias de funcionamento de uma indústria têxtil de médio porte na cidade de Caruaru-PE. Esse consumo resultou em salinidade média do efluente de 4,4‰ e teor de sulfato que variou de 269 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L a 468 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, interferido na remoção de cor e de DQO do efluente tratado por processo anaeróbio.

A temperatura, durante o processamento têxtil, é mantida em torno de 90°C e o efluente muitas vezes possui temperatura elevada quando é descarregado (FERNAND, 1998). As condições de temperatura e salinidade elevadas, comumente encontradas em águas residuárias têxteis, podem afetar negativamente processos de tratamento biológico utilizados para tratar esses efluentes industriais (RAMALHO *et al.*, 2007). Além disso, misturas complexas de corantes e outros agentes auxiliares, frequentemente encontrados na indústria têxtil, podem limitar a viabilidade da utilização de métodos de tratamento biológico para estes efluentes.

Vários tipos de reatores anaeróbios foram utilizados para tratar efluentes de indústrias têxteis; tais como, reatores de leito fluidizado (CIRIK *et al.*, 2013), reatores em batelada sequencial (BONAKDARPOUR *et al.*, 2011), reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (ISIK e SPONZA, 2008) e reatores anaeróbios em batelada (SANTOS, 2012; AMORIM *et al.*, 2013). O tratamento combinado anaeróbio/aeróbio tem sido estudado, apresentando boas eficiências para remoção de cor e DQO (BONAKDARPOUR *et al.*, 2011; FERRAZ *et al.*, 2011; AMARAL *et al.*, 2014). A seleção da melhor opção de tratamento para a biorremediação de um tipo específico de efluente industrial é uma tarefa difícil, por causa da complexa composição deste efluente. A melhor opção é, muitas vezes, uma combinação de dois ou mais sistemas e a escolha de tais processos depende da composição do efluente, características do corante, custo, toxicidade dos produtos de degradação e futura utilização do efluente tratado (SOLÍS *et al.*, 2012).

## **2.6 Salinidade**

Alguns produtos químicos, principalmente sais de sódio, são usados para auxiliar a absorção e ligação dos corantes do tipo azo às fibras, durante o processo de tingimento. Concentrações elevadas de  $\text{Na}^+$  podem potencialmente retardar ou inibir a atividade microbiana. Uma possível solução para este problema é a adaptação gradual das comunidades microbianas, anaeróbias ou aeróbias, ao teor de sal ou o uso de populações bacterianas halofílicas, quando processo biológico de tratamento é empregado.

Outro problema relatado, em relação ao tratamento biológico de efluentes salinos, é a presença de alta turvação no efluente destes processos (LEFEBVRE, 2006). Diferentes grupos de bactérias presentes no lodo anaeróbio, têm diferentes sensibilidades ao  $\text{NaCl}$ . As bactérias acidogênicas e arqueias metanogênicas acetoclásticas apresentam maior sensibilidade à presença de sódio (VYRIDES e STUCKEY, 2009). O efeito inibidor também depende da concentração de íons de sódio, embora diferentes limiares tenham sido relatados.

Isik (2004) demonstrou que, com o aumento da concentração de sal, micro-organismos aeróbios têm a eficiência de remoção de DQO diminuída. O efeito do NaCl na eficiência de descoloração anaeróbia depende, em parte, da natureza da população bacteriana presente. Por exemplo, para bactérias halófilas, têm sido relatado que o aumento da concentração de NaCl conduz inicialmente à melhoria da eficiência de descoloração anaeróbia, mas, acima de um valor limite (25g/L), o efeito torna-se negativo (UDDIN *et al.*, 2007). No entanto, existem poucos estudos que relataram o efeito da concentração de NaCl na remoção anaeróbia de corante azo. No caso de população bacteriana mista, comumente encontrada em reatores anaeróbios, não há consenso sobre o efeito de NaCl na eficiência de descoloração anaeróbia (ISIK, 2008; DAFALE *et al.*, 2008).

Kokabian *et al.* (2013) avaliaram o estudo sistemático do efeito da concentração de NaCl (0-100 mg/L) no desempenho da remoção de cor e DQO, utilizando sistema combinado anaeróbio-aeróbio. O resultado do trabalho indicou que o NaCl tem efeito sobre a taxa de descoloração anaeróbia do corante *Reactive Black 5* por micro-organismos anaeróbios.

## 2.7 Sulfato

Efluentes de processamento têxtil geralmente contêm, de moderada a altas concentrações de sulfato, usado como aditivo no processo de tingimento ou formado a partir da oxidação de formas mais reduzidas, utilizadas em processos de tingimento, tal como sulfeto (van der ZEE *et al.*, 2003).

Além do sulfato, as águas residuais geradas pelas indústrias têxteis podem conter altas concentrações de sulfeto, sulfito e tiosulfato de sódio e metabisulfito de sódio (HULSHOFF POL *et al.*, 1998; AMARAL, 2011).

Pesquisas têm sido conduzidas visando à utilização de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) para tratamento de águas residuais têxteis (van der ZEE e VILLAVARDE, 2005; PANDEY *et al.*, 2007; CIRIK *et al.*, 2013). Diversos estudos foram realizados, buscando melhorar a eficiência do processo de redução de sulfato

em reatores anaeróbios. Além das BRS, o consórcio bacteriano presente no processo de tratamento anaeróbio ainda envolve os grupos de bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas. Estes grupos bacterianos consomem substrato orgânico, promovendo uma relação sintrófica ou de competição pelo substrato.

Segundo Moyzer e Stams (2008), em ambiente anaeróbio, as BRS podem competir com outros organismos anaeróbios pela disponibilidade de substrato como: propionato e butirato (Tabela 1), obtendo vantagem termodinâmica em relação à metanogênese.

Tabela 1. Reações de redução do sulfato.

Equação	$\Delta G^0$ (kJ/reação)
Reações de Redução de Sulfato	
$4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	-151,9
$\text{Acetato} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{ HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47,6
$\text{Propionato} + 0,75 \text{ SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Acetato} + \text{HCO}_3^- + 0,75 \text{ HS}^- + 0,25 \text{ H}^+$	-37,7
$\text{Butirato} + 0,5 \text{ SO}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{ Acetato} + 0,5 \text{ HS}^- + 0,5 \text{ H}^+$	-80,2
Reações Metanogênicas	
$4 \text{ H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-135,6
$\text{Acetato}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31

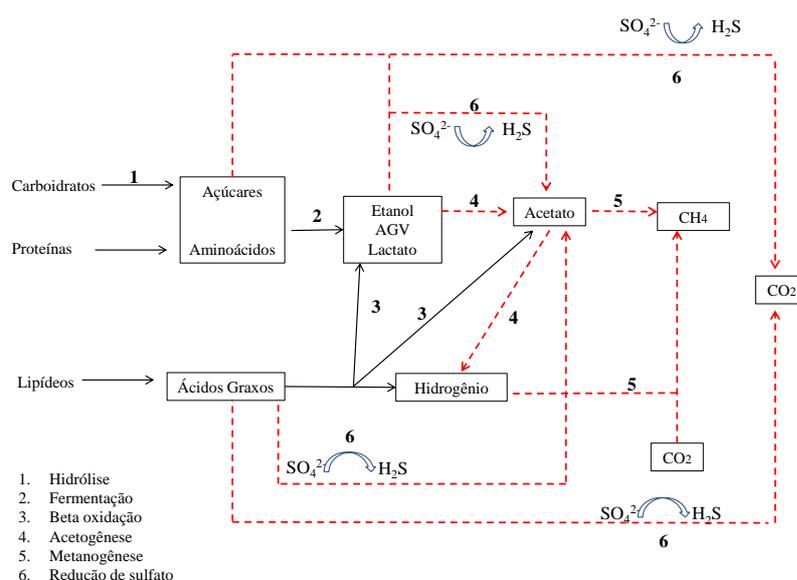
Fonte: Moyzer e Stams (2008).

Além do substrato, outros fatores podem afetar o desempenho da redução biológica do sulfato como: pH (5-9), temperatura (20-40°C), razão DQO/sulfato, tempo de detenção hidráulica (TDH) e o tipo de reator utilizado.

A quantidade de DQO requerida para redução de sulfato pela via sulfetogênica pode ser estimada, de forma que, a cada 96 g de  $\text{SO}_4^{2-}$  são consumidas 64 g de DQO. O que resulta na razão: 1,5  $\text{SO}_4^{2-}$ : 1,0 DQO, ou seja, relação DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$  de aproximadamente 0,67. Desta forma, para águas residuárias com relação DQO/sulfato próxima a 0,67, teoricamente, existe sulfato suficiente para remover completamente a matéria orgânica por via sulfetogênica. Quando a relação DQO/sulfato é menor que 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para a completa redução do sulfato existente no meio, devendo ser adicionada uma fonte externa de carbono, quando a remoção do sulfato é o objetivo do tratamento. Para águas residuárias com relação DQO/Sulfato acima de 0,67, a completa remoção da matéria orgânica só será alcançada se, além da redução do sulfato ocorrer a metanogênese (LENS *et al.*, 1998).

Em virtude da variedade de substratos orgânicos que as BRS podem utilizar, diversas rotas metabólicas durante a redução do sulfato são possíveis. Tais rotas são influenciadas pela competição, pelo substrato orgânico, entre as BRS e outros grupos de micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia. As BRS podem competir com as arqueias metanogênicas por acetato e H<sub>2</sub> (GUPTA *et al.*, 1994), por exemplo. A Figura 7 ilustra algumas rotas de degradação anaeróbia da matéria orgânica na presença do sulfato.

Figura 7. Degradação anaeróbia na presença de sulfato.

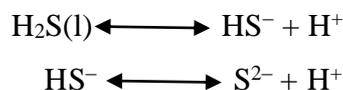


Fonte: Adaptado de Lens *et al.*, 1998.

As BRS também podem competir com as bactérias acetogênicas por propionato ou butirato (O'FLAHERTY *et al.*, 1999), ou com micro-organismos fermentativos por lactato, glicerol, etanol, sacarose, glicose, entre outros.

A presença de sulfato no efluente têxtil pode ter diferentes efeitos sobre a redução anaeróbia de corantes azo. O sulfato pode competir com os corantes azo como acceptor de elétrons pelos elétrons disponíveis, em função da capacidade da comunidade microbiana em efetuar a redução de sulfato.

A produção de sulfetos é o problema principal associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato. O sulfeto produzido em reator anaeróbio é distribuído entre  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  e  $H_2S$ . O sulfeto em solução é um ácido fraco e dissocia-se da seguinte forma:



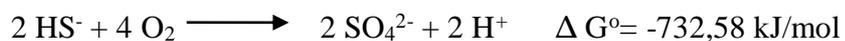
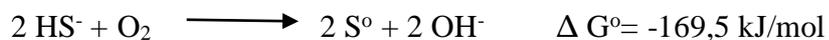
Por outro lado, o sulfeto gerado em ambiente anaeróbio, a partir da redução de sulfato, pode servir como doador alternativo de elétrons para redução de corantes azo, contribuindo para a redução de corantes azo (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005). Os doadores de elétrons mais utilizados para redução biológica do sulfato são hidrogênio, etanol, acetato, lactato, propionato, butirato, açúcar e melão (LIAMELAM e ANNACHHATRE, 2007).

O potencial de oxirredução para redução do sulfato está em torno de -220mV, considerando  $SO_4^{2-}$  com formação de  $H_2S$  (YOO *et al.*, 2001), enquanto que a redução de corante azo pode ocorrer a partir de -50mV até valores próximos aos da metanogênese (-350mV a -600mV) (RAU e STOLZ, 2003; dos SANTOS *et al.*, 2004), dependendo do tipo de corante azo. Quando se compara o potencial de redução do sulfato com o de redução do corante azo, verifica-se que, dependendo do corante, ambos os processos podem ocorrer na mesma faixa de potencial redox (ODZEMIR *et al.*, 2013), indicando que o sulfato pode competir com o corante azo pelos elétrons para redução.

Diversos autores avaliaram o uso do potencial de oxirredução (PR), na regulação da injeção de pequenas concentrações de oxigênio na digestão anaeróbia, para redução de geração de  $H_2S$ . Como resultados observaram que a micro-oxigenação pode controlar efetivamente a formação de  $H_2S$  (DÍAZ *et al.*, 2011; DÍAZ e FDZ-POLANCO, 2012; NGHIEM *et al.*, 2014).

A micro-aeração controlada por meio da introdução de uma pequena concentração de oxigênio em reatores anaeróbios, mantendo o ambiente anaeróbio é o ponto chave para a conversão do sulfeto a sulfato (DÍAZ *et al.*, 2011), sendo possível controlar que a via de oxidação do  $HS^-$  ocorra somente até a formação de enxofre

elementar ( $S^0$ ). Do ponto de vista do tratamento de efluentes têxteis, a reoxidação do sulfeto formado em ambiente anaeróbico a sulfato, em ambiente posterior aeróbio, é desvantajosa. Entretanto, a conversão de sulfeto ( $HS^-$ ) a enxofre elementar ( $S^0$ ), em baixas concentrações de oxigênio dissolvido, é vantajosa.

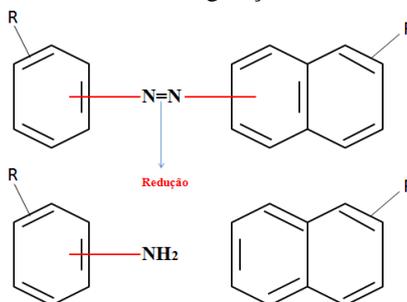


Nghiem *et al.* (2014) demonstraram que o potencial de óxido redução pode ser utilizado como parâmetro regulador para se obter uma adequada condição de micro-aeração para redução da concentração de  $H_2S$ .

## 2.8 Aminas Aromáticas

As aminas aromáticas produzidas pela redução da ligação azo (Figura 8) são conhecidas por serem mutagênicas e carcinogênicas, podendo apresentar um grau de toxicidade mais elevado do que o corante que lhe deu origem (BRÁS *et al.*, 2005 ; CERVANTES e dos SANTOS, 2011; KHAN *et al.*, 2013; CHENGALROYEN e DABBS, 2013).

Figura 8. Redução de corante azo e geração de aminas aromáticas.



Fonte: Adaptado de Dos Santos *et al.*, 2007.

Dependendo da estrutura do corante azo, as aminas aromáticas liberadas pela degradação anaeróbia podem variar, a partir de anilinas simples a benzidinas. Anilinas são consideradas tóxicas para a vida aquática, e possivelmente cancerígenas, enquanto benzidinas são conhecidas como tóxicas e carcinogênicas para os seres humanos (PINHEIRO *et al.*, 2004).

As aminas aromáticas, que são formadas durante o processo anaeróbio, são geralmente incolores. Diversos estudos sobre a redução do corante azo indicam que a maioria das aminas aromáticas, produzidas em ambiente anaeróbio, são passíveis de remoção em ambiente aeróbio (PINHEIRO *et al.*, 2004; van der ZEE e VILLAVERDE, 2005). No entanto, algumas aminas aromáticas podem não ser removidas aerobiamente (LIBRA *et al.*, 2004; LOURENÇO *et al.*, 2003). Sponza e Isik (2005) observaram que, aproximadamente, 50% das aminas aromáticas do corante Direct Red 28 a base de benzidina foram removidas sob condições aeróbias. Como resultado, a combinação de condições anaeróbias e aeróbias é essencial para a completa biodegradação de efluentes líquidos coloridos (CARLIELL *et al.*, 1998; ÇINAR e DEMIROZ, 2010).

Da Silva *et al.* (2012) observaram a diminuição da absorbância durante a etapa aeróbia, evidência de uma provável mineralização do corante azo e dos subprodutos (aminas aromáticas). No entanto, algumas aminas aromáticas também podem reagir com o oxigênio através de reações de radicais livres (auto-oxidação), resultando na formação de oligômeros indesejáveis de cor e polímeros com baixa solubilidade, os quais são facilmente removidos.

Kalyani *et al.* (2009) observaram que a produção de aminas aromáticas a partir de corantes azo é indicativo da redução da ligação azo. A absorção característica pico da estrutura da ligação azo em 245 nm diminuiu para todos os corantes analisados indicando a interrupção das ligações azo.

Devido à grande importância em identificar e/ou quantificar as aminas aromáticas, muito métodos analíticos tem sido estudados para determiná-las. Para as aminas aromáticas tem-se usado diversos métodos, em que as aminas são analisadas em equipamentos como: HPLC (CARVALHO *et al.*, 2008; BAÊTA *et al.*, 2015), GC-MS (SAKAY *et al.*, 2002), Espectrofotometro (PINHEIRO *et al.*, 2004; OKADA *et*

*al.*, 2008; CARVALHO *et al.*, 2008; FRANCISCON *et al.*, 2010) e eletroforese capilar (LEUANG *et al.*, 2002).

## 2.9 Ecologia Microbiana

Normalmente a estabilidade e o desempenho dos reatores biológicos são determinados por meio de análises físico-químicas do afluente e efluente dos reatores. Entretanto, a identificação das comunidades microbianas pode ajudar no entendimento do processo de degradação dos compostos de interesse.

A dinâmica populacional em reatores anaeróbios é pouco clara, uma vez que mudanças foram observadas em comunidade funcionalmente estável (BRIONES e RASKIN, 2003) e instável (WERNER, 2011), enquanto outros autores observaram comunidades funcionalmente estáveis em sistemas estáveis (REGUEIROS *et al.*, 2014). Além disso, alguns autores detectaram elevada dinâmica populacional, principalmente de bactérias, em sistema com bom funcionamento (PYCKE *et al.*, 2013), enquanto outros descreveram estabilidade de comunidades em reatores com bom desempenho (REGUEIRO *et al.*, 2014).

Métodos moleculares baseados em RNAr 16S têm sido amplamente utilizados para revelar a diversidade genética (AMANN *et al.*, 1995). Comunidades microbianas mistas são mais adequadas quando se trata águas residuais, porque elas são mais eficazes na degradação biológica de compostos e também menos sensíveis a substâncias tóxicas, quando comparado com culturas puras. No entanto, existe grande interesse em melhorar a compreensão dos processos biológicos, por meio do estudo das comunidades microbianas e identificação de espécies dominantes. A estratégia geral para identificação genética de comunidades microbianas consiste primeiro na extração de ácidos nucleicos (DNA e RNA), depois, na amplificação de genes que codificam para o RNAr 16S e em análise de produtos de PCR (Reação em Cadeia da Polimerase), que pode ser feita por eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE) (MUYZER, 1999).

A DGGE é um método adequado para o monitoramento das sucessivas mudanças na estrutura das comunidades e para a comparação de RNAr derivado das ampliações por reação em cadeia da polimerase (PCR) (XINGQING *et al.*, 2008). A Reação em Cadeia da Polimerase acoplada a Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (PCR-DGGE) é comumente utilizada para estudar a diversidade e complexidade de comunidades microbianas em vários tipos de sistemas (DUARTE *et al.*, 2010; WAN *et al.*, 2011).

A utilização de PCR-DGGE permite a identificação em nível de espécie e dá informações sobre a estrutura e diversidade da comunidade (MUYZER, 1999). Estas informações podem ser utilizadas para compreender o funcionamento de um processo biológico, como mostrado nos exemplos encontrados numa revisão por Koch *et al.* (2014), onde a correlação entre a abundância relativa de certas bactérias e eficiência do processo entre dois sistemas anaeróbios são relatados.

