



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ISABELA BRUNA DE TAVARES MACHADO BOLONHESI

**BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CABINE DE
PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA EM REATOR
ANAERÓBIO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
POLIMENTO EM AERÓBIO**

Londrina
2016

ISABELA BRUNA DE TAVARES MACHADO BOLONHESI

**BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CABINE DE
PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA EM REATOR
ANAERÓBIO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
POLIMENTO EM AERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Deize Dias Lopes.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Bolonhesi, Isabela Bruna de Tavares Machado .

Biodegradação de efluente de cabine de pintura de indústria moveleira em reator anaeróbio em bateladas sequenciais com polimento em aeróbio / Isabela Bruna de Tavares Machado Bolonhesi. - Londrina, 2016.

94 f. : il.

Orientador: Deize Dias Lopes.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Cabine de pintura; - Tese. 2. Indústria moveleira; - Tese. 3. Formaldeído; - Tese. 4. Reator anaeróbio em bateladas - Tese. I. Lopes, Deize Dias. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

ISABELA BRUNA DE TAVARES MACHADO BOLONHESI

**BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DE
INDÚSTRIA MOVELEIRA EM REATOR ANAERÓBIO EM
BATELADAS SEQUENCIAIS COM POLIMENTO EM AERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a Dr^a Deize Dias Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a Dr^a Katia Valéria Marques Cardoso Prates
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof^a Dr^a Ana Cláudia Ueda
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 23 de maio de 2016.

*Dedico este trabalho aos meus pais Vera e
Gonçalo, e ao meu noivo Maurilio.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua bondade em ter me concedido sabedoria de continuar a insistir em meus sonhos, por mais difíceis que eles pudessem parecer. Afinal, “nossa fé, ao iniciarmos um empreendimento dificultoso, é a única coisa que assegura o êxito dele”.

A minha família, que tão somente sabe as dificuldades que enfrentei para conseguir finalizar essa etapa, e graças ao amor, força e suporte emocional que me deram, não me deixaram desistir. Agradeço, com consideração mais que especial, aos meus pais, Vera e Gonçalo, por serem grandes espelhos em minha vida, de amor e de profissionalismo. E por sempre insistirem pela minha formação acadêmica. Não terei esse título sozinha, ele também é de vocês, meus queridos!

Ao meu noivo, Maurilio, por todo amor e paciência, em todas as vezes que coletou amostras comigo, me levou ao laboratório e me acompanhou em feriados, férias e finais de semana dedicados à minha pesquisa. Obrigada por entender meu pouco tempo disponível e por não desistir de casar comigo. Que venha o casamento!

Aos meus companheiros de laboratório, Rubieli Saretto, Camila Azevedo, Camila Zoe, Flávia Gonçalves, Caroline Coldebella pelas experiências compartilhadas, momentos de distração e amizade. Foram algumas amostras perdidas, e muitas orações para os reatores funcionarem. Agradeço em especial ao Henrique e à Andressa, por me auxiliarem nos procedimentos finais do experimento.

Ao Ivan, técnico do laboratório, por toda colaboração na montagem dos meus experimentos e consertos de diversos equipamentos. Sua ajuda foi fundamental!

A Eduarda Altoé, minha sócia e parceira, por todas as vezes que me substituiu em meu trabalho profissional, possibilitando conciliar o trabalho com o mestrado. Não foi fácil e graças a sua ajuda isso foi possível, muito obrigada!

A Karin e Luis, empresários da indústria de móveis da qual as amostras foram coletadas, por conceder tais amostras e permitir que fosse possível desenvolver este trabalho.

A Prof^a Dr^a Katia Valéria Marques Cardoso Prates, por sempre me acompanhar e auxiliar em minha formação acadêmica, e por ter me apresentado o mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da UEL. Como também por ter aceitado participar da minha banca de qualificação e defesa, juntamente com a Prof^a Dr^a Ana Cláudia Ueda. Agradeço a

ambas pelo dispêndio de tempo e dedicação ao meu trabalho, contribuindo com considerações tão preciosas.

A minha querida professora orientadora Prof^a Dr^a Deize Dias Lopes, que aceitou me orientar mesmo com minha proposta de trabalho diferente, conciliando trabalho profissional em outra cidade ao procedimento experimental em laboratório. Obrigada professora, por ser tão generosa comigo, por compartilhar seus conhecimentos, por sua dedicação e conselhos. Foram muitas risadas e algumas lágrimas derramadas, além de toda experiência trocada, a qual serei infinitamente grata por ter compartilhado.

E a todos que, direta e indiretamente, me auxiliaram, torceram pelo meu sucesso e de alguma forma colaboraram com essa pesquisa.

Muito obrigada!

“Loucura é fazer a mesma coisa sempre e esperar um resultado diferente.”

Albert Einstein

BOLONHESI, Isabela Bruna de Tavares Machado. **Biodegradação de efluente de cabine de pintura de indústria moveleira em reator anaeróbio em bateladas sequenciais com polimento em aeróbio**. 2016, 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016

RESUMO

O efluente de cabine de pintura possui compostos orgânicos em sua composição, que em determinadas concentrações, podem trazer prejuízos ao meio ambiente e riscos à saúde pública, como é o caso do formaldeído. A forma mais utilizada para o tratamento desse tipo de efluente é o físico-químico, mas que pode ser insuficiente para remoção de matéria orgânica. O presente trabalho teve como objetivo realizar o tratamento biológico de um efluente de cabine de pintura de indústria moveleira por meio de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais seguido de reator aeróbio como unidade de polimento. Realizou-se o monitoramento da concentração da matéria orgânica na água de recirculação da cabine desde o momento em que esta foi abastecida, até o momento de sua troca. Para o tratamento biológico proposto, o efluente utilizado foi recolhido no ato do descarte da água de recirculação, após oito meses de funcionamento da cabine de pintura. A partir do monitoramento realizado observou-se aumento da concentração de matéria orgânica a cada mês. Dessa forma, para o tratamento proposto, foram estabelecidas 7 condições com aumento gradativo da concentração do efluente bruto em termos de DQO (1000 mg/L; 1500 mg/L; 2000mg/L; 2500mg/L; 3000mg/L; 4000 mg/L e 5000mg/L) e, conseqüentemente de formaldeído, a fim de se obter a melhor eficiência de operação e a respectiva concentração limitante aos microrganismos. O TDH no reator anaeróbio foi de 4 dias, mantendo-se sob agitação constante, ao passo que o do reator aeróbio foi de 2 dias e o mesmo foi mantido sob aeração constante. Testes comparativos de biodegradação foram realizados a fim de verificar se a adição de nutrientes ao efluente de cabine de pintura aumentaria a eficiência da biodegradação anaeróbia. Os testes foram realizados comparando-se o efluente de estudo sem diluição e diluído com esgoto sanitário na proporção 70:30, conforme referenciado em literatura. Também foram realizados testes de toxicidade utilizando *Allium cepa* e *Lactuca sativa*, de forma a identificar as possíveis toxicidades do efluente bruto, do efluente bruto em suas diluições testadas no tratamento anaeróbio e o efluente tratado. O reator anaeróbio foi considerado eficiente até a condição 6, com remoção de concentrações efetivas de 2572 ± 100 mg DQO O₂/L e 189 ± 5 mg HCHO/L, com eficiências de remoção máximas de 97% e 98%. Os testes comparativos indicaram que para o tratamento anaeróbio a adição de nutrientes não tornou o processo mais eficiente. O efluente bruto e em suas diluições testadas foram considerados tóxicos, com inibição total do crescimento das raízes de *Allium cepa*, e parcial da germinação das sementes de *Lactuca sativa* enquanto o efluente tratado demonstrou baixo potencial de inibição.