Espera-se que os micro-organismos dominantes em processos biológicos de tratamento de águas residuárias sejam as bactérias; entretanto, a importância das arqueias, algas e fungos não deve ser subestimada (YANG *et al.*, 2012).

Reatores biológicos contêm muitos micro-organismos, geralmente formando comunidades microbianas e sua distribuição, composição e estrutura em biorreatores são altamente consistentes (XIA *et al.*, 2010). A este respeito, um biorreator pode ser considerado como um ecossistema microbiano artificial, por meio do qual a massa e a energia podem ser transferidas a partir do nível primário para o último nível trófico. Em termos de ecossistema microbiano, um ponto de vista comum que tem sido amplamente aceito é de que se a biodiversidade de um ecossistema é mais elevada, uma maior estabilidade poderá ser alcançada (ENGER e SMITH, 2012) e assim, uma eficaz e rápida transferência de massa e energia, no sistema será realizada (YE *et al.*, 2012).

A biodiversidade de um ecossistema está intimamente relacionada com os *habitats* dos organismos que dependem totalmente das condições ambientais. Portanto, condições multi-ambientais são favoráveis, ao aumento da biodiversidade de um ecossistema, o que pode melhorar ainda mais a estabilidade de um ecossistema, para resistir a distúrbio externo.

O desenvolvimento de condições ambientais em multissistemas artificiais, tal como em biorreatores para o tratamento de águas residuais, é de primordial importância para garantir a alta qualidade dos efluentes, quanto ao tratamento de poluentes complexos (TANG *et al.*, 2014).

O entendimento do microbioma anaeróbio e interações são cruciais. A biodiversidade do microbioma anaeróbio não é apenas influenciada pelo ambiente, especialmente, pela temperatura (KUNDU *et al.*, 2014) ou o tipo de substrato (limitante), mas também pelo desenvolvimento de novas espécies (REGUEIRO *et al.*, 2014).

Lucena *et al.*, (2011) analisaram a estrutura das populações microbianas em reator tipo UASB que trata esgoto doméstico da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Mangueira, que teve o lodo utilizado como inóculo da instalação experimental da UFPE, que trata efluentes têxteis. Os autores detectaram que as populações de *Bacteria* e *Archaea* distribuíram-se de maneira estratificada entre os diferentes níveis do reator. Este comportamento talvez possa ser explicado por uma deficiência no mecanismo de mistura dentro do reator ou diferenças nas densidades dos flocos microbianos ou ambas.

Tang *et al.* (2014), estudaram a biodiversidade e a sucessão de comunidades microbianas em um biorreator de membrana multi-habitat, bem como exploraram a sua biodiversidade e sucessão de comunidades microbianas. Observaram que a biodiversidade da comunidade microbiana, em diferentes zonas, aumentou simultaneamente, com uma composição microbiana semelhante em seu estágio final.

### **Considerações sobre a revisão bibliográfica**

Espera-se que neste capítulo, tenham sido justificadas todas as diretrizes do presente trabalho. Inicialmente, a opção pelo tratamento biológico foi adotada como forma de disponibilizar tecnologia de tratamento alternativa para as empresas do APLCP. A combinação de reator anaeróbio tipo UASB seguido de reator aeróbio tipo Biofiltro Aerado Submerso já havia sido testada com resultados promissores para uma empresa de pequeno porte (Ferraz *et al.*, 2011), mas com grande deficiência de

remoção de cor provocada pela presença de alto teor de sulfato, em empresa de médio porte (Amaral *et al.*, 2014).

Apesar disso, o tratamento sequencial permite a degradação e mineralização dos corantes do tipo azo. Sob condições anaeróbias, ocorre a degradação redutiva dos corantes com a formação de intermediários. Sob condições aeróbias, a oxidação das aminas aromáticas é alcançada resultando em água, gás carbônico e compostos nitrogenados.

Estudos também se mostraram promissores com o uso da micro-aeração para o tratamento de efluentes ricos em sulfato e remoção de aminas aromáticas. Desta forma a segunda etapa do presente trabalho é justificável, uma vez que em um único sistema se poderia promover a remoção do sulfato a sulfeto e do sulfeto a enxofre elementar; bem como a mineralização de corantes tipo azo.

Finalmente, o uso das técnicas moleculares (PCR/DGGE) que atuam como ferramentas moleculares, permitindo avaliar a diversidade biológica envolvida na degradação do efluente em questão além de complementar a interpretação dos dados físico- químicos.

## Capítulo 3

\*\*\*\*\*

### **Materiais e Métodos**

\*\*\*\*\*

### **3. Metodologia experimental**

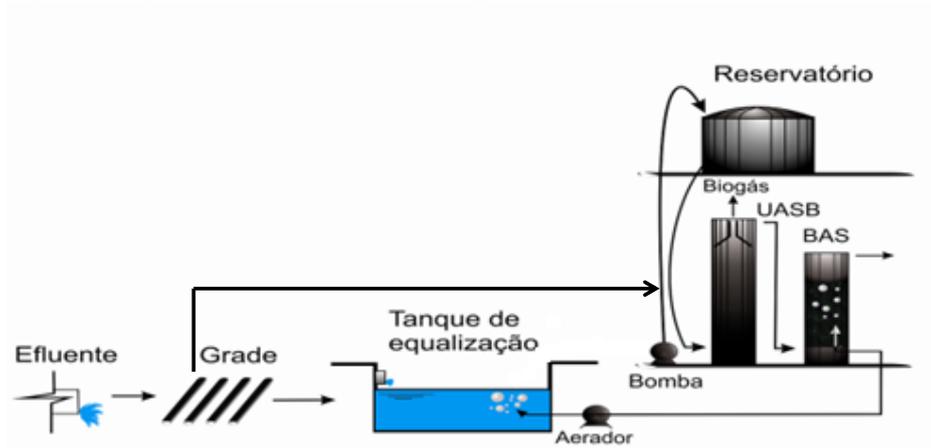
O presente trabalho foi desenvolvido por meio da realização de dois experimentos. O primeiro constou da operação de um sistema piloto composto por reator tipo UASB, seguido de Biofiltro Aerado Submerso (BAS), que se encontra instalado em uma Lavanderia têxtil de médio porte localizada na cidade de Caruaru-PE. No segundo experimento um sistema, composto por dois reatores tipo UASB, um anaeróbio convencional (R1) e um anaeróbio com micro-aeração (R2), em escala de bancada, foi operado no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do campus de Caruaru da UFPE. Durante a realização do primeiro experimento, foram observados problemas com o tratamento biológico operado em escala piloto em decorrência da interferência da variabilidade dos produtos químicos, corantes, salinidade, dentre outros. Desta forma, o segundo experimento foi realizado para avaliação individualizada de interferentes como salinidade e concentração de sulfato, além de se buscar uma alternativa para promover remoção de cor e aminas aromáticas em uma única unidade de tratamento.

#### **3.1 Experimento 1 - Sistema em escala piloto**

##### **3.1.1 Reatores**

A lavanderia têxtil, onde os reatores foram instalados, é classificada como uma empresa de médio porte na cidade de Caruaru-PE. A Figura 9 mostra um esquema que ilustra o sistema que foi instalado na lavanderia em estudo.

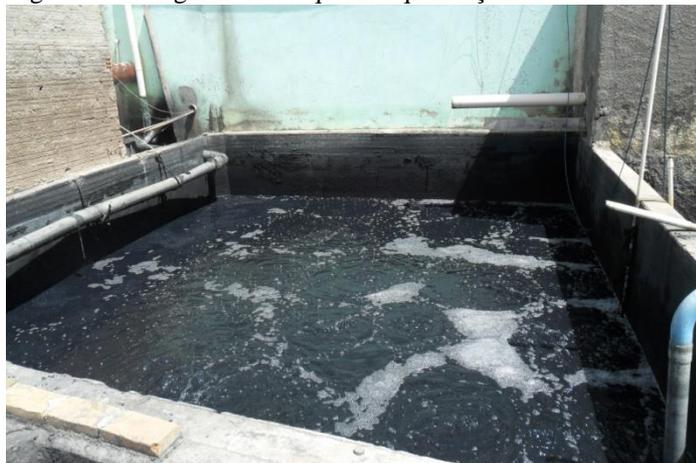
Figura 9. Esquema ilustrativo dos reatores operados na lavanderia de estudo.



Fonte: Adaptado de Amaral, 2011.

Na indústria em estudo, os efluentes gerados em todas as etapas de beneficiamento (desengomagem, tingimento, neutralização e amaciamento) são encaminhados para um tanque de equalização (Figura 10). O efluente não foi bombeado a partir do tanque de equalização, pois a lavanderia adicionava NaOH e policloreto de alumínio no tanque de equalização para iniciar o tratamento físico-químico. O efluente industrial foi, portanto, bombeado a partir do sistema de gradeamento para um reservatório de 500L, que alimenta por gravidade os dois reatores utilizados na presente pesquisa. O primeiro reator é anaeróbio, do tipo UASB, e o segundo é um biofiltro aerado submerso (BAS), tendo estes 250L e 187L de volume útil, respectivamente, sendo ambos de fluxo ascendente.

Figura 10. Fotografia do tanque de equalização da lavanderia de estudo.



Fonte: A autora.

Os dois reatores apresentam fluxo ascendente. Como material suporte do BAS, foram utilizados biobobes de espuma de poliuretano encapsuladas (BioBob®) que permaneceram submersos durante todo período de operação.

Ambos os reatores possuem 0,4m de diâmetro, sendo a altura do reator UASB de 2 m e a do BAS de 1,5 m. O BAS é dotado de sistema de aeração radial (Figura 11), por ar difuso, realizado por meio de tubo de PVC perfurado. O compressor da lavanderia fornecia ar ao biofiltro aeróbio, que era regulado por meio de válvula, para manter o teor de oxigênio dissolvido em 3,0 mg/L, na entrada do reator. Visando promover a degradação das aminas aromáticas formadas no reator UASB.

Figura 11. Fotografia ilustrativa da tubulação perfurada para promover aeração radial no BAS.



Fonte: A autora.

Os reatores UASB e BAS foram operados por período total de 622 dias, com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 16h para o UASB e 12h para o BAS, durante 150 dias na Fase I. E 4 dias para o UASB e 3 dias para o BAS, durante 472 dias na Fase II.

### **3.1.2 Inóculo**

O reator UASB foi inoculado usando lodo anaeróbio floculento, proveniente de operação anterior do mesmo reator UASB, realizada entre 2008 e 2011 em uma lavanderia de pequeno porte na Cidade de Caruaru. O BAS não foi inoculado.

### **3.1.3 Caracterização do efluente da lavanderia em estudo**

Realizou-se uma caracterização do efluente gerado pela lavanderia por meio da coleta de amostras durante uma semana do mês de agosto de 2012. As coletas eram realizadas duas vezes ao dia, às 10h da manhã e às 16h da tarde. O período de caracterização correspondeu ao período de transição de baixa para alta demanda de produção.

Os parâmetros analisados durante a caracterização foram: temperatura, pH, condutividade, salinidade, alcalinidade total e parcial, DQO (bruta e filtrada), nitrogênio total e amoniacal, cor e potencial redox. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

### **3.1.5 Monitoramento dos reatores**

Os reatores foram monitorados por meio da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 2, com suas respectivas frequências de análises.

Tabela 2. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento

Parâmetro	Frequência de Monitoramento				Método analítico
	Diária	2x por semana	Semanal	2x por mês	
Vazão	X				-
pH		X			Potenciométrico
Potencial redox		X			Potenciométrico
DQO		X			Colorimétrico - 5220 D). <sup>[1]</sup>
Cor		X			Colorimétrico – 2122C <sup>[1]</sup>
Alcalinidade		X			Titulométrico <sup>[2]</sup>
AGV			X		Cromatográfico <sup>[3]</sup>
Nitrogênio total			X		Titulométrico 4500 <sup>[1]</sup> Cromatográfico
Nitrogênio amoniacal			X		Titulométrico - 4500 C. <sup>[1]</sup>
Sulfato		X			Cromatográfico
Sulfeto			X		Titulométrico
Íons			X		Cromatográfico
Ortofosfato			X		Cromatográfico
Série de sólidos				X	2540 B.; D.; E. <sup>[1]</sup>

[1] Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

[2] Dillalo & Albertson, 1961.

[3] Adorno *et al.*, 2014.

Fonte: A autora.

### 3.1.6 Avaliação das aminas aromáticas

A formação de aminas aromáticas foi realizada de forma qualitativa por avaliação espectrofotométrica. De acordo com Pinheiro *et al.*, (2004) as aminas aromáticas absorvem luz na faixa de comprimento de onda entre 260 e 300 nm, faixa que pode ser considerada, de acordo com os autores, livre de interferentes comumente presentes em águas residuárias têxteis e de subprodutos da degradação anaeróbia da matéria orgânica. A varredura de amostras (filtradas em membrana de 0,22 µm) na faixa de absorção de luz de 200 a 350 nm foi realizada com as amostras do afluente e efluente dos reatores UASB e BAS.

### 3.2 Experimento 2 - Sistema em escala de bancada

Os reatores de bancada foram instalados e monitorados no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do campus de Caruaru da UFPE, onde as análises físico-químicas foram realizadas. A exceção se deu para os ácidos graxos voláteis (AGVs)

que foram quantificados no Laboratório de Química (LQ) do mesmo campus. Os íons (fosfato, sulfato e cloretos), foram quantificados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do campus de Recife da UFPE. O corante azo utilizado foi o *Direct Black 22*, na formulação do efluente sintético. Em virtude de ser um dos mais utilizados na Indústria Têxtil do Polo de Confeccões do Agreste de Pernambuco (FERRAZ *et al.*, 2011; AMORIM *et al.*, 2013; AMARAL *et al.*, 2014).

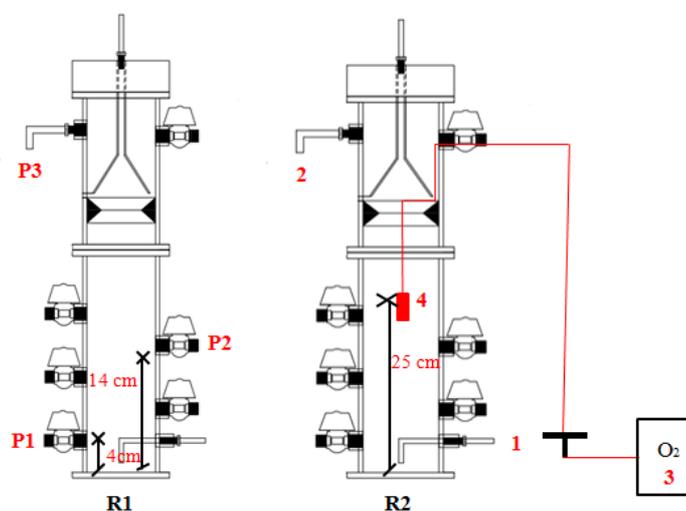
### 3.2.1 Lodo inóculo

O lodo utilizado como inóculo para os dois reatores de bancada, foi oriundo do reator UASB utilizado no Experimento 1.

### 3.2.2 Reatores

Foram utilizados dois reatores geometricamente iguais (diâmetro de 12 cm e altura de 60 cm), confeccionados em acrílico com 6 L de volume útil e TDH de 24h. Válvulas para amostragem foram colocadas a 4 cm e a 14 cm a partir do fundo dos reatores (Figura 12). Os reatores R1 e R2 foram mantidos a 25°C.

Figura 12. Esquema ilustrativo dos reatores operados em escala de bancada, com indicação dos pontos de coleta de amostras (P1, P2 e P3). 1- Alimentação; 2- Saída do efluente tratado; 3- Bomba de aquário; 4- Aerador.



Fonte: a autora.

O reator R1 foi utilizado como reator controle, com configuração convencional de reator UASB. O reator R2 foi micro-aerado utilizando um sistema de ar difuso (bomba de aquário e válvula de controle) posicionado após a manta de lodo (25 cm a partir do fundo). O oxigênio dissolvido foi mantido em 0,18 mg de O<sub>2</sub>/L, medido no efluente final. A localização física do sistema por ar difuso no interior do reator R2 a 25 cm do fundo, tinha como objetivo minimizar a perturbação que o oxigênio poderia causar para os micro-organismos anaeróbios responsáveis pela degradação do corante azo e favorecer a degradação de aminas aromáticas, que seriam formadas a partir da degradação anaeróbia do corante na manta de lodo.

O efluente sintético foi acondicionado em geladeira (Figura 13), sendo bombeado para os dois reatores usando uma bomba peristáltica, passando por um banho maria (40°C), para aumentar a sua temperatura até chegar aos reatores. O efluente era produzido duas vezes por semana e as mangueiras de alimentação dos reatores eram limpas duas vezes por semana.

Figura 13. Fotografia da geladeira e banho maria para armazenamento e aquecimento do efluente têxtil sintético.



Fonte: a autora.

Os dois reatores, R1 e R2, foram operados em três fases: Fase I (FI), alimentação com o efluente sintético sem adição de fonte externa de salinidade (salinidade natural do efluente sintético de 1,9 ‰); Fase II (FII), com a adição de 1 g/L de NaCl ao efluente sintético, resultando em salinidade em torno de 3,1 ‰, que é próxima à encontrada no efluente têxtil real; e Fase III (FIII), com adição ao efluente

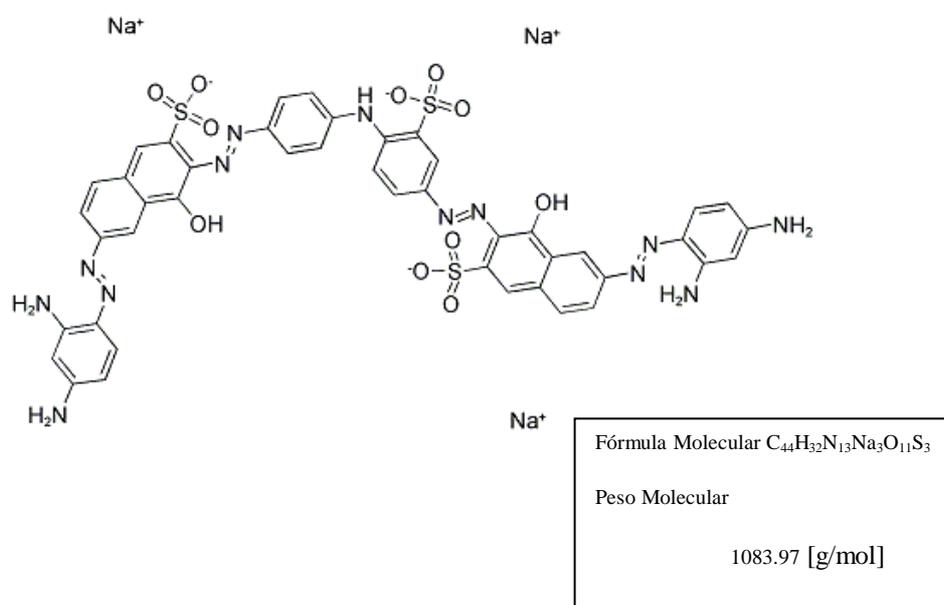
sintético de NaCl (mesmo teor de FII) e sulfato de sódio ( $\text{SO}_4^{2-} \sim 400 \text{ mg/L}$ ). A carga orgânica variou de 1,27-1,5 kg DQO /  $\text{m}^3$ .dia em todas as fases operacionais.

### 3.2.3 Efluente sintético

O efluente têxtil sintético continha amido, como fonte de carbono, corante azo e nutrientes. Dependendo da fase experimental, adicionavam-se sal (NaCl) e/ou sulfato. As condições de preparo e uso do efluente têxtil sintético são apresentadas a seguir.

Para o efluente sintético foi utilizado o corante tetra-azo *Direct Black 22* (C. I. 35435; CAS 6473-13-8 – Figura 14). Solução estoque do corante com concentração de 0,12mM era preparada e submetida à hidrólise, de acordo com a recomendação do fabricante. A hidrólise consistia no aumento do pH da solução para 11 com NaOH, seguido por 1 h de aquecimento à 80°C, e finalmente a correção do pH para 7 com HCl, após resfriamento (Santos, 2012; Amorim *et al.*, 2013). A concentração de corante do efluente sintético era de 0,06mM.

Figura 14. Estrutura molecular do corante azo C.I. Direct Black 2.



Fonte: CAS 6473-13-8.

A solução de macronutrientes nutriente (em g/L) era composta por:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,280),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0,252),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,100),  $\text{CaCl}_2$  (0,070),  $\text{NaHCO}_3$  (0,400). A solução de micronutrientes (em g/L) era composta por:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2,000),  $\text{ZnCl}_2$  (0,050),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,500),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,142),  $\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,164),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,050),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,038),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,000),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,090),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,050), EDTA (1,000), HCl (1mL/L). Para preparo do efluente sintético se utilizava 15mL da solução estoque de micronutrientes e 1L de solução de macronutrientes para cada 60L de efluente sintético.

A solução estoque de amido foi preparada com a adição de 78g de amido de milho em 1L de água da torneira. Essa solução era aquecida ( $90^\circ\text{C}$ , 30 min) antes da introdução nos reatores para que houvesse a solubilização do amido na fase aquosa (Figura 15). Após resfriamento, a solução de amido apresentava DQO aproximada de 1200 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ . O efluente sintético era preparado para apresentar DQO de 1500 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ .

Figura 15. Fotografia ilustrativa do processo de solubilização do amido.



Fonte: a autora

### 3.2.4 Monitoramento dos reatores

Os reatores foram monitorados por meio da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 3, com suas respectivas frequências de análises.

Tabela 3. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento.

Parâmetro	Frequência de Monitoramento				Método analítico
	Diária	3x por semana	Semanal	2x por mês	
Vazão	X				-
Ph		X			Potenciométrico
OD		X			Potenciométrico
Potencial redox		X			Potenciométrico
Salinidade		X			Potenciométrico
Condutividade		X			Potenciométrico
DQO		X			Colorimétrico - 5220 D), <sup>[1]</sup>
Cor		X			Colorimétrico – 2122C <sup>[1]</sup>
Alcalinidade		X			Titulométrico <sup>[2]</sup>
AGV			X		Cromatográfico <sup>[3]</sup>
Nitrogênio total			X		Titulométrico 4500 <sup>[1]</sup> Cromatográfico
Nitrogênio amoniacal			X		Titulométrico - 4500 C. <sup>[1]</sup>
Sulfato		X			Cromatográfico
Sulfeto					Titulométrico
Ortofosfato			X		Cromatográfico
Série de sólidos				X	2540 B.; D.; E. <sup>[1]</sup>

[1] Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

[1] Dillalo & Albertson (1961).

[3] Ácidos graxos voláteis foram analisados por Adorno *et al.* (2014).

Fonte: a autora.

### 3.2.5 Avaliação de aminas aromáticas

A varredura dos efluentes, na faixa de absorção de luz de 200 a 350 nm, foi realizada com as amostras do afluente e efluente dos reatores R1 e R2, filtradas em membrana de 0,22 µm, com o intuito de avaliar qualitativamente a formação de aminas aromáticas.

### 3.2.6 Ensaios de toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados segundo a NBR 15411-1/2006, ensaio de toxicidade aguda; usando *Vibrio fischeri*, durante 30 minutos, sendo observada a inibição de luminescência, com resultados expressos por: CE20, CE50 e FT.

Onde:

- ✓ CE50: (concentração efetiva média) - a concentração que causa o efeito tóxico (imobilidade) a 50% dos organismos-teste após o tempo estimado de exposição; CE20: a concentração que causa o efeito tóxico (imobilidade) a 20% dos organismos-teste após o tempo estimado de exposição;
- ✓ CL50: (concentração letal média) - a concentração que causa o efeito tóxico (letalidade) a 50% dos organismos-teste após o tempo estimado de exposição;
- ✓ FT: (fator de toxicidade) - a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio.

### **3.2.6 Análise do precipitado**

Ao longo do período operacional dos reatores, foi detectada a presença de material precipitado, que se formou nas mangueiras de alimentação e no separador trifásico dos reatores. A composição química desse material foi determinada por fluorescência de raios X, em espectrofotômetro de fluorescência de raios X no Laboratório de Química da UFPE; e por difração de raio X, no Laboratório de Química Fundamental da UFPE, Campus Recife. As amostras do precipitado foram coletas no interior dos reatores R1 e R2. Foi feita separação do líquido por secagem em mufla a 800<sup>o</sup>C por 1 hora. Em seguida as amostras foram maceradas e peneiradas em peneiras de malha nº 200, seguindo a metodologia para análise de argila. Para realização dos testes de difração de raio X as amostras foram preparadas da mesma forma.

### **3.2.7 Análise da diversidade microbiana**

A diversidade microbiana foi analisada por meio das técnicas de biologia molecular de extração de DNA, PCR, DGGE e sequenciamento. Para a extração de

DNA, utilizou-se o kit de extração de DNA *Power Kit Solo* (Kit de isolamento de DNA, MO Bio Laboratories, Inc) conforme as seguintes etapas:

1. Transferiu-se 300µL de amostra de lodo para tubos *powerbead*;
2. Colou-se 260 µL da solução C1 em cada tubo;
3. Passou-se as amostras num vortex normal;
4. Em seguida as amostras foram levada para o vertex de extração com rotação máxima por 10 minutos;
5. As amostras foram centrifugada em centrífuga (NPW-351R), para separação dos sólidos dos líquidos a (10.000rpm por 30s)
6. O sobrenadante foi separado;
7. Adicionou-se 250 µL da solução C2 a cada frasco, levou-se os tubos ao vortex por 5 segundos e na sequencia a geladeira a 4°C por 5 minutos;
8. As amostras foram centrifugadas por 1 minuto em 10.000rpm;
9. Retirou-se 600 µL do sobrenadante e transferiu-se para um tubo de 2ml;
10. Adicionou-se 200 µL de solução C3 e levou-se as amostras a geladeira a 4°C por 5 minutos;
11. As amostras foram centrifugadas a 10.000rpm por 1 minuto;
12. A solução foi transferida aproximadamente 750 µL para um tubo de 2ml;
13. Em seguida adicionou-se 1.200 µL da solução C4 ao sobrenadante;
14. Transferiu-se 675 µL para um filtro e centrifugou a 10.000rpm por 1 minuto. O filtrado foi descartado e o procedimento repetido por duas vezes;
15. Adicionou-se 500 µL da solução C5 e centrifugou em 10.000rpm por 1 minuto.
16. Cuidadosamente o filtro foi colocado em um tubo limpo de 2ml, evitando espalhar a solução C5;

17. Adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  da solução C6 no centro do filtro, centrifugando por 30 segundos a 10.000rpm,
18. O filtro foi descartado, ficando o DNA no tubo.

### 3.2.8 Concentração de DNA

A leitura da concentração de DNA foi realizada no espectro de DNA Nanodrop 2000 Espectrophotometer preparando-se um branco com solução tampão para calibrar o equipamento e, em seguida, sendo feita a leitura das amostras. Para realização dos cálculos para determinação da correção da concentração, utilizou-se a equação a seguir:

$$V_f = V_i \times C_i / C_f \quad (1)$$

Onde:

$C_i$ = amostra com maior concentração de DNA.

$C_f$ = amostra com menor concentração de DNA.

$V_i$ = 98,5 $\mu\text{L}$  de água ultrapura.

$V_f$ = volume final.

### 3.2.9 Reação em cadeia da polimerase (PCR)

Na reação de amplificação para uma amostra com volume final de 50  $\mu\text{L}$  foram utilizadas as soluções apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Compostos usados para o mix da PCR.

Reagentes	Volume
Tampão 10X PCR	5 µL
Mg <sup>2+</sup> , 50Nm	2 µL
dNTPs, 10Mm	1 µL
968F, 5µM	2 µL
139R, 5µM	2 µL
DNA	1 µL
Taq DNA-Polimerase 5ml/µL	0,2 µL
H <sub>2</sub> O Ultrapura	36,8 µL
Volume Final	50 µL

Fonte: A autora.

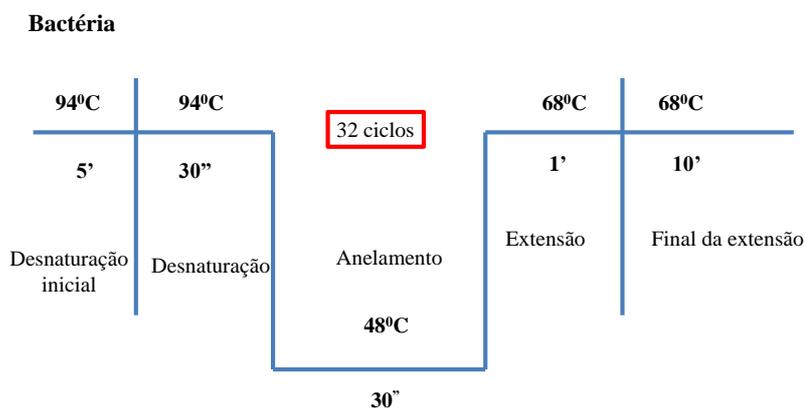
Os *primers* específicos para o domínio *Bacteria* e *Archaea* estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. *Primers* utilizados.

Posição	Sequencia	Domínio	Fonte
968 F	5' – AAC GCG AAG AAC CTT AC – 3'	<i>Bacteria</i>	Nielsen <i>et al.</i> , (1999)
1392 R	5' – ACG GGC GGT GTG TAC – 3'		
GC clamp	5' – CGC CCG GGG CGC GCC CCG GGC GGG GCG GCG GGG GCA CGG GGG – 3'		
1100 F	5' – AAC CGT CGA CAG TCA GGY AAC GAG CGAG – 3'	<i>Archaea</i>	Kudo <i>et al.</i> , (1997)
1400 R	5' – CGG CGA ATT CGT GCA AGG AGC AGG GAC – 3'		
GC clamp	5' – CGC CCG CCG CGC GCG GCG GGC GGG GCG GGG GCA CGG GGG – 3'		

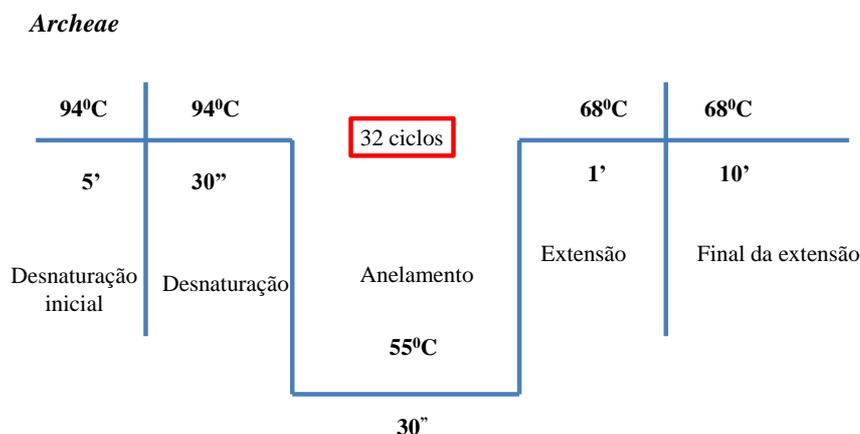
Após preparação da mistura (mix) apresentada na Tabela 4, as reações para amplificação do fragmento 16 S de DNAr foram realizadas em termociclador (*My Cycler Thermalcycler* da Bio Rad). As temperaturas e o número de repetições para cada ciclo (*Bacteria* e *Archaea*) foram realizados conforme apresentado nas Figuras 16 e 17.

Figura 16. Temperatura e número de ciclos para *Bacteria*.



Fonte: A autora.

Figura 17. Temperatura número de ciclos para *Archaea*.



Fonte: A autora.

### 3.2.10 Separação dos fragmentos dos genes amplificados por PCR utilizando a eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE).

O gradiente do gel de poliacrilamida foi preparado a partir de soluções estoque de acrilamida, contendo 0% de acrilamida e outra contendo 80% de acrilamida. O percentual de acrilamida nos géis utilizados foi: gradiente de 40% a 60% (do topo para

a base do gel) para o domínio *Archaea* e 45% a 70% para o domínio *Bacteria*. O procedimento para preparo da solução do gel encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. Procedimento de preparação do gel gradiente desnaturante.

	0%	45%	70%	40%	60%
0% (acrilamida) Stock	8 mL	6,125 mL	1,75 mL	7 mL	3,5 mL
80% (acrilamida) Stock	-	7,875 mL	12,25 mL	7 mL	10,5
APS 10%	70 µL	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL
TEMED	7 µL	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL

Fonte: A autora.

Em seguida, as soluções de concentração 40% - 60% (domínio *Archaea*) e 45%-70% (domínio *Bacteria*) foram transferidas simultaneamente para o “sanduíche” por meio do aparelho injetor e, após 10 minutos, adicionada a solução do gel de 0% para formação dos “poços” com auxílio do “pente”.

Após polimerização do gel, os “poços” foram lavados com a solução tampão da câmara eletroforética (7 litros de água ultra-purificada acrescida de 140 mL de TAE 50 X) e inoculadas com 5 µL do produto da PCR homogeneizado com 1 µL de loading dye.

As condições da eletroforese foram 220 Volts por 5 horas para ambos os domínios *Archaea* e *Bacteria*. Em seguida, o gel foi corado em solução de brometo de etídio por 15 minutos; lavado com água Milli-Q por 5 minutos; e exposto a 254 nm UV para foto documentação por meio do Transiluminador UV 302nm T26M Bioagency.

### 3.2.11 Análises estatísticas

Foi aplicado o coeficiente de correlação de Pearson, por ser esta uma ferramenta de estatística descritiva que compara a relação entre duas variáveis. Ele é representado por  $\rho$ , que varia entre  $-1 \leq \rho \leq 1$  (MONTGOMERY e RUNGER, 2013).

Onde:

$\rho=1$  mostra uma forte relação entre as variáveis;

$\rho=0$  não existe correlação, ou seja, as variáveis não dependem linearmente uma da outra;

$\rho = -1$  mostra uma forte correlação negativa entre as variáveis.

O  $\rho$  foi calculado através da equação 1, a seguir:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde,

$x$  e  $y$  são os valores medidos das variáveis.  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são os respectivos valores médios.

## Capítulo 4

\*\*\*\*\*

### **Resultados e Discussões**

\*\*\*\*\*

Os resultados e discussões serão divididos em dois tópicos. No Tópico 4.1 serão discutidos os resultados obtidos no experimento 1, no sistema em escala piloto, monitorado pela UFPE e no Tópico 4.2 serão discutidos os resultados obtidos no experimento 2, com os reatores de bancada.

#### **4.1 Experimento 1 - Sistema em escala piloto**

##### Caracterização do efluente da lavanderia

Na Tabela 7 são apresentados os resultados médios para os parâmetros de caracterização do efluente gerado pela lavanderia em estudo, para amostras coletadas durante uma semana do mês de Agosto de 2012. A partir da Tabela 7, observa-se que há grande variabilidade nos resultados, principalmente para os parâmetros: cor, DQO, salinidade e pH. Os autores citados na Tabela 7 (FERRAZ *et al.*, 2012; AMARAL *et al.*, 2014) desenvolveram trabalho em uma lavanderia de pequeno porte na cidade de Caruaru-PE, enquanto que o presente trabalho foi desenvolvido em empresa de médio porte, que utiliza diversos processos de beneficiamento, maiores quantidades e tipos de corantes e produtos químicos.

Um parâmetro que merece atenção é o potencial de oxirredução que tanto no presente trabalho, quanto no trabalho de Amaral *et al.*, (2014) já aparece negativo no tanque de equalização (-277 mV). Estes valores devem estar associados à ocorrência de degradação anaeróbia no tanque de equalização. Outro parâmetro que merece destaque é a DQO, principalmente a DQO filtrada, que é inferior à obtida nos estudos anteriores, o que pode dificultar a remoção de cor, por limitação na disponibilidade de elétrons para quebra das ligações azo. No entanto, como esta empresa utiliza uma quantidade bem superior de produtos químicos e tipos diferentes de corantes, não é possível inferir sobre a origem da matéria orgânica.

Tabela 7. Resultados dos parâmetros de caracterização do efluente têxtil gerado na lavanderia em estudo.

Parâmetro	Unidade	Referências		
		presente trabalho	Amaral <i>et al.</i> , 2014	Ferraz <i>et al.</i> , 2012
Temperatura	( <sup>0</sup> C)	27±1,2	30	31
pH	-	7,47±0,69	-	6,9
Condutividade Elétrica	(mS/cm)	4,79±1,26	-	4,2
Salinidade	‰	3,2±1,35	4,4±0,95	2,6
Potencial de Oxirredução	(mV)	-162±215	-277±144	-
Alcalinidade Parcial	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	390±65	270±189	220
Alcalinidade Total	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	510±17	349±220	335
Cor Real	(Pt/Co)	228±119	-	-
Cor Aparente	(Pt/Co)	604±456	-	-
DQO Bruta	(mg O <sub>2</sub> /L)	692±459	1082±632	880
DQO Filtrada	(mg O <sub>2</sub> /L)	401±170	587±250	728

Fonte: A autora.

#### 4.1.1. Produtos químicos usados na lavanderia

Os produtos químicos, utilizados na lavanderia em estudo, foram monitorados mensalmente. Um fato que merece destaque se refere aos corantes usados por esta lavanderia, uma vez que estes não possuem em suas embalagens nenhuma informação sobre a característica ou estrutura química. Desta forma, cinco, dentre os corantes mais utilizados nos processos de beneficiamento pela lavanderia, foram submetidos a análises para determinação de suas massas e composição química (DRX e infravermelho). Os cinco corantes foram, portanto, identificados e quantificados. O total destes cinco corantes utilizados durante o período experimental (22 meses) foi de 3.968 kg de um volume total de 6.024 kg de corantes utilizados.

Na Tabela 8, serão apresentadas as concentrações em kg/d dos corantes utilizados. O que indica uma alta concentração de corantes utilizados durante o processo de beneficiamento, quando se compara aos valores obtidos por Amaral (2011), que observou consumo total de 879 kg corantes sendo 779 kg (2,19 kg/d) do corante azo *Direct Black 22* durante 14 meses de experimento, representando uma concentração inferior à concentração (kg/d) de corante utilizada no atual trabalho. Segundo van der Zee (2002) alguns corantes apresentam baixo grau de fixação (50-80%) em tecidos, o que resulta em altas cargas nas águas residuais. Devido ao elevado

consumo de corantes na região do APLCP, são descartados efluentes com pouco ou nenhum tratamento nos corpos hídricos ocasionando grandes impactos ao meio ambiente.