Palavras chave: Cabine de pintura. Indústria moveleira. Formaldeído. Reator anaeróbio em bateladas.

BOLONHESI, Isabela Bruna de Tavares Machado. **Effluent biodegradation from furniture industry spray booth in anaerobic batch reactor with aerobic polishing.** 2016, 94 p. Dissertation (Master's degree in Engineering Buildings and Sanitation) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016

ABSTRACT

The effluent generated in spray booth contains organic compounds in its composition that, at certain concentrations, can be toxic to the environment and to the public health, such as the formaldehyde, for instance. The most widely used form for the treatment of this effluent is the physico-chemical treatment, but it may be insufficient for removing the organic matter. This study aimed at carrying out the biological treatment of an effluent from furniture industry paint booth through an anaerobic sequencing batch reactor followed by an aerobic reactor as polishing unit. The monitoring of the concentration of organic matter in the booth recirculation water was held from the moment it was stocked until the moment of its interchange. For the proposed biological treatment, the effluent used was collected in the act of disposal of the recirculation water, after eight months of operation of the spray booth. From the monitoring carried out, it was observed an increase in the concentration of organic matter every month. Thus, for the proposed treatment, 7 conditions were established with gradual increase of affluent concentration in terms of COD (1000 mg/L; 1500 mg/L; 2000mg/L; 2500mg/L; 3000mg/L; 4000 mg/L and 5000mg/L) and, therefore, of formaldehyde in order to obtain the best operating efficiency and the respective limiting concentration for the microorganisms. The HRT in the anaerobic reactor was 4 days, maintaining constant stirring, while the HRT in the aerobic reactor was 2 days and it was maintained under constant aeration. Comparative biodegradation tests were conducted in order to determine whether the addition of nutrients to the effluent generated in the spray booth would increase the efficiency of the anaerobic biodegradation or not. These tests were held by comparing the undiluted effluent under study and the effluent diluted with sewage at the ratio of 70:30, as referenced in the literature. Toxicity tests were also conducted using *Allium cepa* and *Lactuca sativa*, in order to identify possible toxicities of the raw effluent, the raw effluent dilutions tested in the anaerobic treatment and the treated effluent. The anaerobic reactor was considered effective until the 6th tested condition, that is, in the removal of effective concentrations 2572 ± 100 mg O₂/L and 189 ± 5 mg HCHO/L, with maximum removal efficiency of 97% and 98%. The comparative tests indicated that for the anaerobic treatment, the addition of nutrients has not made the process more efficient. The raw effluent and its dilutions tested were considered to be toxic, with complete growth inhibition of roots of *Allium cepa*, and partial germination of *Lactuca sativa* seeds, while the treated effluent presented little inhibition potential.

Keywords: Spray booth. Furniture industry. Formaldehyde. Anaerobic batch reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma representativo das etapas da produção de uma indústria moveleira.	21
Figura 2 – Imagem da cabine de pintura em funcionamento.	22
Figura 3 – Esquema do reator anaeróbio em bateladas sequenciais.	37
Figura 4 – Esquema do reator aeróbio em bateladas sequenciais.	40
Figura 5 – Shaker com os frascos para os testes de biodegradabilidade.	42
Figura 6 – Curva de padrão para determinação da concentração de formaldeído pelo método de Bailey e Rankin (1971).	45
Figura 7 – Comportamento da DQO ao longo dos 8 meses de monitoramento da cabine de pintura da indústria moveleira.	50
Figura 8 – Variação temporal da alcalinidade à bicarbonato no afluente (após 30 min no reator) e efluente do reator anaeróbio para os ciclos 1 a 41.	55
Figura 9 – Variação temporal de ST e STV no efluente.	55
Figura 10 – Variação temporal de SST e SSV no efluente.	56
Figura 11 – Comportamento da DQO durante o período de adaptação.	57
Figura 12 – Comportamento da DQO nos 5 ciclos das condições: (a) 1; (b) 2; (c) 3 e (d) 4.	59
Figura 13 – Perfis de remoção de DQO nas condições: 1(a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d).	60
Figura 14 – Comportamento da DQO nas condições: 5 (a) e 6 (b).	61
Figura 15 – Perfil de remoção de DQO para as condições: 5 (a) e 6 (b).	62
Figura 16 – a) Comportamento da DQO na Condição 7; b) perfil de remoção de matéria orgânica durante a Condição 7.	63
Figura 17 – Valores médios de DQO (mg O ₂ /L) dos 3 últimos ciclos para cada condição testada.	64
Figura 18 – Eficiência de remoção de DQO do reator em batelada anaeróbio.	64
Figura 19 – Comportamento da concentração do formaldeído no período de adaptação e na Condição 1.	65
Figura 20 – Comportamento do formaldeído nas condições 2, 3 e 4.	66
Figura 21 – Comportamento do formaldeído para as condições 5 e 6.	67
Figura 22 – Comportamento do formaldeído na condição 7.	68
Figura 23 – Concentração de formaldeído e DQO filtrada no efluente final do reator anaeróbio.	69