Tabela 8. Corantes consumidos durante o período experimental.

Produto Químico	Total (kg)	kg/d
Amarelo Ouro Diressul	48	0,07
Boudeaux RDT Diressul	165	0,25
Castanho FSB Diressul	2.225	3,37
Denin Blue GB Diressul	195	0,30
Oliva RDTT Diressul	885	1,34
Preto RDT VLS 200 Diressul	755	1,14
Verde Diressul	20	0,05
Amarelo Drimarem CL5B	418	0,63
Azul Drimaren CLR	80	0,12
Laranja Drimaren CL3R	79	0,12
Turquesa Drimaren CLB	173	0,26
Vermelho Drimaren CL5B	447	0,68
Preto Direto D Jag-S	100	0,15
Castanho Biossulphor CS	100	0,15
Azul Marinho Indosol	20	0,02
Preto Solar	40	0,06
Verde Oliva	13	0,02
Pasta Pigmentada Amarelo Gema	70	0,10
Pasta Pigmentada Rosa Flúor	25	0,04
Pasta Pigmentada Verde Cloro	25	0,04
Pasta Pigmentada Rosa Pink	15	0,04
Pasta Pigmentada Laranja	15	0,02
Pasta Pigmentada Lux Prata	6	0,02
Pasta Pigmentada Azul Flúor	35	0,01
Pasta Pigmentada Violaeta Flúor	5	0,01
Pasta Pigmentada Verde Flúor	20	0,03
Pasta Pigmentada Vermelho BSB	10	0,02
Pasta Pigmentada Branca	65	0,23
<b>Total</b>	<b>6.024</b>	

Fonte: A autora

Amaral *et al.* (2014) observaram a variação de consumo de metabissulfito de sódio entre 6,67 a 7,45 kg/d durante período experimental de 13 meses em empresa de pequeno porte, o que resultou em teor de sulfato médio no efluente de 343mg/L  $SO_4^{2-}$ . No presente trabalho o consumo de 13,52 kg/d de metabissulfito de sódio resultou em teor de sulfato de 264 mg/L  $SO_4^{2-}$ . Estes valores são relevantes uma vez que o sulfato é intermediário da via de hidrólise do metabissulfito. A Tabela 9 mostra os principais produtos químicos consumidos pela lavanderia em estudo.

Tabela 9. Produtos químicos e quantidades utilizadas durante o período experimental de 22 meses

Produto	Total (Kg)
Ácido Oxálico	25
Ácido Acético	1.790
Cloro	930
Hidróxido de Sódio	1.095
Peróxido de Hidrogênio	845
Metassilicato de Sódio	1.725
Permanganato de Potássio	1.020
Metabissulfito de Sódio	8.925
Barrilha de Carbonato de Sódio	2.525
Branca	500
Oxidante Diressul	600
Sodyefide B. Liq.	4.250
Trisize AB 3000	400
Ceramim HB	140
Biofix	350
Trifloc	200

Fonte: A autora.

#### 4.1.2. Resultados dos parâmetros físico-químicos.

O efluente equalizado na caixa alimentadora apresentou pH com variação em FI de 6,7-9,0 e, em FII, de 6,6-9,0. Essa variação é decorrente do uso dos diferentes produtos químicos durante o processo de beneficiamento das peças. As variações correspondentes observadas para o efluente do reator UASB em FI foram de 6,4 a 8,9 e, em FII, de 5,6 a 8,8.

Em relação ao Potencial Redox (PR), o reator UASB apresentou PR entre -252,19 e -282,47mV nas duas fases de operação, indicando condições anaeróbias, além de potencial redutivo mais compatível com ambiente para redução de sulfato (-220 mV) do que para metanogênese (-350mV a -600mV). Já no biofiltro BAS condições oxidativas foram estabelecidas, compatíveis com processo aeróbio, com PR variando entre 20,66 e 64,22mV, dados referentes à FI e FII, respectivamente. Os resultados obtidos na lavanderia em estudo mostram que o efluente já sofre degradação na caixa alimentadora.

Quanto ao teor de cloretos afluente do reator UASB foi de  $1193 \pm 170$  mg Cl<sup>-</sup>/L e  $1211 \pm 181$  mg Cl<sup>-</sup>/L, para FI e FII, respectivamente (Tabela 10). Valores superiores aos 133 mg Cl<sup>-</sup>/L obtidos por Wang *et al.* (2008) e semelhantes aos 948 mg Cl<sup>-</sup>/L, obtidos por Ferraz (2011). O grande problema com relação a altos níveis de cloreto em

efluentes é que estes não são removidos por processos biológicos, e podem interferir na qualidade da água do corpo receptor.

Tabela 10. Valores médios dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Unidade	Afluente UASB FI	Efluente UASB FI	Efluente BAS FI	Afluente UASB FII	Efluente UASB FII	Efluente BAS FII
Temperatura	( <sup>0</sup> C)	25±3	25±2	25±1	24±3,4	24±2,2	24±2,6
pH	-	7,9±0,3	7,6±0,8	8,2±0,6	7,9±0,5	7,7±0,6	8±0,4
CE	(mS/cm)	4,6±0,6	4,9±0,8	4,9±0,5	4,4±0,6	4,6±0,7	4,6±0,6
Salinidade	‰	2,4±0,3	2,6±0,5	2,6±0,3	2,3±0,4	2,5±0,5	2,4±0,3
Alcalinidade Parcial	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	336±81	279±107	260±113	344±123	310±144	237±142
Alcalinidade Total	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	310±104	359±131	303±125	420±154	378±171	283±155
Cloretos	mg Cl <sup>-</sup> /L	1193±170	1180±152	1359±90	1211±167	1263±181	1228±204

Fonte: A autora.

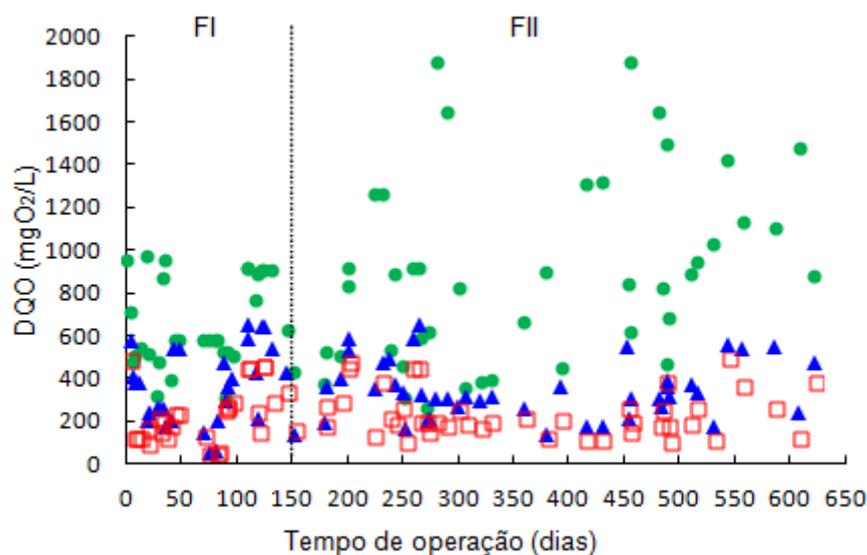
#### 4.1.3 Remoção de DQO, cor, sulfato e AGV pelos reatores sequencias UASB-BAS

##### ✓ Remoção de DQO

A DQO no efluente do reator em FI (664 mg de O<sub>2</sub> / L) foi menor do que em FII (926 mg de O<sub>2</sub> / L), Figura 18. Em FI devem-se ao uso predominante de corante em pasta, que eram usados por meio de pistola, sem acontecer o processo de desengomagem, assim, a desengomagem não foi amplamente realizada fazendo com que o nível de DQO encontrado em FI fosse baixo. No entanto, em FII o processo de desengomagem era dominante o que produziu níveis de DQO comuns para efluente de processamento têxtil. A carga orgânica volumétrica (COV) encontrada para o afluente do reator UASB foi de 1,77 e 1,41 kg DQO / m<sup>3</sup>.d, para FI e FII, respectivamente. Os valores correspondentes para o afluente do reator aeróbio foram 1,33 e 0,73 kg DQO/ m<sup>3</sup>.d, para FI e FII, respectivamente. Embora o aumento do TDH de 16 horas para 4d tenha diminuído a COV, a eficiência de remoção de DQO no reator UASB aumentou de 44% para 62%, o que é estatisticamente relevante (p=0,001), enquanto que para o sistema aumentou de 64% para 75%. Esse resultado é próximo ao que comumente encontrado para a remoção de DQO de reais ou sintéticas efluentes têxteis, como

obtida por Firmino *et al.* (2010), em que a eficiência de remoção de CQO variou de 60 a 65% num reator UASB alimentado com efluente têxtil real usando um TDH de 20 horas.

Figura 18. DQO ao longo do período operacional: (●) afluente, (▲) efluente do UASB, e (□) efluente do sistema.



Fonte: A autora.

No entanto, uma maior eficiência de remoção de DQO é relatada quando o efluente têxtil é misturado com outro tipo de águas residuais. Somasiri *et al.* (2008) obtiveram eficiência de remoção de DQO somente com reatores anaeróbios acima de 90%, com TDH de 24h para efluente têxtil real com adição de nutrientes. Esta eficiência bem superior à obtida no presente trabalho possivelmente foi decorrente das características mais amenas do efluente associada ao elevado valor de TDH aplicado em conjunto com a suplementação nutricional, não efetuada no presente trabalho. No entanto, Somassiri *et al.* (2010) observaram que a eficiência na remoção de DQO diminui com o aumento da concentração de corantes, mesmo com a adição de co-substrato em efluente sintético. Senthilkumar *et al.* (2011) obtiveram 88,5% de eficiência de remoção de DQO utilizando TDH de 24h em reator UASB, para efluente têxtil misturado com efluente de sagu na proporção de 30:70. Quando a proporção do efluente têxtil foi aumentada a eficiência do sistema diminuiu.

Já Isik e Sponza (2005), operando um reator UASB tratando efluente têxtil sintético, composto de uma mistura de 5 corantes tipo azo, reduziram o TDH de 100 para 6 horas, e observaram que a eficiência de remoção de DQO diminuiu de 79,9% para 29,4%.

### ✓ Remoção de cor e sulfato

A remoção de cor foi significativamente influenciada pela característica do efluente gerado na indústria têxtil. O comportamento da eficiência de remoção de cor é apresentado na Tabela 11. A tabela mostra que o aumento do TDH, do UASB de 16h para 4 dias, não resultou em aumento significativo da remoção de cor. Entretanto, o aumento do TDH resultou em aumento na eficiência de remoção de sulfato no reator UASB, que passou de 26% em FI para 75% em FII, o que sugere que ocorreu competição pelos doadores de elétrons para redução de sulfato em relação à redução dos corantes. O valor médio do potencial redox obtido para FII, no efluente do reator UASB (-252,19mV), indica ambiente favorável à redução de sulfato, processo predominante nesta unidade. De acordo com Dos Santos *et al.* (2005) a redução de sulfato pode ser energeticamente mais favorável que a redução de alguns corantes.

Por outro lado, alguns corantes podem ter sua redução favorecida em relação ao sulfato. Prato-Garcia *et al.* (2013), investigaram a influência de diferentes grupos funcionais, e a posição relativa para as ligações azo em diferentes tipos de corantes azo durante o processo de redução do sulfato. De acordo com os autores a presença dos corantes mono-azo orange 7 (AO7) e di-azo black 113 (AB113) praticamente não influenciou a redução do sulfato (86% de eficiência de remoção). No entanto, os autores relatam que a eficiência de redução de sulfato diminuiu para 54% quando se utilizou o corante di-azo red 151 (AR151). Portanto, dependendo da estrutura química dos corantes, da disponibilidade e fonte de matéria orgânica tanto a remoção de cor, quanto a remoção de sulfato, pode ser inibida durante o tratamento anaeróbico de efluente têxtil contendo sulfato.

No presente trabalho, o processo de redução de sulfato em condições anaeróbias deve ter sido via formação de sulfeto. Os resultados apresentados na Tabela 11 indicam aumento na concentração de sulfato no efluente do BAS. O sulfeto formado no reator UASB foi parcialmente oxidado sob condições aeróbias, resultando em concentrações de sulfato mais próximas daquelas detectados no afluente sistema em FII, quando o TDH foi aumentado de 12 h para 3 dias. O sulfato, que deve ter inibido de certa forma a remoção de cor (53% em FII) em ambiente anaeróbio, não foi eficientemente removido no sistema (36% em FII).

Desta forma, conclui-se que o aumento do TDH em FII para 4 dias foi responsável pela melhor eficiência de remoção de sulfato no UASB, com baixa eficiência no sistema para remoção de sulfato, e não provocou a melhoria esperada na remoção de cor pelo sistema em comparação com o TDH de 12 horas, aplicado em FI.

Tabela 11. Valores de cor e sulfato para afluente e efluente de cada unidade de tratamento e eficiência de remoção destes parâmetros nas unidades de tratamento.

	Afluente do UASB	Efluente do UASB	Efluente do BAS
Cor em FI	536±459 Pt/Co	282±321 Pt/Co	169±161 Pt/Co
Cor em FII	753±672 Pt/Co	325±279 Pt/Co	211±186 Pt/Co
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) em FI	323±35	238±58	204±58
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) em FII	268±63	61±72	176±76
	UASB	BAS	Sistema
Eficiência de remoção de cor real em FI	46±24%	41±24%	62±22%
Eficiência de remoção de cor real em FII	53±28%	36±22%	67±23%
Eficiência de remoção de sulfato em FI	26±13%	14±15%	37±15%
Eficiência de remoção de sulfato em FII	75±29%	20±16%	36±21%

Fonte: A autora.

## ✓ Ácidos Graxos Voláteis (AGV)

A Tabela 12 apresenta as concentrações dos ácidos graxos voláteis detectados por cromatografia ao longo do sistema, durante as fases operacionais FI e FII.

Tabela 12. Concentrações dos ácidos graxos voláteis.

Ácido	Concentração de ácidos ao longo do sistema operacional (mg/L)					
	Afluente		Ef. UASB		Ef. BAS	
	F-I	F-II	F-I	F-II	F-I	F-II
Acético	138±13	185±78	69±3,1	113±7,6	30±7,3	107±21,84
Propanóico	2,6±0,68	46±19	2,3±0,81	-	2,88±1,72	-
Butanóico	-	-	-	-	-	-
Isopentanóico	35±33	14±7	91±2,94	-	29±0,97	-
Pentanóico	16±2	-	38±15	8,86±	10±0,71	-

Fonte: A autora.

A acetogênese foi a principal rota metabólica de remoção da matéria orgânica tanto em FI como em FII. A produção de acetato já ocorria no próprio reservatório de alimentação dos reatores, com concentrações baixas no efluente do sistema.

Vale destacar também que, apesar de terem sido detectados outros ácidos no afluente do sistema (provavelmente formados no reservatório de alimentação dos reatores), eles não se acumularam nos reatores UABS e BAS; com exceção para o do ácido isopentanóico, produzido em FI, no reator UASB e consumido no BAS. Isso indica que as populações microbianas, bem como o equilíbrio termodinâmico, estavam bem estabelecidos nas unidades de tratamento.

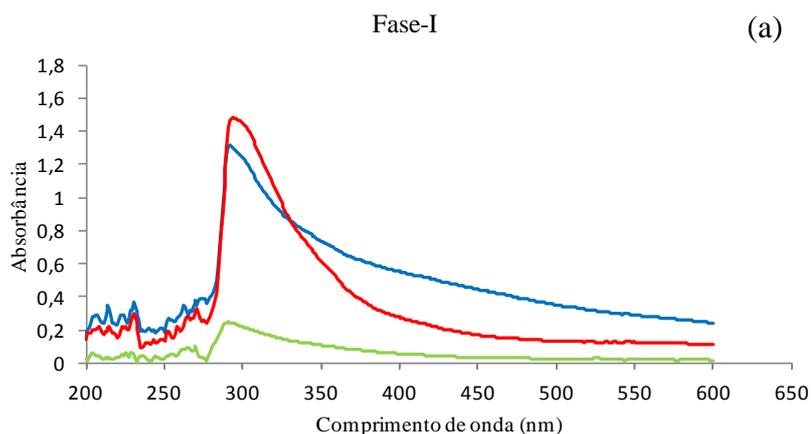
A partir do acetato, a sulfetogênese e a metanogênese devem ter sido as rotas metabólicas predominantes no reator UASB. Observa-se que os micro-organismos aeróbios consumidores de ácidos devem ter se desenvolvido (ou se adaptado às características do efluente) no BAS, em F-I, sendo responsáveis por uma eficiência de 78% de remoção de ácido acético nessa fase.

### 4.1.3 Aminas Aromáticas

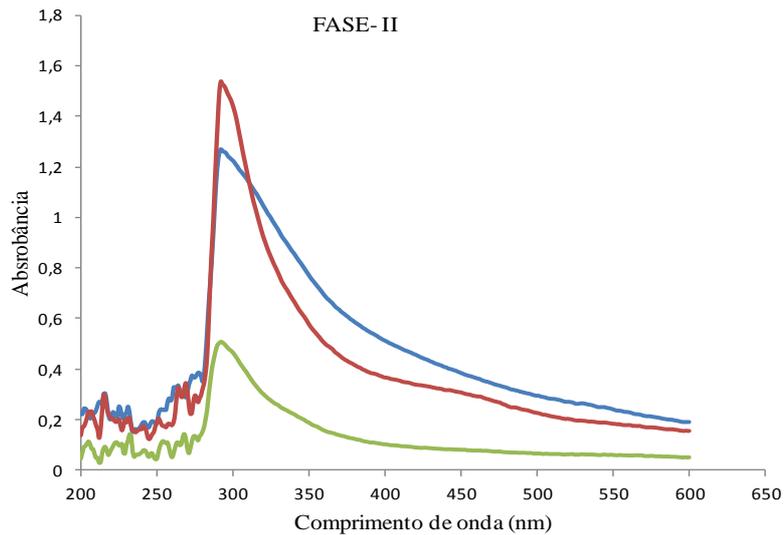
De acordo com Pinheiro et al. (2004), as aminas aromáticas mostram intensa absorção de luz na faixa de 260 a 300 nm. Nesta faixa de varredura não se observa interferência de contaminantes que estão, normalmente, presentes em águas residuárias têxteis ou são subprodutos da degradação anaeróbia.

A Figura 19 apresenta um espectro de varredura (de 200 a 400 nm) representativo das Fases I e II, realizado como forma de avaliar, qualitativamente, a formação de aminas aromáticas. O efluente do reator UASB apresentou maiores valores de absorbância, entre 288 e 300 nm, tanto em relação ao afluente do sistema, como ao efluente do reator aeróbio, em todas as fases. Isto é um indicativo de que a remoção de cor no reator UASB ocorreu via formação de aminas aromáticas, que apresentam absorção de luz entre 288 e 300 nm, com posterior remoção em condições aeróbias.