Figura 24 – Coloração do efluente bruto; efluente tratado em reator anaeróbio em batelada e efluente final, após o polimento em reator aeróbio em batelada.	72
Figura 25 – (a) Comportamento da DQO em ambos os frascos na condição 1, 2, 3 e 4; (b) Comportamento da DQO em ambos os frascos na condição 5, 6 e 7.	76
Figura 26 – Teste de toxicidade com <i>Allium cepa</i> : inibição no crescimento das raízes com efluente não tratado diluído com concentração de DQO semelhante a : a) condição 1; b) condição 5; c) condição 7; d) efluente bruto: inibição total no crescimento das raízes.	78
Figura 27 – a) Teste de toxicidade com <i>Allium cepa</i> : crescimento radicular nas amostras de controle; b) Efluente tratado; c) Medição do crescimento da raiz do bulbo imerso em efluente tratado; d) Raiz crescida e broto no bulbo imerso em efluente tratado.	79
Figura 28 – Placas de Petri contendo com sementes de <i>Lactuca sativa</i> embebidas nas amostras de efluente bruto; efluente diluído: condições 1, 5 e 7; e efluente tratado e controle, após o período de 4 dias.	82
Figura 29 – Microscopia do lodo de inóculo com aumento de 1000x após o período de adaptação da biomassa: a) bactérias com morfologia semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp.; b) bactérias gram negativas em formatos de bacilos e algumas estruturas semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp.; c) Bactérias gram positivas em formato de bacilos e vibrião; d) aglomeração de bactérias gram negativas em formato de bacilos.	84
Figura 30 – Microscopia do lodo após a condição 7: a) e b) bacilos gram negativos.	85
Figura 31 – MEV do lodo do reator anaeróbio ao final do experimento: a) bacilos; b) bacilos, leveduras; c) espiroqueta; d) estruturas semelhantes a leveduras.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais matérias-primas utilizadas no processo de pintura de móveis da empresa estudada.	23
Tabela 2 – Condições de concentração de DQO (mg O ₂ /L) no afluente e carga orgânica aplicada no reator anaeróbio em batelada.	39
Tabela 3 – Caracterização do esgoto sanitário utilizado para diluição no estudo comparativo.	41
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos analisados na caracterização e monitoramento do sistema experimental.	43
Tabela 5 – Caracterização físico-química do efluente.	50
Tabela 6 – Análise de remoção de DQO entre o momento de alimentação do reator (0 minutos) e após 30 minutos de alimentação.	51
Tabela 7 – Concentração final de DQO total e formaldeído no efluente do sistema anaeróbio-aeróbio.	72
Tabela 8 – Comparativo com estudos de reatores em batelada tratando efluentes contendo formaldeído.	74
Tabela 9 – Comprimento das raízes (cm) e inibição do crescimento (%) após 7 dias.	80
Tabela 10 – Germinação relativa (GR) e Inibição do crescimento da raiz (ICRRz) para o efluente bruto, suas diluições testadas e para o efluente tratado.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A/M	Substrato/microrganismo
ASBR	<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i> Reator Anaeróbio em Bateladas Sequenciais
AnSBBR	<i>Anaerobic Sequencing Biofilm Batch Reactor</i> Reator Anaeróbio em Bateladas Sequenciais com Biomassa Imobilizada
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
BAS	Biofiltro Aerado Submerso
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅ /DQO	Razão de Biodegradabilidade
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EM	Efluente de indústria moveleira
ED	Efluente de indústria moveleira diluído com esgoto sanitário tratado
FA	Filtro Anaeróbio
HCHO	Formaldeído
IARC	<i>International Association for Research on Cancer</i> Associação Internacional de Pesquisa do Câncer
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MDF	<i>Medium Density Fibreboard</i> Painel de Fibra de Média Densidade
MDP	<i>Medium Density Particleboard</i> Painel de Partículas de Média Densidade
NBR	Normas Técnicas Brasileiras
N-NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal medido em N-NH ₃
N- NH ₄ ⁺	Nitrogênio Amoniacal medido em N-NH ₄ ⁺
OD	Oxigênio Dissolvido
P-total	Fósforo total
pH	Potencia Hidrogeniônico
RAHLF	Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
ST	Sólidos Totais

STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TRC	Tempo de Retenção Celular
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente em Manto de Lodo
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	PANORAMA DA INDÚSTRIA MOVELEIRA	19
3.1.1	O meio ambiente e o setor moveleiro	20
3.1.2	Processo de geração de efluentes líquidos.....	21
3.2	FUNDAMENTOS SOBRE O TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES	24
3.2.1	Tratamento anaeróbio de efluentes industriais em reatores operados em bateladas sequenciais	26
3.2.2	Tratamento anaeróbio de efluentes contendo formaldeído.....	30
3.3	PÓS TRATAMENTO AERÓBIO DE EFLUENTES TRATADOS EM REATORES ANAERÓBIOS	33
3.4	TESTES DE TOXICIDADE	34
3.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA.....	36
4.2.1	Reator anaeróbio em bateladas sequenciais.....	36
4.2.2	Reator aeróbio em bateladas sequenciais	39
4.3	ESTUDO COMPARATIVO POR MEIO DE TESTES DE BIODEGRADABILIDADE	41
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROSCÓPICAS	42
4.4.1	Análises Físico-químicas	42
4.4.2	Análises microscópicas.....	45
4.5	TESTES DE TOXICIDADE	46

4.5.1	Testes de toxicidade utilizando <i>Allium cepa</i>	46
4.5.2	Testes de toxicidade utilizando sementes de <i>Lactuca sativa</i>	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DA INDÚSTRIA MOVELEIRA	49
5.2	TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	51
5.2.1	Monitoramento do tratamento no reator anaeróbio em batelada.....	51
5.2.2	Remoção de matéria orgânica (DQO) no reator anaeróbio em batelada.....	56
5.2.3	Remoção de formaldeído no reator anaeróbio em batelada.....	65
5.2.4	Remoção de matéria orgânica e formaldeído no reator em batelada aeróbio	71
5.3	ESTUDO COMPARATIVO DE BIODEGRADABILIDADE DO EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA.....	75
5.4	TESTES DE TOXICIDADE	77
5.4.1	Testes com <i>Allium cepa</i>	77
5.4.2	Testes com <i>Lactuca sativa</i>	81
5.5	ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS.....	83
6.	CONCLUSÕES	87
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes sem seu devido tratamento em rios e mananciais ocasiona prejuízos aos usos da água, sobretudo para o consumo humano e aos organismos que dependem deste bem para sua sobrevivência.

O tratamento de efluentes visa a remoção de poluentes de forma a minimizar os impactos ambientais causados pelo lançamento inapropriado no meio ambiente. Diversos fatores devem ser considerados para que a emissão de efluentes seja adequada e não prejudique o meio aquático, entre eles as características qualitativas e quantitativas do efluente, a vazão do corpo receptor e o atendimento aos padrões estabelecidos pela legislação.

Apesar das técnicas de tratamento existentes, o tratamento de efluentes, seja em ambientes rurais ou urbanos, nem sempre é realizado de forma adequada. Alguns efluentes industriais são complexos em sua composição, principalmente no que tange ao tipo de processo produtivo desenvolvido, o que, conseqüentemente, influencia no tipo de tratamento a ser adotado.

Na indústria de móveis são gerados resíduos sólidos oriundos da madeira e seus derivados, como também efluentes líquidos de carga orgânica e tóxica, geralmente resultantes do processo de pintura e acabamento final (cabine de pintura). Os resíduos de pintura são de difícil gerenciamento para as pequenas indústrias, devido, principalmente, ao custo oneroso de sua destinação. Algumas dessas empresas realizam o lançamento diretamente nos corpos d'água sem tratamento prévio, impactando o meio ambiente e a qualidade de vida da população.

A constituição dos efluentes de cabine de pintura varia conforme o tipo de produção desenvolvida. No caso da produção de móveis, os elementos mais utilizados na etapa de acabamento final além de tingidores, são vernizes e *thinner* (solventes), que apresentam em sua composição alguns materiais de origem orgânica.

O tratamento físico-químico é empregado diretamente nas cabines de pintura principalmente como forma de redução de partículas sólidas para o uso constante da água de recirculação. Neste caso, esse tipo de tratamento é pouco eficiente, produzindo efluente com elevada concentração de matéria orgânica. Apesar da característica de composição química e orgânica do efluente de cabine de pintura moveleira, existem poucos estudos sobre a sua tratabilidade por meios biológicos.

O formaldeído é um dos compostos orgânicos e tóxicos presentes nesse tipo de efluente, que pode ser biodegradável em baixas concentrações. Conforme o aumento da sua concentração, sua toxicidade causa a inibição da ação de microrganismos, e conseqüentemente, reduz a capacidade de remoção de matéria orgânica.

Sendo o setor de madeira e móveis um dos principais segmentos econômicos do Brasil, o polo moveleiro de Araçongas-PR constitui atualmente o maior polo moveleiro do país (SIMA, 2015). Uma de suas principais características é sua composição por pequenas indústrias familiares que apresentam dificuldades de gestão ambiental, inclusive em relação ao tratamento de efluentes industriais. A região de Araçongas possui um agravante em relação ao seu sistema de abastecimento de água: a degradação dos mananciais de abastecimento. Constantemente diversas indústrias são notificadas por apresentarem irregularidades quanto ao lançamento de seus efluentes, cuja a falta de um tratamento adequado compromete ainda mais a qualidade da água.