Figura 19. Espectro de absorção de luz na faixa UV-Vis para as amostras representativas das fases FI (a) e FII (b), para o afluente do reator UASB (—), efluente do UASB (—) e efluente do BAS (—).



(b)



Fonte: A autora.

## 4.2 Experimento 2 - Sistema em escala de bancada

O valor médio da temperatura para ambos os reatores R1 e R2 foi de  $25 \pm 1,4^\circ\text{C}$ . O pH, tanto no afluente como no efluente dos reatores R1 e R2, esteve entre 7,4 e 7,5, durante todo o período experimental. Tanto a temperatura na faixa mesofílica, quanto o pH próximo da neutralidade estão adequados para processo anaeróbio (GUO *et al.*, 2007; KILIC *et al.*, 2007; SARATALE *et al.*, 2011). Os valores de pH são próximos aos obtidos na lavanderia em estudo, em que o pH afluente foi de  $7,9 \pm 0,4$  (Tabela 7).

### 4.2.1 Remoção de DQO pelos reatores de bancada

Os resultados obtidos para a DQO média ao longo do período operacional estão apresentados na Tabela 13. A carga orgânica volumétrica (COV) média afluente foi de 1,33; 1,54 e 1,53 kg DQO/m<sup>3</sup>.d para FI, FII e FIII, respectivamente. A variação da COV em FI deu-se por problemas de solubilização do amido.

Tabela 13. Valores de DQO para afluente e efluente de cada unidade de tratamento e eficiência de remoção de DQO nas unidades de tratamento e sistema.

	Afluente	Efluente de R1	Efluente de R2
DQO em FI	1.334±340 mg/L	387±259 mg/L	306±282 mg/L
DQO em FII	1.530±264 mg/L	495±172 mg/L	603±205 mg/L
DQO em FIII	1.534±284 mg/L	469±64 mg/L	442±74 mg/L
	R1	R2	
Eficiência de remoção de DQO Bruta/Filtrada em FI	72±17%	78±18%	
Eficiência de remoção de DQO Bruta/Filtrada em FII	67±10%	59±10%	
Eficiência de remoção de DQO Bruta/Filtrada em FIII	69±6%	70±8%	

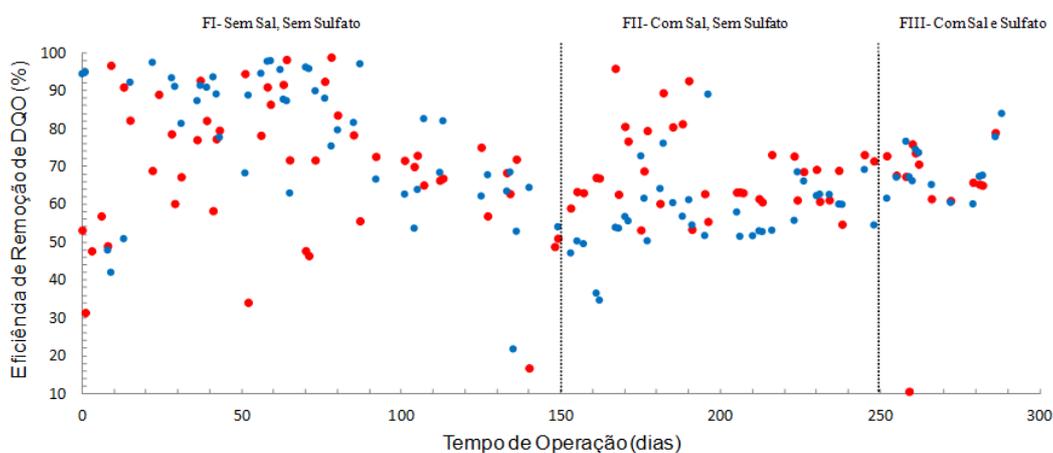
Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para DQO (Figura 20) indicam que a micro-aeração em R2 favoreceu a remoção de matéria orgânica na FI (72% para R1 e 78% para R2), quando o nível de salinidade foi baixo (1,9 ‰). No entanto, a eficiência de remoção de DQO diminuiu para 59% em R2 durante FII, indicando sensibilidade da comunidade microbiana ao aumento da salinidade de 1,9‰ para 3,2‰. Em FIII o comportamento de R1 foi recuperado, com 70% de eficiência de remoção de DQO. Essa aparente recuperação de comportamento pode estar tanto associada à adaptação microbiana ao nível de salinidade aplicada, quanto a uma melhoria proporcionada pela adição de sulfato (principalmente na zona anaeróbia de R2). Após análises do teste-t de student observou-se que só houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) quanto à remoção de DQO em R2, na fase FII quando a salinidade foi aumentada. Entre as demais fases (FI e FIII) o comportamento foi semelhante estatisticamente em relação à remoção de DQO.

Uygur e Kergi (2004) operando reator em batelada sequencial observaram que quando a concentração de sal variou de 0 a 6‰, a eficiência de remoção de DQO, nitrogênio e fosforo diminuiu. Khelifi *et al.* (2008) observaram que um aumento na carga orgânica aplicada a um reator de batelada contínuo tratando efluente têxtil sintético, provocou redução da eficiência de remoção de DQO, que foi atribuída à toxicidade do corante azo, cuja carga foi proporcionalmente também aumentada. Balapuare *et al.* (2015) utilizaram reator microaerofílico para tratamento de efluente têxtil sintético, composto por uma mistura de 6 corantes azo, salinidade, amido e glicose como fonte de matéria orgânica. Os autores observaram diminuição da

eficiência da remoção de DQO (de 97 para 79) com o aumento da carga orgânica (de 7,2 para 14.4 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), proporcionada por diminuição do TDH de 24h para 12h.

Figura 20. Resultados obtidos para eficiência de remoção de DQO ao longo do período operacional nos reatores R1(●) e R2 (●).



Fonte: A autora.

#### 4.2.2 Remoção de cor pelos reatores de bancada

O comportamento de remoção de cor também foi semelhante nos dois reatores (Figura 21). Apesar disso, em relação à FI ( $78\pm 10\%$  para R1, e  $80\pm 12\%$  para R2) também se observou uma perda na capacidade de remoção de cor em FII ( $73\pm 17\%$  para R1, e  $71\pm 11\%$  para R2) e em FIII ( $65\pm 9\%$  em R1, e  $69\pm 11\%$  para R2). Esses resultados poderiam indicar sensibilidade da comunidade microbiana à salinidade, em FII, e certa desvantagem termodinâmica para redução do corante na competição com a redução do sulfato pelo doador de elétrons, em FIII. No entanto, os resultados da análise estatística não indicaram haver diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre a remoção de cor entre R1 e R2 em nenhuma das fases.

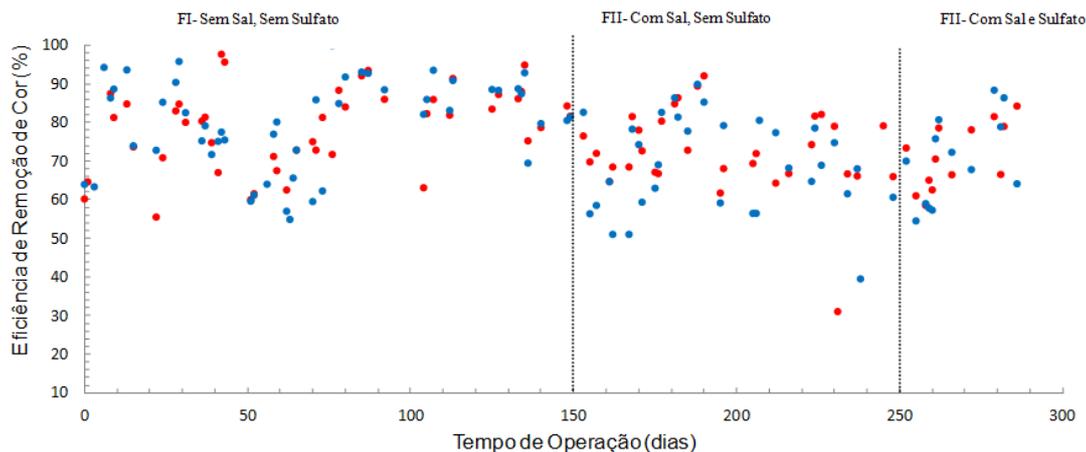
Quando se compara os resultados de R2 (reator anaeróbico micro-aerado) entre as diferentes fases operacionais, se observa que em FI e FII não houve competição entre os processos de redução do corante e do oxigênio pelos doadores de elétrons.

Desta forma, em FI e FII a estratificação vertical dos processos de remoção de cor, na base do reator, e repiração aeróbia, na zona intermediária, funcionou como esperado. No entanto, em FIII houve uma forte correlação negativa entre as variáveis sulfato x cor (Tabela 15), indicando que o sulfato competiu com o corante pelos doadores de elétrons em FIII. Essa discussão está ampliada no item 4.2.3.

A eficiência de remoção de cor relativamente elevada obtida no presente trabalho pode ser atribuída ao catabolismo do amido como co-substrato essencial para doação de elétrons para quebra das ligações azo do corante (WIJETUNGA *et al.*, 2010). Balapure *et al.* (2015) observaram que o aumento da carga orgânica (de 7,2 para 14.4 kg DQO/m<sup>3</sup>.d valores) provocou redução na eficiência de remoção de cor em reator micro-aerofílico. Entretanto, no presente trabalho não se verificou variações significativas quanto à COV em nenhuma das fases.

Franciscon *et al.* (2010) avaliaram a tratabilidade de corantes azo utilizando reatores sequencias micro-aerofílico e aeróbio na degradação de efluentes têxteis, com 0,1 g/L de NaCl, 100 mg/L de corante, 3 g/L de glicose e 1 g/L de piruvato como doadores de elétrons. Os autores utilizaram uma mistura de 4 corantes azo: Amarelo Reativo 107(RY107), Reactive Black 5 (RB%), Reactive Red 198 (RR198), Direct Blue 71 (DB71) e obtiveram eficiência de remoção de cor que variou de 94 a 100%, quando o TDH variou de 72 a 168h, utilizando *Klebsiella sp.* Os autores atribuem o bom comportamento ao tempo de incubação em condições micro-aerofílicas de 48h a 168h.

Figura 21. Variação na eficiência de remoção de cor nos reatores R1 (●) e R2 (●).



Fonte: A autora.

### 4.2.3 Redução de sulfato

Os resultados obtidos para sulfato estão apresentados na Tabela 15. Para o reator R1 a eficiência de redução de sulfato foi igual a 59%, 60% e 67%, respectivamente para FI, FII e FIII. O entanto, o amido não é a fonte de matéria orgânica preferida pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) que, em geral, preferem acetato (MUYZER e STAMS, 2008).

Para R2 as eficiências foram iguais a 55%, 52% e 36% para FI, FII e FIII, respectivamente (Tabela 14). As menores eficiências observadas em R2 em comparação com R1 podem ser creditadas aos mesmos fatores apresentados para R1, somados ao efeito da micro-aeração, que faz com que o sulfeto formado anaerobiamente seja reconvertido em sulfato na presença de oxigênio. A influência do oxigênio é mais notada em FIII, possivelmente pela maior disponibilidade de sulfato no afluente do reator R2.

No presente trabalho a adição de sulfato não alterou a remoção de cor. Portanto o sulfato não concorreu com o corante azo pelos aceptores de elétrons. Desta forma ambos os processos ocorreram em ambiente anaeróbio. Resultados semelhantes foram obtidos por Prato-Garcia *et al.* (2013) que observaram a ausência de concorrência entre a descoloração do corante azo e a redução do sulfato para os equivalentes

redutores. Esses resultados são importantes, pois o sulfeto, produzido em ambiente anaeróbio a partir da redução do sulfato, pode ser também doador de elétrons para redução de corantes azo, representando uma interessante rota para a descoloração de efluentes contendo corantes tipo azo no processo anaeróbio/aeróbio sem requisitos adicionais de nutrientes.

As BRS possuem um importante papel na redução de corantes tipo azo uma vez que efluentes de têxteis geralmente contem sulfato (CIRIK *et al.*, 2013). Ozdemir *et al.*, (2013) obtiveram elevadas eficiências de remoção de sulfato, cor e DQO em reator anaeróbio sulfetogênico. Quando os autores aumentaram a relação DQO/Sulfato de 0,67 para 0,8, a eficiência de remoção de sulfato passou de 68 para 91%. O teor de sulfeto (em mg/L) detectado em R1 foi de 30, 19 e 37 em FI, FII e FIII, respectivamente, enquanto os valores correspondentes para R2 foram 32, 19 e 30 (Tabela 14), o que indica que o sulfato foi reduzido a sulfeto em ambos os reatores.

Tabela 14. Concentração de sulfato e sulfeto com respectivas eficiências de remoção.

	Afluente	Efluente do R1	Efluente do R2
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) em FI	90±16	40±20	44±27
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) em FII	97±10	37±25	44±19
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) em FIII	400±99	163±41	255±47
Sulfeto (mg /L) em FI	0	30±5	32±4
Sulfeto (mg/L) em FII	0	19±2	19±4
Sulfeto (mg/L) em FIII	0	37±2	30±1
		R1	R2
Eficiência de remoção de Sulfato em FI		54±24%	52±28%
Eficiência de remoção de Sulfato em FII		61±24%	52±20%
Eficiência de remoção de Sulfato em FIII		60±23%	36±20%

Fonte: A autora.

A análise estatística descritiva entre os parâmetros DQO e Sulfato em R1, indicou que o aumento da eficiência de remoção de sulfato em FIII proporcionou aumento na correlação entre esses parâmetros, ou seja, aumentando a eficiência de remoção de sulfato aumenta a eficiência de remoção de DQO. Em R2, a correlação entre as variáveis em FI e FII foi fraca, entretanto, em FIII a correlação entre as variáveis foi moderada, Tabela 15.

A análise estatística descritiva da relação entre os parâmetros cor e sulfato em R1 indicou baixa correlação positiva entre as variáveis em FI e FII, entretanto, em FIII apresentou moderada correlação positiva entre as variáveis. Esses resultados indicam que o sulfato não competiu com o corante pelos elétrons disponíveis para redução do sulfato. Já em R2, em FI e FII foi baixa a correlação entre esses parâmetros, indicando, mais uma vez, que não houve competição pelos doadores de elétrons. No entanto, em FIII uma forte correlação negativa foi detectada entre cor e sulfato, o que ocorre como consequência da re-oxidação do sulfeto a sulfato na zona micro-aeróbia de R2. Assim apesar da eficiência de remoção de cor ter se mantido estável em FIII, a remoção de sulfato foi reduzida (Tabela 15).

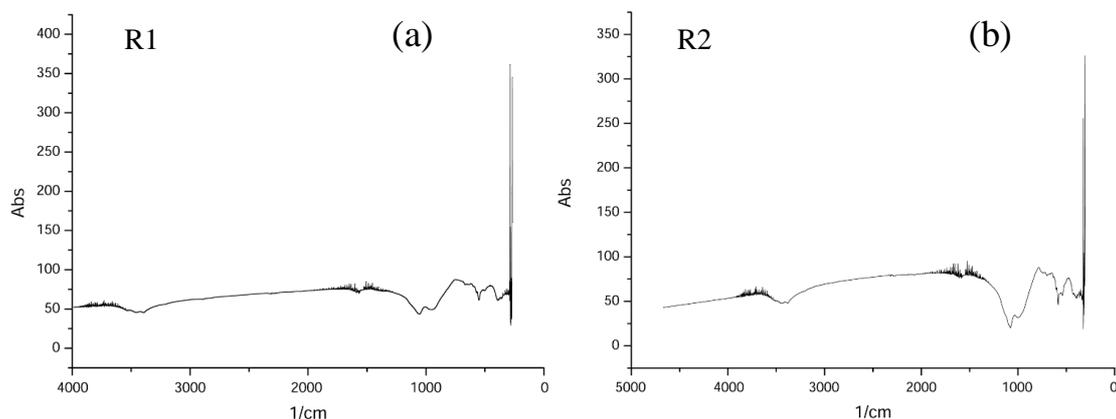
Tabela 15. Análise estatística descritiva das variáveis.

Sulfato X Cor	R1		R2	
	P	Análise	P	Análise
FI	0,150	Fraca correlação positiva entre as variáveis	0,450	Moderada correlação positiva entre as variáveis
FII	0,103	Fraca correlação positiva entre as variáveis	0,450	Moderada correlação positiva entre as variáveis
FIII	0,44	Moderada correlação positiva entre as variáveis	-0,730	Forte correlação negativa entre as variáveis
DQO X Sulfato	P	Análise	P	Análise
FI	0,143	Fraca correlação positiva entre as variáveis	-0,147	Fraca correlação negativa entre as variáveis
FII	0,365	Moderada correlação positiva entre as variáveis	0,254	Fraca correlação positiva entre as variáveis
FIII	0,880	Forte correlação positiva entre as variáveis	0,443	Moderada correlação positiva entre as variáveis

Fonte: A autora.

Ao longo da operação dos reatores foi detectada a presença de material precipitado, que se formou no interior dos reatores R1 e R2. A composição química desse material foi determinada por fluorescência de raios X, em espectrofotômetro de fluorescência de raios X. Após análise no banco de dados do aparelho de infravermelho, os picos são idênticos aos picos de sulfeto metálico (Figura 22).

Figura 22. Espectro de infravermelho das amostras de precipitado provenientes dos reatores: (a) R1 e (b) R2.

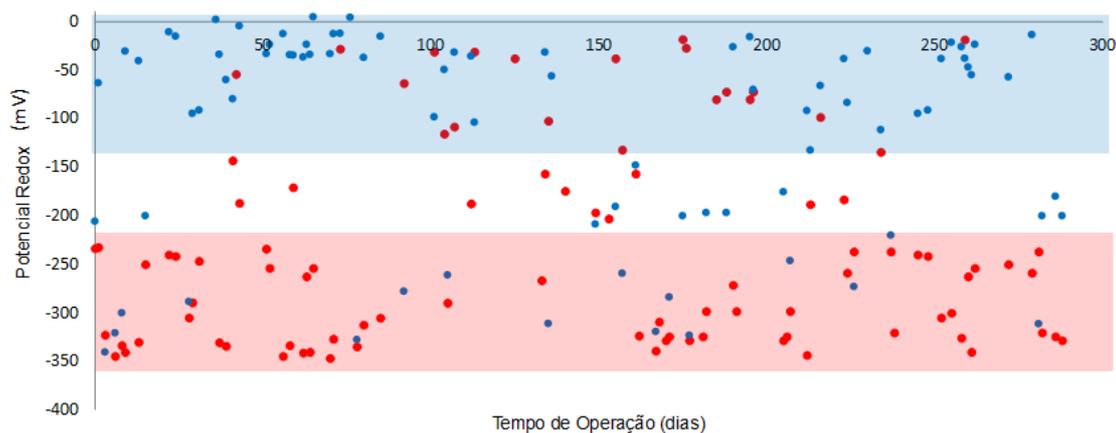


Fonte: A autora.