A partir desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a biotratabilidade do efluente de cabine de pintura gerado em indústria moveleira por meio de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais seguido de reator aeróbio como unidade de polimento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar o tratamento biológico do efluente de cabine de pintura de indústria moveleira por meio de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais com polimento em reator aeróbio em batelada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do processo anaeróbio na remoção da matéria orgânica e do formaldeído presente no efluente;
- Estudar o comportamento da biodegradação da matéria orgânica e do formaldeído com o aumento das concentrações de matéria orgânica;
- Avaliar a eficiência do reator aeróbio como unidade de polimento do efluente do reator anaeróbio;
- Estudar a toxicidade do efluente bruto, em diferentes diluições e do efluente tratado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA MOVELEIRA

Gorini (2002) define a indústria moveleira como uma reunião de vários processos de produção, que envolve diferentes tipos de matérias-primas, resultando em produtos finais diversificados. Considerando o mercado de atuação, as matérias-primas utilizadas podem ser madeira maciça e derivados como os aglomerados (*Medium Density Fiberboard* - MDF e *Medium Density Particleboard* – MDP) que surgiram a partir de tecnologias para o reaproveitamento dos resíduos de madeira (GORINI, 2002).

No cenário internacional, a indústria moveleira tem sua representatividade principalmente em países com maior proporção de matérias-primas, maiores investimentos em construção civil e em design com valor agregado. No Brasil, de acordo com a Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABID, 2009), no setor moveleiro predominam pequenas e médias empresas atuando em mercado diversificado e segmentado, intensivo em mão-de-obra e com baixo valor agregado comparado a outros setores. A demanda por móveis também é segmentada e varia com o poder aquisitivo da população, com o mercado imobiliário, além de ser mais sensível as variações econômicas.

As regiões Sul e Sudeste são as maiores produtoras de móveis do país, cujos principais polos moveleiros estão concentrados nos estados do Rio Grande do Sul (Bento Gonçalves), Paraná (Arapongas), Minas Gerais (Ubá), Santa Catarina (São Bento do Sul) e São Paulo (Mirassol e Votuporanga) (IEMI –MOVERGS, 2012). Nesse segmento econômico, predominam pequenas indústrias familiares, que movimentam a economia regional, como o polo moveleiro de Arapongas-PR.

O polo moveleiro de Arapongas inclui também as cidades de Apucarana, Rolândia, Sabáudia e Cambé. É o maior polo moveleiro do país e possui mais de 300 empresas moveleiras, segundo dados do Sindicato das Indústrias de Móveis de Arapongas. Dessas mais de 60% são classificadas como micro e pequenas empresas (SIMA, 2015).

As principais dificuldades enfrentadas pelas pequenas empresas do polo de Arapongas, de acordo com Lima e Silva (2005) e Machado e Borba (2015) são: falhas no gerenciamento relativas à organização do setor e concorrência; a falta de uma identidade própria para os produtos e a utilização de cópias; a ausência de diversidade de materiais e as irregularidades ambientais, uma vez que a maioria das empresas não dispõe de sistema gestão ambiental correto e adequado nesse aspecto.

As pequenas indústrias têm dificuldades em incorporar os aspectos ambientais na rotina industrial, principalmente quando envolvem gastos financeiros. Dessa forma, é comum descartarem incorretamente seus resíduos sólidos e líquidos, impactando os mananciais de abastecimento da região.

3.1.1 O meio ambiente e o setor moveleiro

A sustentabilidade nos sistemas de produção é um problema global que os governos, indústrias e sociedades enfrentam nos mais diversos segmentos, inclusive no processamento da madeira e indústria de móveis (DAIAN E OZARSKA, 2009). Com o avanço das legislações ambientais e pressões externas do mercado consumidor, as empresas são impelidas a reestruturarem seu processo produtivo com inclusão dos aspectos ambientais.

Nas micro e pequenas empresas moveleiras, segundo Daian e Ozarska (2009), há baixa capacitação de mão-de-obra, baixo nível tecnológico e sistema de produção familiar e artesanal, o que ocasiona maiores dificuldades para se adequarem às legislações e pressões de mercado. No entanto, a adoção de tecnologias limpas e de práticas de gestão ambiental podem auxiliar não apenas em aspectos legais, como também para alcançar novas fatias de mercado. As ferramentas de gestão ambiental auxiliam nesse processo por meio de ações simples e conscientização, sobretudo quanto ao gerenciamento dos resíduos gerados.

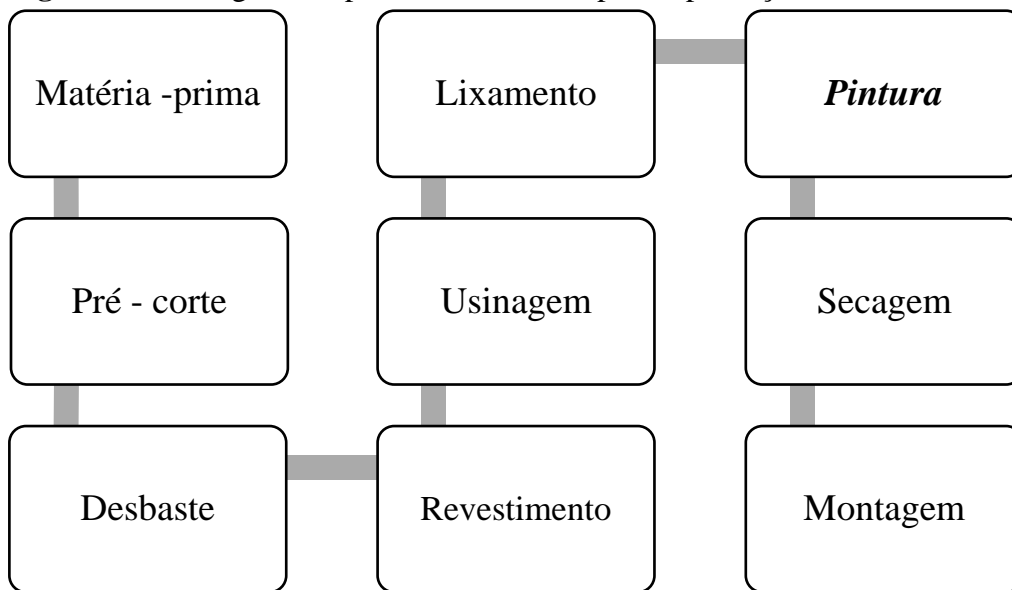
No segmento moveleiro são utilizados uma variedade de materiais como madeira e derivados (painéis, aglomerados, aparas, lâminas e derivações); metais (alumínio, aço e latão para uso em ferragens); tecidos; espumas; produtos químicos (principalmente no processo de pintura e acabamento final do móvel); além de papel, plásticos e vidros. Para os autores Oliveira e Araújo (2009) essa diversidade de materiais utilizados proporciona elevada quantidade de resíduos sólidos e líquidos que, no caso das pequenas indústrias, devido à ausência de um plano de gestão adequada, dificulta programas de reuso, reciclagem e reaproveitamento, o que favorece o descarte irregular.