#### 4.2.3 Potencial de oxirredução (PR)

Os processos de redução de corante tipo azo são baseados em reações de óxido-redução e o corante azo atua comoceptor final de elétrons (OZDEMIR *et al.*, 2013). Os resultados obtidos para o PR são apresentados na Figura 23. Este se manteve negativo durante todo o período experimental no reator R1, indicando ambiente favorável redução de sulfato. Já no efluente de R2, valores menos negativos e, algumas vezes positivos, foram observados como consequência da micro-aeração realizada nesta unidade.

Figura 23. Variação do PR ao longo do período experimental R1(●) e R2 (●).



Fonte: A autora.

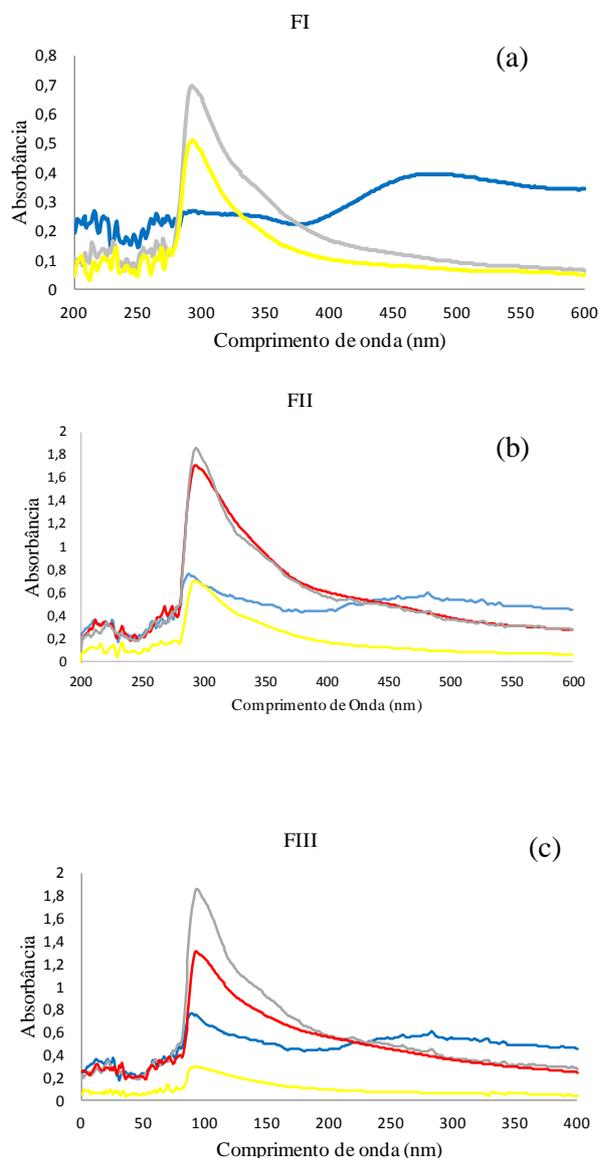
#### 4.2.4 Aminas aromáticas

As aminas aromáticas foram detectadas no efluente de ambos os reatores a partir de 30 dias de operação, em FI. No entanto, a redução no pico de absorvância na faixa de comprimento de onda entre 288-300nm, que indica remoção das aminas aromáticas, só passou a ser detectada a partir do dia 90 de operação, em FII, apenas em R2. O perfil de aminas aromáticas realizado em FII é apresentado na Figura 24. Na Figura 25a, com amostras coletadas no efluente de ambos os reatores no final de FI, se observa acúmulo de aminas aromáticas em ambos os reatores, apesar de pico de menor intensidade ser detectado no efluente de R2.

Nas fases FII e FIII, após a detecção da remoção de aminas aromáticas no efluente de R2, se traçou um perfil do espectro de absorção de luz com amostras coletadas também na posição intermediária, a 14 cm do fundo de R2. Para FII (Figura 24b) espectro observado para o afluente não apresenta pico na faixa de absorção de luz das aminas aromáticas (288-300nm) e apresenta pico em 475nm, comprimento de onda de detecção do corante azo DB22. O pico do corante diminui em ambos os reatores, com acúmulo de aminas no efluente de R1 e na amostra coletada a 14cm do fundo em R2. As aminas que acumularam a 14cm do fundo em R2 foram removidas

na zona aeróbia de R2, uma vez que se observa redução do pico de absorção de luz em 288-300 nm no efluente de R2 (Figura 24b). Esse comportamento de formação de aminas aromáticas na zona anaeróbia e remoção, na zona aeróbia de R2, foi mantido em FIII (Figura 24c).

Figura 24. Resultados de varredura na faixa de absorção espectrofométrica UV-VIS em amostra representativa de FI, FII e FIII, com amostras do (—) afluente, (—) efluente de R1, (—) a 14 cm do fundo de R2 e (—) efluente de R2.

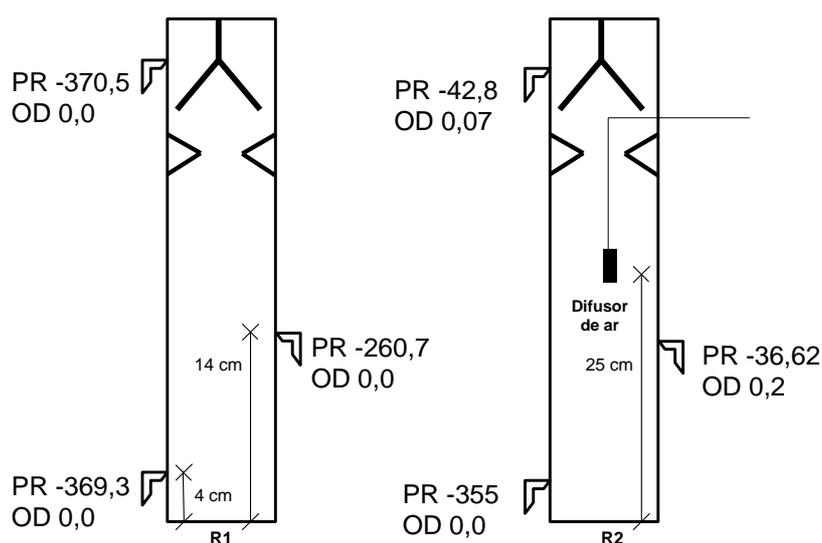


Fonte: A autora.

Associado a esses resultados, observa-se a partir do perfil de PR (Figura 25) que condições anaeróbias foram estabelecidas ao longo de toda a altura de R1. No

entanto, em R2, PR típico de ambiente anaeróbio foi detectado no fundo de R2 (PR = -355 mV), passando para valor próximo ao de processo aeróbio (-36 mV) na amostra recolhida a 14 cm do fundo, sendo essa condição aeróbia mantida no efluente final de R2 (-42 mV). Esses resultados indicam que condições favoráveis para a remoção de aminas aromáticas foram estabelecidas em R2, o que ajuda a fundamentar a remoção detectada nesse reator.

Figura 25. Variação do ORP e OD nos reatores R1 e R2 final de FII.



Fonte: A autora.

#### 4.2.5 Toxicidade

Os resultados provenientes do teste de toxicidade utilizando *Vibrio fischeri* como organismo indicador são apresentados na Tabela 16, expressos como fator de diluição (Fd). O teste não foi aplicado durante FI por não ter sido detectada remoção de aminas aromáticas em R2. O Fd indica a quantidade de vezes que a amostra foi diluída até não causar toxicidade. Desta forma, quanto maior o Fd maior a toxicidade do efluente ao organismo indicador. Valor de Fd igual a 1 indica que o efluente não apresentava toxicidade.

Tabela 16. Resultados obtidos para o fator de diluição do afluente e efluentes de R1 e R2, em FII e FIII.

Fase	Fator de diluição (Fd)		
	Afluente	R1	R2
FI	1	2	1
FII	2	14	1
FIII	2	16	1

Fonte: A autora.

Os resultados de toxicidade (Tabela 16) indicaram que o efluente têxtil sintético não apresenta toxicidade em FII, pois, o *Vibrio fischeri* é um micro-organismo indicador de ambientes salinos. Os resultados de FII indicam ainda que o corante azo DB22 não apresentava toxicidade para o organismo indicador. No entanto, pequena toxicidade foi detectada no afluente de FIII, indicando sensibilidade do organismo ao teor de sulfato aplicado (400 mg/L).

É importante destacar também que o reator R1 produziu efluente com toxicidade 16 vezes superior à obtida em R2 em FII e FIII, o que indica sensibilidade do organismo às aminas aromáticas formadas a partir da degradação anaeróbia do corante azo DB22. Essa toxicidade foi completamente removida em R2 e pode ser creditada à micro-aeração aplicada, que promoveu a remoção das aminas aromáticas.

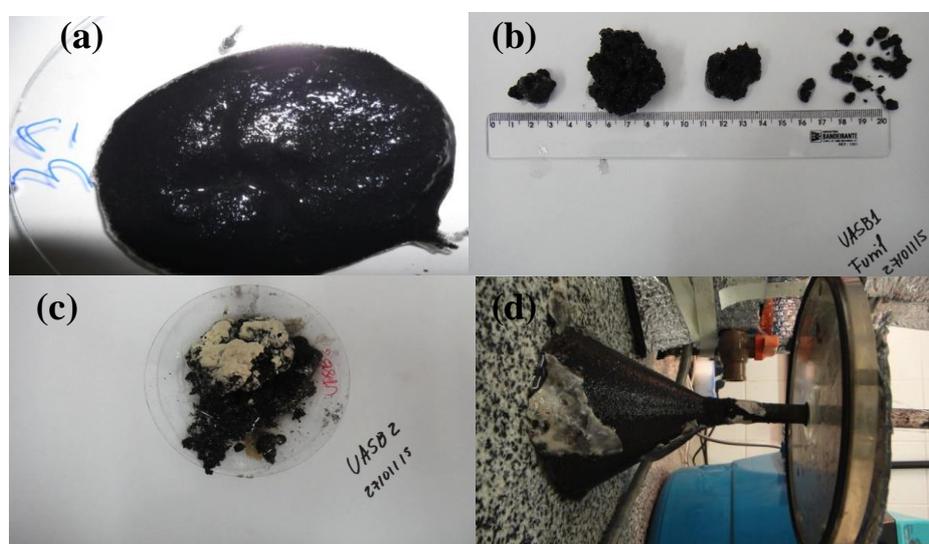
Portanto, R2 foi mais eficiente em reduzir a toxicidade em FII e FIII. Segundo a resolução CONAMA 430/11 o efluente para ser lançado no corpo receptor não pode apresentar ecotoxicidade, estando apenas o efluente do R2 em FII e FIII passível a liberação em corpo receptor. Estes resultados conferem à configuração de R2 (micro-aerofílica), uma possibilidade de aplicação para o tratamento de efluentes têxteis, com elevado teor de salinidade, sulfato e corantes azo, utilizando uma única unidade de tratamento.

#### 4.2.7 Ecologia Microbiana

Os resultados encontrados para DGGE indicam que houve importante seleção de micro-organismos a partir do inóculo. Embora a utilização de lodo proveniente do tratamento anaeróbio de águas residuais reais têxteis a utilização de apenas um tipo de

corante e uma única fonte de matéria orgânica, provavelmente causou esta mudança. Analisando os resultados para o domínio *Bacteria*, observa-se que as bandas de inóculo 2, 3 e 4 (Figura 27- coluna 1) foram praticamente removidas de ambos os reatores em FII (colunas 4 e 6). Outro ponto a destacar, refere-se ao aparecimento das novas bandas 24, 25, 28, 29 e 30 (colunas 6 e 7 para R2). Além disso, foi realizada a DGGE utilizando amostra coletada em torno do funil, devido à importância da espessura do biofilme formado, que esteve associado à formação de material precipitado (Figura 26d).

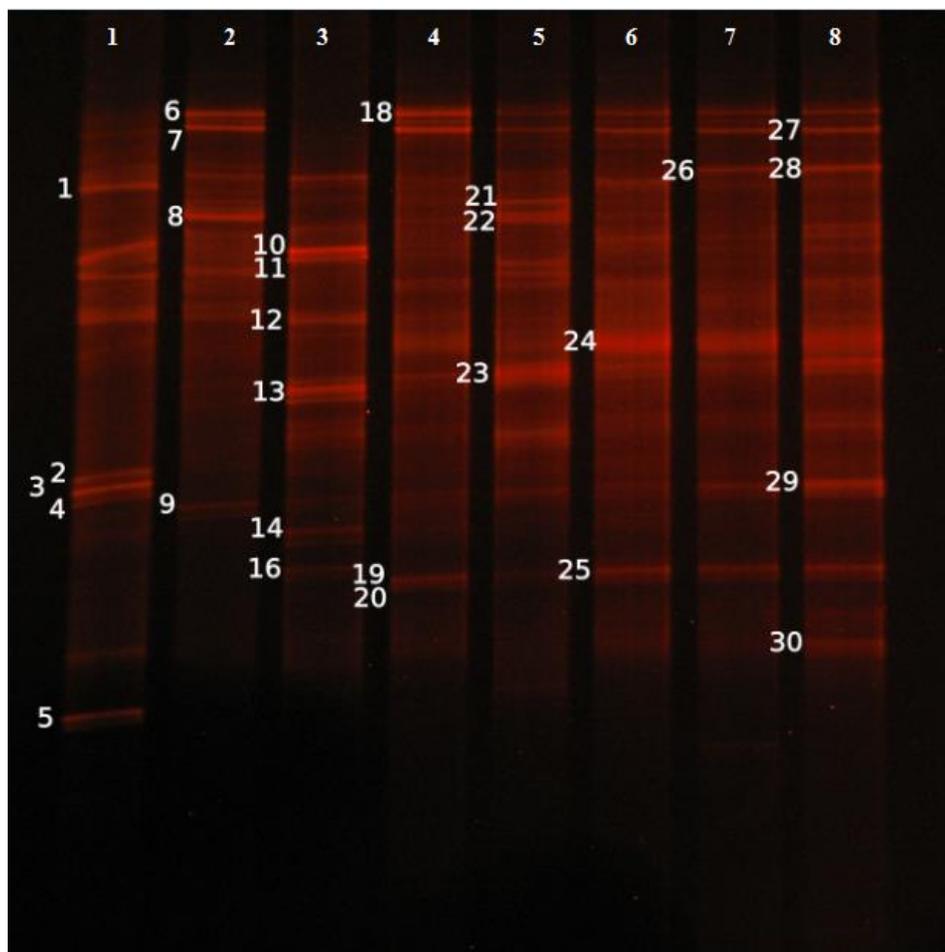
Figura 26. Material coletado para análise de biologia molecular. (a) Lodo inóculo, (b) grânulos na fase 3, (c) biomassa suspensa na fase 3 em R2, (d) Precipitado no funil em R1.



Fonte: A autora.

Da amostra do funil em R2 durante FI (Figura 27 - coluna 3), é importante que seja destacado que uma população nova foi desenvolvida lá, representada pela banda 7.

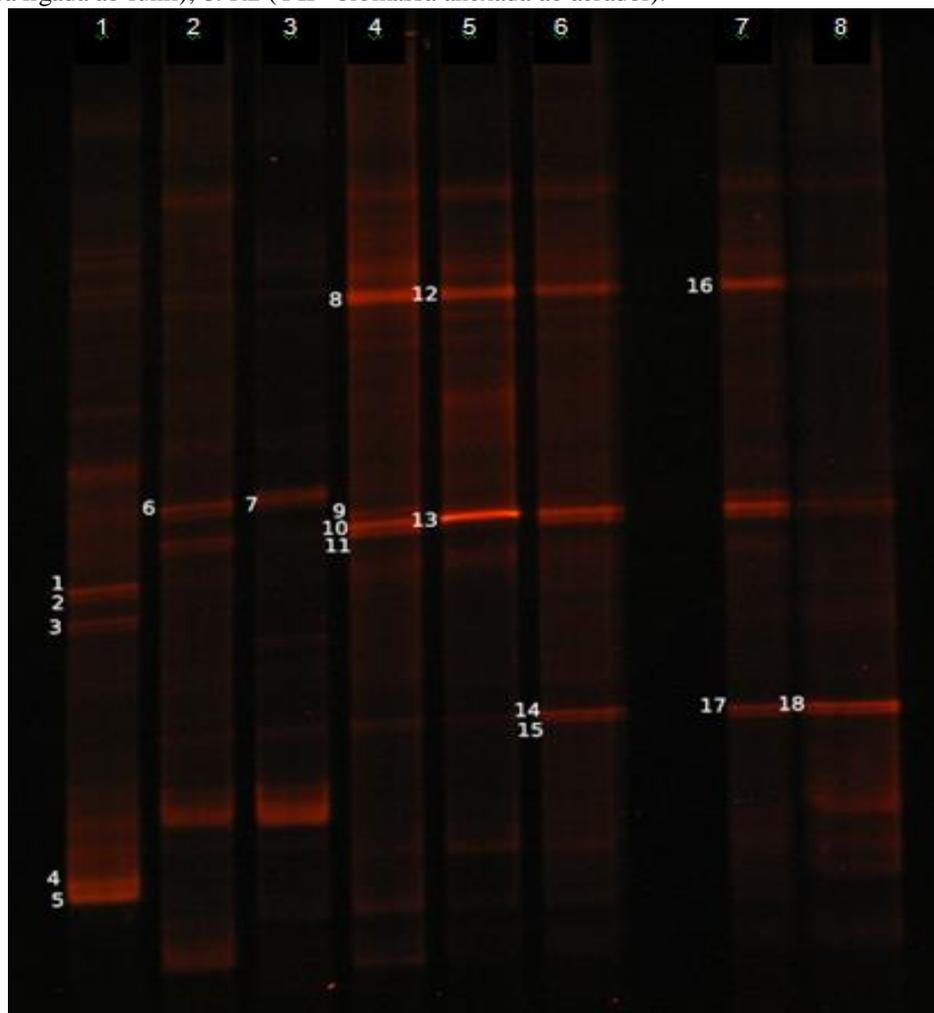
Figura 27. DGGE para as bactérias, 1. inóculo; 2. R1 (FI-biomassa ligada ao funil); 3. R2 (FI-biomassa ligada ao funil); 4. R1 (FII - lodo); 5. R1 (FII-biomassa ligada ao funil); 6. R2 (FII - lodo); 7. R2 (FII-biomassa ligada ao funil); 8. R2 (FII - biomassa anexada ao aerador).



Fonte: A autora.

No que diz respeito à comunidade do domínio *Archaea* (Figura 28), é interessante notar que: a população encontrada no inóculo foi quase totalmente substituída; não há diferença na população de arqueias entre os reatores. Isto indica que o oxigênio não influenciou o desenvolvimento dessa população. Observa-se ainda que as arqueias que foram desenvolvidas no separador trifásico (amostra funil) de ambos os reatores durante FI (bandas 6 e 7 da Figura 28 - colunas 2 e 3) não foram mais detectadas nas amostras seguintes de ambos os reatores, o que pode indicar a ocorrência de organismos sensíveis ao teor de salinidade que foi aplicado a partir de FII.

Figura 28. DGGE para as Archaea. 1. inóculo; 2. R1 (FI-biomassa ligada ao funil); 3. R2 (FI-biomassa ligada ao funil); 4. R1 (FII - lodo); 5. R1 (FII-biomassa ligada ao funil); 6. R2 (FII - lodo); 7. R2 (FII-biomassa ligada ao funil); 8. R2 ( FII - biomassa anexada ao aerador).