A grande quantidade de resíduos produzida pelo processo produtivo demonstra a complexidade da gestão ambiental nesse setor, sobretudo para as micro e pequenas empresas, que em sua maioria não dispõe de mecanismos de gestão ambiental. Quanto aos resíduos líquidos, o principal problema consiste em seu potencial tóxico, pois apesar de algumas empresas realizarem o tratamento físico-químico convencional, não é suficiente para neutralizar toda carga tóxica (SANTOS, 2008).

3.1.2 Processo de geração de efluentes líquidos

O processo produtivo de móveis compreende diversas etapas, desde seu pré-corte, que pode ser desenvolvido por meio de planejamento de corte à montagem final dos móveis. Entre essas etapas, os móveis passam por um processo de pintura e finalização, conforme destacado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma representativo das etapas da produção de uma indústria moveleira.



Fonte: a própria autora

Após finalizados, os móveis seguem para a cabine de pintura que contém uma cortina d'água em seu interior (Figura 2). Ao realizar o acabamento com pistolas de ar comprimido, as impurezas que ficam dispersas no ambiente são direcionadas pelo fluxo de ar para a cortina d'água presentes nas paredes da cabine. As cortinas recirculam a água continuamente, de forma a reter o restante da tinta e de material particulado dissipados, onde a corrente adicional de água remove as impurezas do ar de exaustão.

Figura 2 – Imagem da cabine de pintura em funcionamento.



Fonte: a própria autora.

A água de recirculação permanece armazenada no interior da cabine de pintura, podendo permanecer pelo período de 1 a 2 meses, conforme indicado pelos fabricantes, dependendo do fluxo produtivo. Muitas empresas utilizam essa água por um tempo superior ao indicado pelos fabricantes. Passado esse período, o ideal seria tratar o efluente gerado, ou ao menos destiná-lo para empresas que realizam tratamento de efluentes industriais, no entanto, a maioria das empresas descartam em redes coletoras de esgoto ou mesmo em córregos próximos a empresa (Santos, 2008).

O lodo correspondente ao armazenamento do efluente da cabine de pintura é gerado conforme a produção industrial e constituído por partículas de tinta, verniz, pó de serra além de outros materiais particulados. Esse lodo do fundo da cabine de pintura permanece na cabine pelo mesmo tempo da água de recirculação. De acordo com Schneider et al. (2011), a geração de borras de tinta são os maiores problemas de descarte para as empresas, uma vez que o volume gerado é elevado, bem como os custos de destinação. Os autores observaram que os processos de tratamento utilizados nas empresas analisadas são ambientalmente incorretos, representando desperdício de matérias-primas e destinação inadequada de resíduos potencialmente perigosos.

Na Tabela 1 são representados os principais componentes do processo de pintura na indústria moveleira desse estudo. Por consequência, tais componentes também estão presentes na cabine de pintura. Observa-se a presença de componentes biodegradáveis como verniz, a base de solventes orgânicos, cola (adesivo a base de água), thinner.

Tabela 1 – Principais matérias-primas utilizadas no processo de pintura de móveis da empresa estudada.

Produto	Componentes
Tingimento concentrado	Ésteres glicólicos, cetonas, corantes, contém formaldeído
Fundo para pintura	Polímero Alquídico modificado, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), agentes tensoativos, minerais inertes, contém formaldeído.
Catalisador	Resina poliuretânica, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), ésteres, contém formaldeído.
Catalisador para pintura	Resina poliuretânica, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), ésteres, contém formaldeído
Thinner	Hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), álcoois, ésteres, cetonas, ésteres glicólicos, contém formaldeído
Verniz	Polímero Alquídico modificado, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), ésteres, agentes tensoativos. contém formaldeído
Retardador especial	Ésteres, ésteres glicólicos.
Cola	Adesivo líquido, tensoativos plastificantes e conservantes.

Fonte: Adaptado de Santos, 2008

Geralmente, os processos de tratamento empregados pelas indústrias para os efluentes de cabine de pintura são físico-químicos. Nestes, são utilizados alcalinizantes, coagulantes, descolorantes e polímeros, visando a coagulação e posterior decantação dos sólidos presentes no efluente (Santos et al., 2010).

No processo de pintura são utilizados vernizes, tintas, solventes, resinas, pigmentos inertes ou ativos, aditivos e lacas, que atribuem ao efluente características variáveis em termos de pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos em suspensão e sólidos sedimentáveis. Tais efluentes podem apresentar poluentes como: óleos e graxas, cianeto, cromo, chumbo, zinco, cádmio, ferro, mercúrio e fenóis (Vaajasari et al., 2004; Santos, 2008; Adário 2014).

O tratamento físico-químico é empregado por algumas indústrias como forma de diminuir o impacto ambiental ao realizar sua destinação final. Mas alguns estudos, como os de Santos et al. (2010) e Adário (2014) revelaram que esse tratamento não é eficiente na remoção da carga orgânica e tóxica dos efluentes de cabine de pintura. O estudo de Santos et al. (2010) obteve melhores resultados com tratamento biológico em comparação ao físico-químico. O tratamento biológico anaeróbio apresenta vantagens devido aos baixos custos de implantação, e principalmente de operação, além da menor produção de lodo.

Ainda é complexo para as micro e pequenas empresas adequarem-se às legislações ambientais, principalmente para as indústrias, que geram resíduos variados. No caso das pequenas indústrias moveleiras de Arapongas os principais resíduos gerados além de restos de madeira e MDF, são os efluentes do processo de pintura e acabamento.

A composição do efluente de cabine de pintura de uma indústria de móveis é variada e contém compostos biodegradáveis como solventes e vernizes em grandes quantidades. O formaldeído é um dos compostos presentes e conhecido pela literatura como biodegradável. A possibilidade de desenvolvimento de tratamento biológico, que permita inclusive o reuso da água é atraente para tais indústrias, sobretudo financeiramente.

3.2 FUNDAMENTOS SOBRE O TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES

A digestão anaeróbia é um processo natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, por meio de um consórcio de microrganismos que interagem e realizam a degradação da matéria orgânica, podendo resultar entre seus produtos gases metano e dióxido de carbono. O processo anaeróbio é amplamente utilizado no tratamento biológico de efluentes, devido ao balanço energético mais favorável, quando comparado aos processos aeróbios, como baixo consumo de energia e baixa produção de lodo (MORAES, 2005).

Os microrganismos envolvidos no processo anaeróbio atuam em reações específicas, que podem ser subdivididos em quatro etapas na conversão de matéria orgânica: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Uma vez que as bactérias não assimilam matéria

orgânica particulada, a primeira fase do processo consiste na hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples. Nessa fase, que pode ser mais lenta em relação as demais, ocorre a hidrólise de polímeros. Vários fatores podem afetar o grau e a velocidade em que o substrato é hidrolisado, tais como: temperatura, tempo de reação, composição do substrato, pH do meio e concentração de produtos da hidrólise (ácidos voláteis) (DAGUE *et al.* 1992).

De acordo com Aquino e Chernicharo (2005), na segunda fase, os produtos solúveis resultantes da hidrólise são convertidos em diversos compostos mais simples, compreendendo ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio. As bactérias acetogênicas transformam os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos, como hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, constituindo a fase acetogênica. Na última fase, a degradação de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas arqueas, que utilizam limitado número de substratos, como ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono.