Fonte: A autora.

Todas as bandas indicadas nas Figuras 27 e 28 foram recortadas e serão enviadas para o sequenciamento em um laboratório na Coreia. As amostras de FII já foram extraídas e estão em fase de PCR e DGGE, para que também sejam enviadas para sequenciamento na Coreia.

## Capítulo 5

\*\*\*\*\*

### Conclusões

\*\*\*\*\*

## 5. Conclusões

- ✓ O sistema composto por reator anaeróbio tipo UASB seguido de biofiltro aerado submerso foi pouco eficiente em remover cor (62% em FI e 67% em FII) e matéria orgânica (57% em FI e 70% em FII) de efluente têxtil, em virtude da complexidade da composição do efluente têxtil real.
- ✓ O aumento do TDH no reator UASB piloto de 16h para 4 dias não resultou em aumento significativo da remoção de cor e de DQO, mas proporcionou aumento da eficiência de remoção de sulfato 26% para 75%, o que sugere favorecimento da rota metabólica de redução de sulfato em relação à redução dos corantes.
- ✓ A micro-aeração de reator UASB (R1) não favoreceu a remoção de DQO quando o reator foi alimentado com efluente têxtil sintético com teor de salinidade de 1,9‰, nem quando sulfato foi adicionado ao reator com salinidade de 3,2‰, em relação ao reator UASB não aerado (R1). No entanto, observou-se que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em R2 quando adicionou-se sal com ( $E_{DQO} = 78\%$ ) para ( $E_{DQO} = 58\%$ ) na fase em que a salinidade foi aumentada de 1,9‰ para 3,2‰.
- ✓ Não se observou diferença significativa entre a remoção de cor entre os reatores UASB com e sem micro-aeração em nenhuma das fases operacionais.
- ✓ A análise de DGGE indicou que a micro-aeração realizada não inibiu o desenvolvimento de arqueias.

## Referências Bibliográficas

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. 2015. Disponível em: <http://www.abit.org.br/Home.aspx>. Acessado em 03 de janeiro de 2015.
- Adorno, M. A. T., Hirasawa, J. S., Varesche, M. B. A. **Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE)**. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 5, p. 406-414, 2014.
- Albuquerque, M. G. E., Lopes, A. T., Serralheiro, M.L. **Biological Sulphate Reduction and Redox Mediator Effects on Azo Dye Decolourisation in Anaerobic-Aerobic Sequencing Batch Reactors**. *Enzyme and Microbial Technology*, v 36, p. 790-799, 2005.
- Ali Shah, F., Mahmood, Q., Maroof, S. M., Pervez, A., Ahmad, A. S. **Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: the Key Players of Anaerobiosis**. *Scientific World Journal*, 2014.
- Amann, R. I., Ludwig, W., Schleifer, K. H. **Phylogenetic Identification and in Situ Detection of Individual Microbial Cells with-out Cultivation**. *Microbiology Revist*, v. 59, p. 143-169, 1995.
- Amaral, F. M. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio** . 77p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2011.
- Amaral, F. M., Kato, M. T., Florencio, 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.
- Amin, H., Amer, A., Fecky, A. E., Ibrahim, I. **Treatment of Textile Wastewater Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Systems**. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 42, p. 17-28, 2008.
- Amorim, S. M., Kato, M. T., Florencio, L., Gavazza, S. **Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent**. *Clean-Soil, Air, Water*, v. 41, p. 928-933, 2013.

- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20<sup>th</sup> ed., 2005.
- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabae, A. A., Sarbolouki, M. N. **Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria.** *Bioresource and Technology*, v. 98, p. 2082–8, 2007.
- Baêta, B. E. L., Lima, D. R. S., Silva, S. Q., Aquino, S. F. **Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye.** *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p.936-944, 2015.
- Balapure, K., Bhatt, N., Madamwar, D. **Mineralization of Reactive Azo Dyes Present in Simulated Textile Wastewater using Down Flow Microaerophilic Fixed Film Bioreactor.** *Bioresource Technology*, v. 175, p. 1-7, 2015.
- Bisschops, I., Spanjers, H. **Literature Review on Textile Wastewater Characterisation.** *Environmental Technology*, v. 24, p. 1399-1411, 2003.
- Brás, R., GomeS, A., Ferra, M. I. A., Pinheiro, H. M., Gonçalves, I. C. **Monoazo and diazo dye decolorisation studies in a methanogenic UASB reactor.** *Journal Biotechnology*, v.115, p. 57-66, 2005.
- Bonakdarpour, B., Vyrides, I., Stuckey, D.C. **Comparison of the Performance of One Stage and Two Stage Sequential Anaerobic-Aerobic Biological Processes for the Treatment of Reactive-azo-dye-containing Synthetic Wastewaters.** *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 65, p. 591-599, 2011.
- Briones, A., Raskin, L. **Diversity and Dynamics of Microbial Communities in Engineered Environments and their Implications for Process Stability.** *Curr Opin Biotechnology*, v. 14, p. 270-276, 2003.
- Carvalho, M. C., Pereira, C., Gonçalves, I. C., Pinheiro, H. M., Santos, A. R., Lopes, A., Ferra, M. I. **Assessment of the Biodegradability of a Monosulfonated Azo Dye and Aromatic Amines.** *International Biodegradation and Biodegradation*, v. 62, p. 96-103, 2008.
- Carliell, C. M., Barclay, S. J., Shaw, C., Wheatley, A. D., Buckley, C. A. **The Effect of Salts used in Textile Dyeing on Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye,** *Environmental Technology*, v. 19, p. 1133-1137, 1998.

- Cervantes, F. J., Dos Santos, A. B. **Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects.** *Environmental Science Biotechnology*, v. 10, p. 125-137, 2011.
- Chacko, J. T., Subramaniam, K. **Enzymatic degradation of azo dyes - a review,** *International Journal of Environmental Science*, v.6, p. 1250-1260, 2011.
- Chen, X., Shen, Z., Zhu, X., Fan, Y., Wang, W. **Advanced Treatment of Textile Wastewater for Reuse Using Electrochemical Oxidation and Membrane Filtration.** *Water Science*, v. 31, p. 127-132, 2005.
- Chen Y., Cheng J. J., Kurt S. **Inhibition of Anaerobic Digestion Process: A Review Creamer.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044-4064, 2008.
- Chengalroyen, M. D., Dabbs, E. R. **The microbial degradation of azo dyes: minireview.** *World Journal Microbiology and Biotechnology*, v. 29, p. 389-399, 2013.
- Cirik, K., Dursun, N., Sahinkaya, E., Cinar, O. **Effect of Electron Donor Source on the Treatment of Cr(VI)-Containing Textile Wastewater Using Sulfate-Reducing Fluidized Bed Reactors (FBRs).** *Bioresource and Technology*, v. 133, p. 414-420, 2013.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução N° 357**, de 17 de março de 2005.
- CONAMA, **“Resolução no 430/2011”**. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2011.
- CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para Tipologia Têxtil.** Recife, 2005. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>.
- Cui, D., Li, G., Zhao, D., Gu, X., Wang, C., Zhao, M. **Microbial Community Structures in Mixed Bacterial Consortia for Azo Dye Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions.** *Journal Hazardous Materials*, v. 221, p. 185-192, 2012.
- Çinar, O., Demiröz, K. **Biodegradation of Azo Dyes in Anaerobic–Aerobic Sequencing Batch Reactors.** *Handbook Environmental Chemical, Biodegradation Azo Dyes*, 215, 2010.

- 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.
- Dafale, N., Rao, N. N., Meshram, S. U., Wate, R. S. **Decolorization of Azo Dyes and Simulated Dye Bath Wastewater Using Acclimatized Microbial Consortium – Biostimulation and Halotolerance.** *Bioresourse and Technology*, v. 99, p. 2552-2558, 2008.
- Díaz, I., Pérez, S. I., Ferrero, E. M., Fdz-Polanco, M. **Effect of Oxygen Dosing Point and Mixing on the Microaerobic Removal of Hydrogen Sulphide in Sludge Digesters.** *Bioresourse and Technology*, v. 102, p. 3768-3775, 2011.
- Díaz, I., Fdz-Polanco, M. **Robustness of the Microaerobic Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas.** *Water Science Technology*, v. 65, p. 1368-1374, 2012.
- Dilallo R., Albertson O. E. **Volatile Acids by Direct Titration.** *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 4, p. 356-365, 1961.
- Dos Santos, A. B., Bisschops, I. E. A., Cervantes, F. J., van Lier, J. B. **Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30<sup>0</sup> C) and thermophilic (55<sup>0</sup> C) treatments for decolourisation of textile wastewaters.** *Chemosphere*, v. 55, p. 1149-1157, 2004.
- Dos Santos, A.B., Bisschops, I. A. E., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B. **The Transformation and Toxicity of Anthraquinone Dyes During Thermophilic (55 C) and Mesophilic (30 C) Anaerobic Treatments.** *Journal Biotechnology*, v. 115, p. 345-353, 2005.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B. **Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology.** *Bioresourse and Technology*, v. 98, p. 2369-2385, 2007.
- Duarte, S., Pascoal, C., Alves, A., Correia, A., Cassio, F. **Assessing the Dynamic of Microbial Communities During Leaf Decomposition in a Low-order Stream by Microscopic and Molecular Techniques.** *Microbiology Resource*, v. 165, p. 351-362, 2010.

- Enger, E. D., Smith, B. F. **Environmental Science: A Study of Interrelationships**. 13th ed. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2012.
- Fang, H., Wenrong, H., Yuezhong, L. **Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium**. *Chemosphere*, v.57, p. 293-301, 2004.
- Fernand, S. **Optimizing Textile wet Processes to Reduce Environmental Impact**. *American Association of Textile Chemist and Colorist*, v. 30, p. 19-26, 1998.
- Ferraz, A. D. N. **Tratamento de Efluente Têxtil por Reatores Sequenciais Anaeróbio/Aeróbio**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- 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, p. 1581-1589, 2011.
- FIEMG. **Guia técnico Ambiental Da indústria Têxtil**. Disponível em: [http://www7.fiemg.com.br/Cms\\_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/PDFs/FIEMG/MeioAmbiente/2014/CartilhasPublica%C3%A7%C3%B5es/FI-0054-14-CARTILHA-PRODUCAO-MAIS-LIMPA-INTRANET.pdf](http://www7.fiemg.com.br/Cms_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/PDFs/FIEMG/MeioAmbiente/2014/CartilhasPublica%C3%A7%C3%B5es/FI-0054-14-CARTILHA-PRODUCAO-MAIS-LIMPA-INTRANET.pdf) Acesso em: 01 de março de 2015. 2014.
- Firmino, P. M., Da Silva, M. R., Cervantes, F. J., Dos Santos, A. B. **Colour Removal from Synthetic and Real Textile Wastewater in one-and two-Stage Anaerobic System**. *Bioresource and Technology*, v. 101, p. 7773-7779, 2010.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G. **Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: a Review**. *Environment International*, v. 30, p. 953-571, 2004.
- Forss, J., Pinhassi, J., Lindh, M., Welander, U. **Microbial Diversity in a Continuous System Based on Rice Husks for Biodegradation of the Azo Dyes Reactive Red 2 and Reactive Black 5**. *Bioresource and Technology*, v. 130, p. 681-688, 2013.
- Franciscon, E., Zille, A., Garboggini, F. F., Silva, I. S., Paulo, A. C., Durrant, L. R. **Microaerophilic-Aerobic Sequential Decolourization/Biodegradation of Textile Azo Dyes by a Facultative *Klebsiella* sp. Strain VN-31**. *Process Biochemistry*, v. 44, p. 446-452, 2010.

- Guo, J. B., Wang, D. Tian, C. P., Yu, H. **Biocatalyst Effects of Immobilized Anthraquinone on the Anaerobic Reduction of Azo Dye by the Salt-Tolerant Bacteria.** *Water Resource*, v. 41, p 426-430, 2007
- Gupta, A., Flora, J. R. V., Gupta, M., Sayles, G. D., Suidan, M. T. **Methanogenesis and Sulfate Reduction in Chemostats. I. Kinetic Studies and Experiments.** *Water Resource*, v. 28, p. 781-793, 1994.
- Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. N. L., Stams, A. J. M., Lettinga, G. **Anaerobic Treatment of Sulphate-rich Wastewaters.** *Biodegradation*, v. 9, p. 213-224, 1998.
- Ibrahim, Z., Amin, M. F. M., Yahya, A., Aris, A., Muda, K. **Characteristics of the Developed Granules Containing Selected Decolourising Bacteria for the Degradation of Textile Wastewater.** *Water Science and Technology*, v. 61, p. 1279-1288, 2010.
- Isik, M. **Efficiency of Simulated Textile Wastewater Decolorization Process Based on the Methanogenic Activity of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor in Salt Inhibition Condition.** *Enzyme Microbial Technology*, v. 35, p. 399-404, 2004.
- Isik, M., Sponza, D. T. **Anaerobic/Aerobic Treatment of a Simulated Textile Wastewater.** *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 64-72, 2008.
- Kalyani, D.C., Telke, A.A., Dhanve, R.S., Jadhav, J.P. **Ecofriendly Biodegradation and Detoxification of Reactive Red 2 Textile Dye by Newly Isolated Pseudomonas sp.** *Journal Hazardous Materials*, v. 163, p. 735-742, 2009.
- Khalid, A., Arshad, M., Crowley, D.E. **Biodegradation Potential of Pure and Mixed Bacterial Cultures for Removal of 4-nitroaniline from Textile Dye Wastewater.** *Water Resource*. 43, 1110-1116, 2009.
- Khan, R., Fulekar, M. H. **Microbial Decolorization and Degradation of Synthetic Dyes: a Review,** *Rev. Environmental Science and Biotechnology*. v.12, p. 75-97, 2013.
- Khelifi, E., Gannoun, H., Touhami, Y., Bouallagui, H., Hamdi, M. **Aerobic Decolorization of the Indigo Dye Containing Textile Wastewater Using Continuous Reactors.** *Journal Hazardous Materials*, v. 152, p. 683-689, 2008.

- Kilic N. K., Nielsen, J. L., Yuce, M., Donmez, G. **Characterization of a Simple Bacterial Consortium of Effective Treatment of Wastewater with Reactive Dyes and Cr (VI)**. *Chromosphere*, v. 67, p. 826-832, 2007.
- Koch, C., Mueller, S., Harms, H., Harnisch, F. **Microbiomes in Bioenergy Production: From Analysis to Management**. *Current Opinion Biotechnology*, v. 27, p. 65-72, 2014.
- Kokabian, B., Bonakdarpour, B., Fazel S. **The Effect of Salt on the Performance and Characteristics of a Combined Anaerobic-Aerobic Biological Process for the Treatment of Synthetic Wastewaters Containing Reactive Black 5**. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 363-372, 2013.
- Korbathi, B. K., Tanyolaç, A. **Electrochemical Treatment of Simulated Textile Wastewater with Industrial Components and Levafix Blue CA Reactive Dye: Optimization Through Response Surface Methodology**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 422-431, 2008.
- Kudo, Y., Nakajima, T., Miyaki, T., Oyaizu, H. **Methanogen Flora of Paddy Soils in Japan**. *Microbiology Ecology*, v. 22, p. 39-48, 1997.
- Kundu, K., Sharma, S., Sreekrishnan, T. R. **Effect of Operating Temperatures on the Microbial Community Profiles in a High Cell Density Hybrid Anaerobic Bioreactor**. *Bioresource and Technology*, v. 118, p. 502-511, 2012.
- Lau, W. J., Ismail, A. F. **Polymeric Nanofiltration Membranes for Textile Dye Wastewater Treatment: Preparation, Performance Evaluation, Transport Modelling and Fouling Control e a Review**. *Desalination*, v. 245, p. 321-348, 2009.
- Lefebvre, O., Moletta, R. **Treatment of Organic Pollution in Industrial Saline Wastewater: A Literature Review**. *Water Resource*, v. 40, p. 3671-3682, 2006.
- Lens, P. N. L., Visser, A., Janssen, A. J. H., Hulshoff Pol, L. W., Lettinga, G. **Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. Critical Reviews**, *Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 41-88, 1998.
- Lens, P. N. L., Kuennen, J. G. **The Biological Sulfur Cycle: Novel Opportunities for Environmental Biotechnology**. *Water Science and Technology*, v. 44, p. 57-66, 2001.

- Lens, O., Vallero, M., Esposito, G., Zandvoort, M. **Perspectives of Sulphate Reducing Bioreactors in environmental Biotechnology.** *Science and Biotechnology*, p. 311-325, 2002.
- Liamleam, W., Annachhatre, A. P. **Electron Donors for Biological Sulfate reduction.** *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 452-463, 2007.
- Liao, C. S., Hung, C. H., Chao, S. L. **Decolorization of Azo Dye Reactive Black B by Bacillus Cereus Strain HJ-1.** *Chemosphere*, v. 90, p. 2109-2114, 2013.
- Libra, J. A. Borchert, M., Vigelahn, L., Storm, T. **Two Stage Biological Treatment of a Diazo Reactive Textile Dye and the Fate of the Dye Metabolites,** *Chemosphere*, 56, p. 167-180, 2004.
- Lourenço, N. D., Novais, J. M., Pinheiro, H. M. **Analyses of Secundari Metabolite Fate During Anaerobic-Aerobic Azo Dye Biodegradation in a Sequential Batch Reactor.** *Environmental Technology*, v. 24, p. 679-686, 2003.
- Lucena, R. M., Gavazza, S., Florencio, L., Kato, M. T., Morais Jr., M. A. **Study of the Microbial Diversity in a Full-Scale UASB Reactor Treating Domestic Wastewater.** *World Journal Microbiology and Biotechnology*, v. 27, p. 2893-2902, 2011.
- Martinez, C. M., Celis, L. B., Cervantes, F. J. **Immobilized Humic Substances as Redox Mediator for the Simultaneous Removal of Phenol and Reactive Red 2 in a UASB Reactor.** *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 97, p. 9897-9905, 2013.
- Metcalf e Eddy- **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, Reuse.** 4° ed. Nova York, 2003.
- Montgomery, D., Runger, G.C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*, sixth ed. Wiley, USA, 2013.
- Muyzer, G., Stams, A. J. M. **The Ecology and Biotechnology of Sulphate- Reducing Bacteria.** *Nature Reviews: Microbiology*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 441-454, 2008.
- Muda, K., Aris, A., Salim, M. R., Ibrahim, Z., Yahya, A., van Loosdrecht, M. C. M., Ahamd, A., Nawahwi, M. Z. **Development of Granular Sludge for Textile Wastewater Treatment.** *Water Research*, v. 44, p. 4341-4350, 2010.