Em vista ao sistema complexo que compreende a degradação anaeróbia, um reator operado nessas condições apresenta maior sensibilidade às condições ambientais para a atividade microbiana, apresentando sensibilidade a temperatura, pH, agitação, quantidade de nutrientes ideal, entre outros já anteriormente citados. Para melhor aproveitamento e estabilidade do processo, é necessário manter o pH e a temperatura na faixa ideal, sendo que os microrganismos produtores de metano tem sua faixa ótima de pH entre 6,6 e 7,4, e temperatura entre 30 e 35°C (CAMPOS *et al.* 2004). Além da necessidade de macronutrientes, micronutrientes, traços de metais, vitaminas e ausência de compostos tóxicos.

Em efluentes de indústria, a presença de compostos tóxicos é comum, devido a diversidade de produtos químicos utilizados, que variam conforme o tipo e produção industrial. Tais compostos podem gerar toxicidade ou cargas de choque em reatores anaeróbios. Dessa forma, parâmetros como pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis (AOV) devem ser monitorados. De acordo com COTRIM (2009), os ácidos orgânicos voláteis são formados durante a degradação de carboidratos, lipídeos e proteínas, como produtos intermediários. Os principais ácidos resultantes desse processo são ácidos voláteis como o fórmico, o acético, o propiônico, o butírico e isobutírico.

Para condições ambientais favoráveis no reator, quando uma população de microrganismos metanogênicos se encontra em quantidade suficiente, estes consomem os

ácidos intermediários assim que formados, evitando o acúmulo desses, e mantém o pH em uma faixa estável e favorável. Caso os microrganismos metanogênicos não estejam em quantidade suficiente, seja por condições ambientais desfavoráveis, ou pelo fato do processo ainda não estar estabilizado, estes não serão capazes de utilizar os ácidos voláteis na mesma proporção em que são produzidos, resultando em acúmulo de ácidos no sistema (AQUINO e CHERNICHARO 2005, COTRIM, 2009). Devido ao acúmulo de AOV ocorre consumo de alcalinidade e, conseqüentemente, pode ocorrer decréscimo de pH.

Além disso, a presença de AOV em efluentes anaeróbios e anóxicos contribui diretamente para a demanda química de oxigênio (DQO), de forma que o aumento da eficiência da digestão anaeróbia passa pela degradação e redução da concentração de tais metabólitos. Dessa forma, o monitoramento da concentração dos AOV em sistemas anaeróbios é importante para avaliar se a DQO residual é causada pelo acúmulo de tais compostos (MESQUITA *et al.*, 2013).

3.2.1 Tratamento anaeróbio de efluentes industriais em reatores operados em bateladas sequenciais

O reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (Anaerobic Sequencing Batch Reactor - ASBR), foi desenvolvido por Dague *et al.* (1992) por meio de um sistema em que a biomassa recirculava de modo semelhante aos processos de lodos ativados aeróbios, e a eficiência era afetada pela razão substrato/ microrganismo (A/M).

Os ASBR, segundo Zaiat *et al.* (2001), são adequados para tratamento de efluentes gerados de forma intermitente ou ocasionalmente, em épocas do mês ou do ano; em sistemas que visam reaproveitamento das águas residuárias; para padrões de emissão restritivos ou compostos de difícil degradação; e em trabalhos específicos de biodegradação anaeróbia, devido à facilidade operacional e de controle.

As configurações do ASBR devem ser estudadas avaliando-se a influência dos fatores que geralmente afetam a eficiência e a estabilidade do reator, como agitação, razão entre a concentração de substrato e concentração de biomassa, estratégia de alimentação e a configuração geométrica do reator (ZAIAT *et al.* 2001).

O ASBR tem sua operação simplificada em quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e descarga. Na fase de alimentação, o reator é preenchido com a água residuária em um volume pré-estabelecido. Na segunda fase acontece a reação, que pode ocorrer com ação de misturador, por tempo determinado, em que o contato dos microrganismos com o

substrato, permite sua estabilização, ou seja, a alta concentração do substrato resulta em alta atividade metabólica, que promove remoção de substrato. O tempo necessário da fase de reação, depende de alguns parâmetros: composição do substrato, qualidade desejada do efluente, concentração da biomassa e temperatura do efluente.

De acordo com a cinética de Monod, a alta razão A/M no início da etapa de reação causa a produção de gás, diminuindo com o decréscimo da concentração de alimento. A fase de sedimentação só ocorre após abaixar a razão A/M e, conseqüentemente, as velocidades de produção de gás. Após a sedimentação, tem início a quarta fase, de descarte do sobrenadante e permanência do lodo no fundo do reator, com tempo de retenção celular (TRC) elevado, atingindo-se a capacidade máxima de remoção da matéria orgânica. O reator é novamente alimentado, completando o ciclo de operação.

Quanto a estratégia de alimentação, o processo em batelada é caracterizado pela alimentação em curto período de tempo em relação a duração do ciclo, que proporciona uma boa homogeneização entre substrato e biomassa. Dessa forma, caso seja interessante manter a concentração de substrato baixa, pode-se empregar a estratégia conhecida como batelada alimentada, em que o enchimento ocorre em intervalos de tempo durante o período de reação (Zaiat et al., 2001). Essa estratégia é indicada em casos de elevada carga orgânica, presença de substâncias tóxicas ou inibidoras na água residuária, e de restrições operacionais.

Estudos com enfoque para eficiência e estabilidade do reator anaeróbio em batelada quando submetido a cargas orgânicas crescentes, são encontrados na literatura, sobretudo em relação a efluentes industriais, como efluente de indústria de laticínios (Bezerra et al., 2005); efluente de indústria de biodiesel (Silva et al., 2013); efluente de indústria açucareira (Won et al. 2013); e efluente de indústria de madeira e móveis (Lu e Hegeman, 1998; Kaczala et al. 2010).

A eficiência de funcionamento do ASBR em efluentes industriais vem sendo estudada com o aumento gradativo de carga orgânica volumétrica (COV), uma vez que no processo produtivo pode ocorrer variações nas características do efluente e nem sempre são disponíveis tanques de equalização. Bezerra et al. (2005) estudaram o aumento gradativo da COV em reatores ASBR alimentados com efluente contendo soro de queijo, com diferentes tempos de ciclos, analisando a eficiência do processo. Foram aplicadas COV de 3000, 6000 e 12000 mg O₂/L.dia (3, 6 e 12 kg/O₂ m³.dia), foram obtidas eficiências de remoção de 96%, 83% e 78% respectivamente, considerando o processo estável e eficiente.

Siman et al. (2004) utilizaram um reator anaeróbio em bateladas sequenciais contendo meio suporte para fixação de microrganismos (ASBBR), para avaliar a influência da carga

orgânica em função do tempo de ciclo e da concentração da água residuária. Com agitação mecânica e temperatura constante de 30°C, o reator foi submetido a COV de 1500 a 6000 mg O₂/L.dia (1,5 a 6 kg O₂/m³.dia) alimentando-se o reator de capacidade de 5,4 L com 2 L de afluente sintético, e Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) de 8 a 12 horas. Para a concentração de 2000 mg O₂/L houve condição de estresse do reator, com acúmulo de Ácidos Orgânicos Voláteis - AOV, e 53% de eficiência na remoção de matéria orgânica. Nas demais concentrações, a eficiência do processo variou de 73% a 88%.

Cheong *et al.* (2008) avaliaram o efeito da estratégia de alimentação e a carga orgânica crescente na tratabilidade e estabilidade de um ASBR, utilizando um efluente sintético. O experimento foi realizado em escala de laboratório, testando operações em batelada e batelada alimentada; diferentes tempos de alimentação com variações nas taxas de carregamento orgânico volumétrico (COV) e TDH de 1; 2,5 e 5 dias e DQO do efluente alimentado (1 a 3,75 kgO₂/ m³). Os autores concluíram que o modo de operação em batelada alimentada foi mais eficiente, principalmente para a elevada carga orgânica aplicada e para o TDH de 5 dias, cuja a eficiência nessas condições, foi de 90%.

Chebel *et al.* (2006) investigaram o comportamento de um reator ASBR de 5,0L em condições de aumento de carga orgânica tratando 2L de água residuária sintética por ciclo, com as concentrações do afluente variando entre 1 a 3,75 kg/m³. Foram aplicadas COV de 0,66 a 2,88 g O₂/L.dia em tempos de ciclo de 8 a 12h. O reator apresentou 84% a 88% de eficiência de remoção para as amostras filtradas com COV de 0,78 a 2,36 g O₂/L.dia. O comportamento ao longo do tempo de ciclo foi distinto para as diferentes condições estudadas.

Silva *et al.* (2013) estudaram um reator ASBR de 5L agitado mecanicamente, tratando efluente de indústria de biodiesel. A eficiência e estabilidade de biodegradação do reator foram analisadas em função da COV, cuja concentração de DQO variou de 1000 a 3000 mg O₂ /L, e em função de diferentes tempos de enchimento na condição em batelada alimentada seguida de batelada (tempos de enchimento de 2h e 4h), com ciclos de 8h. Os autores constataram, em ambas as condições, que houve 88% de eficiência de remoção para concentração de 1000 mg O₂/L, e a duração do ciclo poderia ser reduzida para 3h no reator em batelada e 5h no reator em batelada alimentada. Para concentração de 2000 mg O₂/L houve eficiência de 83% no reator em batelada e 81% com batelada alimentada, e a duração do ciclo poderia ser reduzida para 3h e 6h respectivamente. Com concentração de 3000 mg O₂/L, o processo não foi estável.

O objetivo do trabalho de Rosenkranz *et al.* (2013) foi estudar a eficiência de reatores anaeróbios ASBR alimentado com concentrações variáveis de fenol (120 a 1200 mg O₂/L) e avaliar a capacidade da comunidade microbiana em biodegradar este poluente. Com um reator com capacidade de 6L, e volume útil de 5L, foi alimentado com água residuária sintética variando as concentrações de fenol. O TDH variou entre 1 dia, para a menor concentração, e 14 dias, para a maior concentração. Houve eficiência de remoção para concentrações até 800 mg O₂/L, com taxa de remoção de 27 mg de fenol removido/ mg SSV.d⁻¹, para as concentrações maiores, até 1200 mgO₂/L. Houve eficiência, porém com menor velocidade de remoção, decaindo a taxa para 11 mg de fenol removido/mg SSV.d⁻¹.

Won *et al.* (2013) estudaram a biodegradação do efluente de uma usina açucareira usando ASBR, com foco principal na produção de hidrogênio em função de variáveis TDH, pH e carga orgânica. O ASBR de 5L foi mantido em temperatura constante de 31°C e operou em condições variáveis de pH (4,5; 5; 5,5), TDH (10h, 20h, 30h) e carga orgânica (7 kg O₂/m³.d; 11 kg O₂/m³.d; 15 kg O₂/m³.d) sob a elaboração de um planejamento experimental específico. Como resultado, em relação a biodegradação e produção de hidrogênio, o TDH apresentou menor influência quando comparado ao pH e a carga orgânica, sendo que o aumento da carga orgânica implicou diretamente na redução da biodegradação, enquanto que o aumento do pH favoreceu a biodegradação.

De acordo com Meyer e Edwards (2014) e Kinnunen *et al.* (2015), o tratamento anaeróbio em batelada de efluentes industriais de indústrias de papel e celulose, que apresentam diferenciada composição química e elevada DQO, necessita, principalmente, da adaptação dos microrganismos a este efluente. A adaptação da biomassa demanda tempo para que seja suficientemente eficiente, além da necessidade de TDH na escala de dias. Os autores também ressaltam a importância de se incluir nutrientes a fim de compor uma relação 350:5:1 de DQO, N e P, respectivamente, para que a biodegradação anaeróbia ocorra de forma equilibrada.

Quanto a aplicação do ASBR para tratamento de efluente de indústrias moveleiras ainda existem poucos estudos de referência. Alguns tem como fonte de pesquisa a indústria de processamento de madeira, como o trabalho de Lu e Hegeman (1998), que avaliaram a degradação anaeróbia de águas residuárias contendo formaldeído, por meio de efluente sintético e outra real, originada diretamente na indústria. Com uso de frascos de vidro de 500 mL em bateladas sequenciais, foi analisada a variação da carga orgânica aplicada (concentração de DQO variando entre 6675 mg O₂/L a 40500 mg O₂/L) compondo concentrações de formaldeído de 0 a 300 mg/L para o efluente sintético e 100mg/L; 200mg/L;

400mg/L e 600mg/L para o efluente real. Para a água residuária sintética, houve eficiência de 90% na remoção de DQO para a concentração de 10 mg/L de formaldeído, enquanto para as concentrações na faixa de 300 a 400 mg/L a eficiência foi menor que 20% e para a concentração de 300 mg/L a remoção de DQO foi praticamente nula. Na água residuária real, a remoção de DQO foi de 92,5% para concentração de 100mg/L de formaldeído, caindo para 22,8% na concentração de 200 mg HCHO/L e cerca de 10% para concentrações de 300 - 400 mg HCHO/L. Portanto, houve eficiência de 90% para as menores concentrações de formaldeído na água sintética e de 98% para as concentrações menores que 200 mg/L para a real, indicando que conforme houve aumento das concentrações de formaldeído nas águas residuárias menor foi a eficiência de remoção de DQO do tratamento anaeróbio.

Kaczala et al. (2010) desenvolveram pesquisa sobre a biodegradabilidade de efluente de indústria de madeira e móveis por meio de reator ASBR seguido de reator aeróbio com aeração intermitente. O experimento ocorreu em duas fases: a primeira com 20 ciclos, cada ciclo correspondendo a um TDH de 3 dias no reator anaeróbio e mais 3 dias no aeróbio, com aeração intermitente, 24 horas ligada e 12h desligada; e a segunda fase, com 14 ciclos, com mesmo TDH, mas com 48h de aeração ligada e 12 desligada. O afluente foi diluído com água em cada um dos ciclos para compor cargas orgânicas menores mas com aumento gradativo, sendo as diluições de 1:20; 1:15; 1:10; 1:5 e 1:2 na primeira fase, e 1:20; 1:15; 1:10 e 1:5 na segunda fase. Como resultado, os autores verificaram que o processo da primeira fase teve eficiência de remoção de 76% e de 95% para DQO e formaldeído respectivamente, nos primeiros 16 ciclos. A partir do 17^o ciclo, houve uma diminuição drástica na remoção, devido ao aumento da concentração do afluente. Como a segunda fase se iniciou após a condição de estresse do reator, devido a carga orgânica elevada, a eficiência de remoção de DQO e formaldeído diminuiu para 55% e 84%, respectivamente. Ao aumentar novamente a concentração do afluente, o processo deixou de ser estável, apresentando como dose limitante de formaldeído para os microrganismos a concentração de 200 - 400 mgHCHO/L.