- Murugesan, K., Dhamija, A., Nam, I., Kim, Y., Chang, Y. **Decolourization of Reactive Black 5 by Lacase: Optimization by Response Surface Methodology.** *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 176-184, 2007.
- Muyzer, G., de Waal, E. C., Uitterlinden, A. G. **Profiling of Complex Microbial Populations by Denaturing Gradient Gel Electrophoresis Analysis of Polymerase Chain Reaction-amplified Genes Coding for 16s rRNA.** *Applied Environmental Microbiology*. V. 59, p. 695-700, 1993.
- Muyzer, G., Teske, A., Wirsén, C. O., Jannasch, H. W. **Phylogenetic Relationships of *Thiomicrospira* Species and their Identification in Deep-sea Hydrothermal Vent Samples by Denaturing Gradient Gel Electrophoresis of 16s rDNA Fragments.** *Archives of Microbiology*. v. 164, p. 165-174, 1995.
- Muyzer, **DGGE/TGGE a Method for Identifying Genes from Natural Ecosystems.** *Current Opinion Microbiology*, v. 2, p. 317-322, 1999.
- Nghiêm, L. D., Manassa, P., Dawson, M., Fitzgerald, S. K. **Oxidation Reduction Potential as a Parameter to Regulate Micro-oxygen Injection into Anaerobic Digester for Reducing Hydrogen Sulphide Concentration in Biogas.** *Bioresource and Technology*, v. 173, p. 443-447, 2014.
- Nielsen, A., Liu, W-T., Filipe, C., Grady, L., Molin, S., Stahl, A. **Identification of a Novel Group of Bacteria in Sludge from a Deteriorated Biological Phosphorus Removal Reactor.** *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, p.1251-1258, 1999.
- O' Flaherty, V., Colohans, S., Mulkerrins, D., Colleran, E. **Effect os Sulphate Addiction on Volatile Fatty Acid and Ethanol Degradation in an Anaerobic Hybrid Reactor.** *Bioresource technology*, v. 68, p. 109-120, 1999.
- Omil, F., Lens, P., Hulshoff, P. L. W., Lettinga, G. **Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in sulphidogenic granular sludge reator.** *Process Biochemistry*, v. 31, p. 699-710, 1996.
- Ong, S., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T. **Granular Activated Carbon-Biofilm Configured Sequencing Batch Reactor Treatment of C.I. Acid Orange 7.** *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 142-146, 2006.

- Ozdemir, S., Ciriki, K., Akman, D., Sahinkaya A., Cinar O. **Treatment of Azo Dye-Containing Synthetic Textile Dye Effluent Using Sulfidogenic Anaerobic Baffled Reactor.** *Bioresource and Technology*, v. 146, p. 135-143, 2013.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. **Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, p. 73-84, 2007.
- 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.
- Plumb, J. J., Bell, J., Stuckey, D. C. **Microbial Populations Associated with Treatment of an Industrial Dye Effluent in an Anaerobic Baffled Reactor.** *Applied Environmental Microbiology*, v. 67, p. 3226-3235, 2001.
- Prato-Garcia, D., Cervantes, F. J., Buitrón, G. **Azo Dye Decolorization Assisted by Chemical and Biogenic Sulfide.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 250, p. 462-468, 2013.
- Prigione, V., Tigini, V., Pezzella, C., Anastasi, A., Sannia, G., Varese, G. C. **Decolourization and Detoxification of Efluentes by Fungal Biosorption.** *Water Resource*, v. 42, p. 2911-2920, 2008.
- Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., Gunasekaran, P. **Toxicity Assessment and Microbial Degradation of Azo Dyes.** *Indian Journal Experimental Biology*, v. 44, p. 618-626, 2006.
- Pycke, B. F. G., Etchebehere, C., Van de Caveye, P., Negroni, A., Verstraete, W., Boon, N. **A Time-Course Analysis of Four Full Scale Anaerobic Digesters in Relation to the Dynamics of Change their Microbial Communities.** *Water Science Technology*, v. 63, p.769-775, 2013.
- Rau, J., Stolz, A. **Oxygen-insensitive Nitroreductases NfsA and NfsB of Escherichia coli Function under Anaerobic Conditions as Lawsone-dependent Azo Reductases.** *Applied Environmental Microbiology*, v. 69, p. 3448-3455, 2003.
- Rauf, M. A., Ashraf, S. S. **Radiation Induced Degradation of Dyes-an Overview.** *Journal Hazardous Materials*, v. 166, p. 6-16, 2009.

- Regueiro, L., Carballa, M., Lema, J. M. **Outlining Microbial Community Dynamics During Temperature Drop and Subsequent Recovery Period in Anaerobic co-Digestion Systems.** *Journal of Biotechnology*, v. 192, p. 179-186, 2014.
- Regueiro, L., Veiga, P., Figueroa, M., Lema, J. M., Carballa, M. **Influence of Transitional States on the Microbial Ecology of Anaerobic Digesters Treating Solid Wastes.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 98, p. 2015-2027, 2014.
- Ramalho, P. A. C. F., Cardoso, M. H., Ramalho, M. T., Gübitz, G. M., Cavaco-Paulo, A. M. **Decolourisation of a Synthetic Textile Effluent Using a Bacterial Consortium.** *Biotechnology Journal*, v. 2, p. 370-373, 2007.
- Santos, E. O. **Caracterização, Biodegradabilidade e Tratabilidade do Efluente de uma Lavanderia Industrial.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, 138 p. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- Santos, B. R. T. **Efeito de Diferentes Doadores de Elétrons e da Variação de Concentração de Sulfato na Descoloração Redutiva do Corante Direct Black 22.** 84p. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2012.
- Saratale R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., Govindwar, S.P. **Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: a Review.** *Journal Taiwan Institute of Chemical*, v. 42, p. 138-157, 2011.
- Savin, I. I., Butnaru, R. **Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills.** *Environmental Engineering Management Journal*, v. 7, p. 859-864, 2008.
- Schmidt, J. E., V, A. K. **Review Granular Sludge Formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors.** *Biotechnology Bioengineering*, v. 49, p. 229-246, 1995.
- Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvana V., Nagarajan S. **Treatment of Textile Dyeing Wastewater Using Two-phase Pilot Plant UASB Reactor with Sago Wastewater as co-substrate.** *Chemical Engineering Journal*, v.166, p. 10-14, 2011.
- Sobrero, M. S., Ronco, A. **Ensayo de Oxidación Aguda con Semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de calidad de Aguas:**

- Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.** Faculdade de Ciências Físicas e Matemáticas Ed. Chile, cap. 4, 2004.
- Solis, M., Solis, A., Perez, H. I., Manjarrez, N., Flores, M. **Microbial Decolouration of Azo Dyes: A review.** *Process Biochemistry*, v. 47, p. 1723-1748, 2012.
- Somassiri, W., Xiufen, L., Wenquan, R., Chen, J. **Evaluation of the Efficacy of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor in Removal of Color and Reduction of COD in Real Textile Wastewater.** *Bioresource and Technology*, v. 99, p. 3692-3699, 2008.
- Somasiri, W., Li, X.-F., Jian, C. **Effect of Organic Load on Decolourization of Textile Wastewater Containing Acid Dyes in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor.** *Journal of Hazardous Materials*. 177, 792-798, 2010.
- Sponza, D. T., Işık, M. **Reactor Performances and Fate of Aromatic Amines through Decolorization of Direct Black 38 Dye under Anaerobic/Aerobic Sequential.** *Process Biochemistry*, v., p. 35-44, 2005.
- Stolz, A. **Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.56, p.69-80, 2001.
- Tang, B., Zhan, Z., Chen, X., Bin, L., Huan, S., Fu, F., Yang, H., Chen, C. **Biodiversity and succession of microbial community in a multi-habitat membrane bioreactor.** *Bioresource Technology*, v. 164, p. 354-361, 2014.
- Tigre, P. B. **Gestão da inovação: A Economia da tecnologia do Brasil**, Rio de Janeiro, Elsevier, 2006.
- Uddin, M. S., Zhou, J., Qu, Y., Guo, J., Wang, P., Zhao, L. H. **Biodecolorization of Azo Dye Acid Red B Under High Salinity Condition,** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 79, 440-444, 2007.
- Uygur, A., Kargi, F. **Salt Inhibition on Biological Nutrient Removal from Saline Wastewater in a Sequencing Batch Reactor,** *Enzyme Microbiology and Technology*, v. 34, p.13-318, 2004.
- van der Zee F. **Anaerobic azo dye reduction.** Environmental Technology. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.
- van der Zee, F. P., Bisschops, I. A. E., Blanchard, V. G., Bouwman, R. H. M., Lettinga, G., Field, J. A. **The Contribution of Biotic and Abiotic Processes**

- During Azo Dye Reduction in Anaerobic Sludge.** *Water Resource*, v. 37, p. 3098-3109, 2003.
- 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.
- Vyrides, I., Stuckey, D. C. **Effect of Flucuations in Salinity on Anaerobic Biomass and Production of Soluble Microbial Products (SMPs).** *Biodegradation*, v. 20, p. 165-175, 2009.
- Vyrides, I., Bonakdarpour, B., Stuckey, D. C. **Salinity effects on biodegradation of Reactive Black 5 for one stage and two stages sequential anaerobic aerobic biological processes employing different anaerobic sludge.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 95, p. 294-300, 2014.
- Wan, C. Y., De Weyer, H., Diels, L., Thoeye, C., Liang, J. B., Huang, L. N. **Biodiversity and Population Dynamics of Microorganisms in a Full-scale Membrane Bioreactor for Municipal Wastewater Treatment.** *Water Resource*, v. 45, p. 1129-1138, 2011.
- Wang, X., Zeng, G., Zhu, J. **Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation.** *Journal Hazardous Materials*. V. 153, p. 810-816, 2008.
- Werner, J. J., Knights, D., Garcia, M. L., Scalfone, N. B., Smith, S., Yarasheski, K., Cummings, T. A., Beers, A. R., Knight, R., Angenent, L. T. **Bacterial Community Structures are Unique and Resilient in Fullscale Bioenergy Systems.** *Proceedings of the National Academy of Science USA*, v. 108, p. 4158-4163, 2011.
- Wijetununga, S., Li, X., Jian, C. **Effect of Organic Load on Decolorization of Textile Wastewater Containing Acid Dyes in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor.** *Journal Hazardous Materials*, v. 177, p. 792-798, 2010.
- Yang, Q., Wang, J., Wang, H., Chen, X., Ren, S., Li, X., Xu, Y., Zhang, H., Li, H. **Evolution of the Microbial Community in a Full-scale Printing and Dyeing Wastewater Treatment System.** *Bioresource and Technology*, v. 117, p. 155-163, 2012.

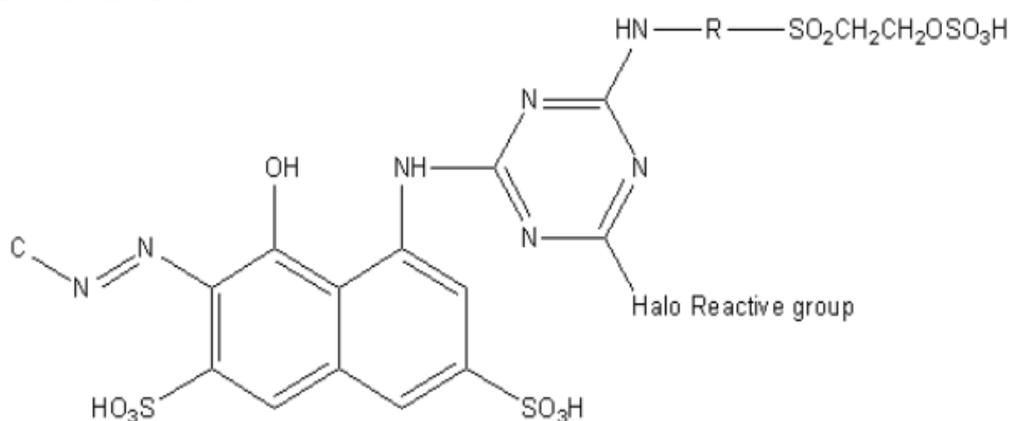
- Ye, L., Zhang, T., Wang, T., Fang, Z. **Microbial Structures, Functions, and Metabolic Pathways in Wastewater Treatment Bioreactors Revealed Using High Through Put Sequencing.** *Environmental Science and Technology*, v. 46, p. 13244-13252, 2012.
- Yoo, E. S., Libra, J., Adrian, L. **Mechanism of Decolorization of azo Dyes in a Anaerobic Mixed Culture.** *Journal of Environment Engineering*, v. 127, p. 844-849, 2001.
- Xia, S. Q., Duan, L., Song, Y., Li, J., Piceno, Y. M., Andersen, G. L., Alvarez-Cohen, L., Moreno-Andrade, I., Huang, C.-L., Hermanowicz, S.W. **Bacterial Community Structure in Geographically Distributed Biological Wastewater Treatment Reactors.** *Environmental Science Technology*, v. 44, p. 7391-7396, 2010.
- Xingqing, Z., Liuyan, Y., Zhenyang, P., V., Lin, X., Daqiang, Y., Boqiang, Q. **Characterization of Depth-related Microbial Communities in Lake Sediment by Denaturing Gradient Gel Electrophoresis of Amplified 16S rRNA Fragments.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 224-230, 2008.

## Anexo 1: Análise do corante vermelho drimaren

As análises de DRX, infravermelho e massa dos cinco corantes utilizados pela indústria em estudo mostraram que estes corantes possuem um baixo nível de pureza, o que dificultou bastante o processo de identificação. Desta forma, com segurança, conseguiu-se caracterizar apenas o corante vermelho, a partir das referidas análises.

A Figura 1 mostra a estrutura molecular do corante vermelho Drimaren CL5B, *Colour Index Number* CI: RR 241, sendo este um corante mono-azoico.

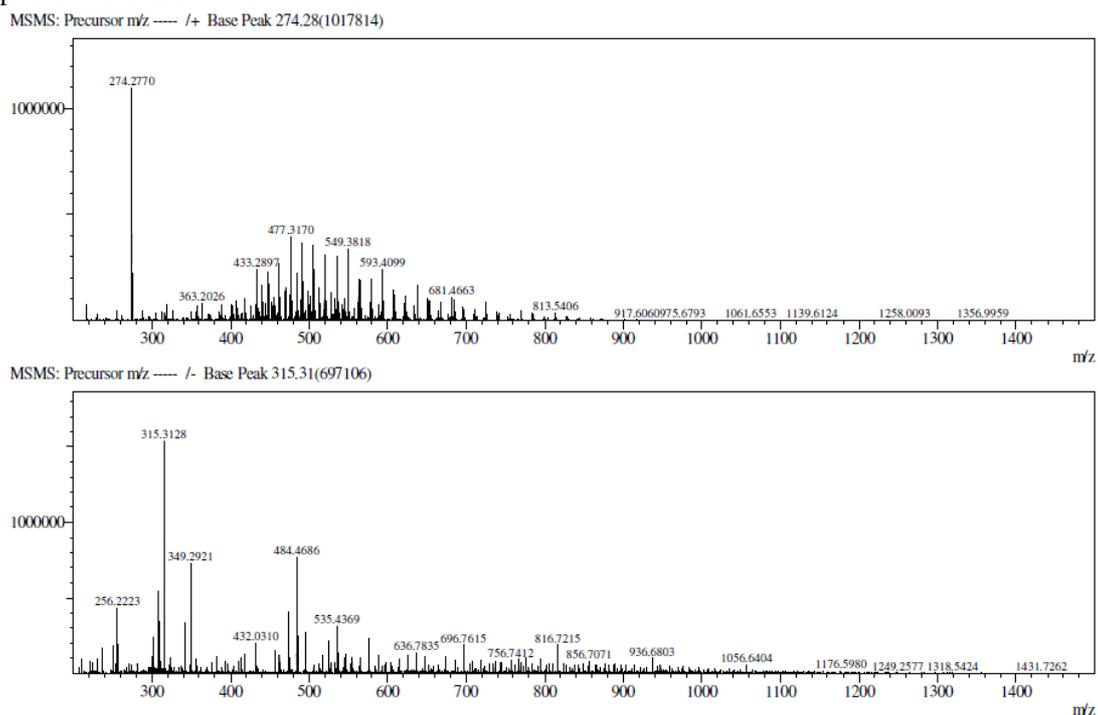
Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho Drimaren CL-5B, massa molecular 1026,41 g/mol, C.I. Reactive Red 241.



Fonte: C.I. N°. Reactive Red 241.

A Figura 2 mostra o espectro de massa do corante vermelho Drimaren. Observa-se deformação axial N-H em  $3420,0\text{ cm}^{-1}$ , absorção fraca de aromático em  $3099,2\text{ cm}^{-1}$ , absorção fraca de carbonila em  $1619,2\text{ cm}^{-1}$ . O grande número de picos mostra o quanto este corante possui impurezas.

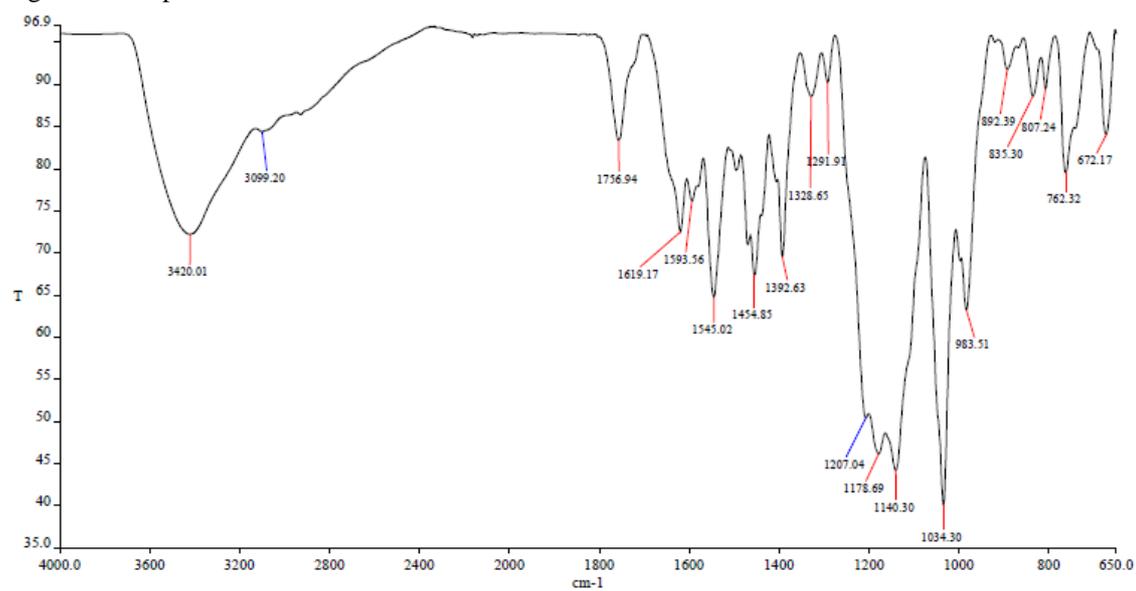
Figura 2. Espectro de massa do corante Vermelho Drimeren CL5B fornecido pelo CENAUREM para o presente trabalho.



Fonte: CENAUREM.

O espectro de infravermelho mostra as ligações entre moléculas presentes no corante identificado (Figura 3). O corante vermelho Drimaren CL-5B só foi identificado após o experimento em escala de bancada ter começado. Por esta razão este não foi utilizado no experimento 2. Este ocupou a quinta posição de corante mais usado pela lavanderia em estudo com um volume médio diário de 0,93 kg/d. A identificação do corante vermelho Drimaren CL5B permitirá que futuros trabalhos possam ser desenvolvidos utilizando este corante que é um dos mais utilizados pela indústria têxtil em Caruaru.

Figura 329. Espectro de infravermelho do corante Vermelho Drimaren CL-5B.



Fonte: CENAUREM.