3.2.2 Tratamento anaeróbio de efluentes contendo formaldeído

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) o formaldeído (HCHO) é um composto intermediário na síntese de compostos orgânicos e é considerado cancerígeno para humanos e outros animais. É comumente utilizado em resinas sintéticas, fenólicas, uréicas e melamínicas nas indústrias de madeiras e móveis, papel e

celulose; em abrasivos, plásticos, esmaltes sintéticos, tintas e vernizes; na indústria têxtil e de fundição; em adesivos, isolantes elétricos e lonas de freio (IARC, 2005).

A emissão de formaldeído no meio ambiente pode gerar grandes impactos ambientais como a mortandade de peixes e animais, alterando a qualidade das águas (OLIVEIRA 2001). Este composto pode se depositar em solo e ser lixiviado para as águas subterrâneas. Embora seja biodegradável, é prejudicial a vida, além de tóxico e cancerígeno para células humanas (IARC, 2005).

De acordo com Foco et al. (2015), o formaldeído pode ser tóxico aos microrganismos acima de determinadas concentrações, principalmente acima de 200 mg/L, no entanto é rapidamente biodegradável em concentrações menores. Os trabalhos de Lu e Hegeman (1998) e Kaczala et al. (2010) ressaltam que é possível o tratamento biológico de efluentes da indústria da madeira contendo formaldeído em sua composição com concentração limite de formaldeído na faixa de 200mg/L a 400mg/L.

Ensaio em bateladas anaeróbias também foram estudados para a degradação biológica do formaldeído. Parkin et al. (1983) estudaram a degradação anaeróbia de quatro tóxicos presentes em efluentes industriais: formaldeído, níquel, amônio e sulfeto. Os ensaios foram realizados em frascos de soro de 150 mL, com temperatura constante de 35 °C, tendo como inóculo 50 mL de lodo da estação de tratamento de esgoto municipal. O lodo foi submetido a um tratamento prévio com efluente contendo ácido acético como única fonte de carbono, para então ser aplicado ao tratamento de formaldeído. O substrato foi constituído de acetato com formaldeído com concentrações crescentes de 100 mg/L; 150 mg/L; 250 mg/L e 500 mg/L. Os autores observaram atrasos na produção de gás e diminuição na eficiência de remoção de DQO com o aumento da concentração de formaldeído, sendo a dose limitante de toxicidade na faixa de 100 mg/L.

Hickey et al. (1987) também realizaram estudos sobre a toxicidade de quatro orgânicos: formaldeído, clorofórmio, ácido bromo – etanosulfônico e ácido tricloroacético, utilizando frascos de soro de 160 mL. O inóculo utilizado foi 5 mL de lodo oriundo de tratamento por lodos ativados, com substrato contendo variações de concentração de formaldeído, de 10 mg/L a 100 mg/L. Os autores verificaram que o tempo de produção do metano estava associado com a concentração do formaldeído, sendo inibido pelo acúmulo de hidrogênio e ácidos voláteis, uma vez que quanto maior a concentração de formaldeído, maior a concentração de H₂.

Qu e Bhattacharya (1997) estudaram a biodegradação anaeróbia do formaldeído em frascos de soro de 150 mL, incubados a 35°C, com cultura acetoclástica não adaptada, em

ensaios com baixa concentração de biomassa (SSV 220 mg/L a 360 mg/L) e alta concentração de biomassa (SSV ~ 1000 mg/L). Nos ensaios com baixa concentração de biomassa, 10 mg/L de formaldeído inibiram a utilização de acetato, e com 20 a 27 mg/L o período de inibição foi mais longo. Já nos ensaios com alta concentração de biomassa, verificou-se que maior quantidade de formaldeído foi degradado nessas condições. Em relação a aclimação, os resultados mostraram que o formaldeído em concentrações maiores causou inibição na utilização de acetato pós adaptação, indicando toxicidade.

Vidal *et al.* (1999) analisaram a toxicidade do formaldeído em ensaios em batelada usando ácidos voláteis como co-substrato. Utilizaram biomassa não adaptada de reator anaeróbio tratando água residuária de indústria de processamento de frutos do mar, em frascos de 126 mL, inoculados com 1,5g de SSV/L. O meio foi composto por mistura de ácidos voláteis (acético, propiônico e n-butírico) e concentrações de 25, 50, 100, 150 e 200 mg/L de formaldeído. Os autores verificaram que para concentrações acima de 50 mg/L de formaldeído houve redução na produção de metano, com aumento da redução na faixa de 50 mg/L a 150 mg/L, embora houvesse degradação dos ácidos voláteis. Em concentrações de 200 mgHCHO/L não houve produção de metano.

Oliveira *et al.* (2004), avaliaram a degradação e toxicidade do formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), com capacidade de 2L, e concentrações que variaram de 30 a 1500 mg/L de formaldeído. Houve eficiências de remoção de até 99,7% de remoção de formaldeído e 92% de DQO, com maior eficiência principalmente para as concentrações mais baixas, mas não houve desestabilização até a concentração de 1447 mg/L de formaldeído.

A aplicação dos reatores anaeróbios operados em batelada sequencial se mostra potencialmente vantajosa em função das características operacionais, ou seja, a possibilidade de operar de forma intermitente acompanhando o processo produtivo, controle operacional simples e sua funcionalidade em pequena escala.

É importante salientar que a maioria dos estudos envolvendo a biodegradação do formaldeído ocorreu por meio da utilização de substrato sintético, evidenciando a falta de estudos com amostras reais. Outras características dos estudos relatados foi o aumento gradativo da exposição da biomassa não adaptada previamente. Esses trabalhos tinham por objetivo conhecer os efeitos do formaldeído em diferentes concentrações, bem como definir estratégias para melhoria das eficiências do processo.

3.3 PÓS TRATAMENTO AERÓBIO DE EFLUENTES TRATADOS EM REATORES ANAERÓBIOS

Os sistemas anaeróbio–aeróbio apresentam vantagens como baixa potência de aeração da fase aeróbia, baixo custo de operação e implantação, e menor geração de lodo. No caso de efluentes que contenham compostos tóxicos, como formaldeído, o sistema combinado possibilita complementação do tratamento, principalmente com a unidade aeróbia funcionando como polimento. De acordo com Chernicharo *et al.* (2001), em sistemas de tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e substâncias que podem causar toxicidade a combinação de tratamento anaeróbio com pós-tratamento em reatores aeróbios é comumente utilizado, principalmente como forma de estabilização da matéria orgânica e remoção de patógenos e nutrientes como fósforo e nitrogênio, que são pouco afetados pelo tratamento anaeróbio.

No trabalho de Santos *et al.* (2010), os autores utilizam um sistema constituído por reator UASB para tratar efluente de indústria moveleira diluído gradativamente com efluente de esgoto sanitário. O reator aeróbio em batelada, foi utilizado como unidade de polimento e pós-tratamento no último ciclo do reator UASB, quando completado com 100% de efluente de indústria moveleira. O UASB tinha capacidade de 9L e apresentava TDH de 10h. Para a concentração de DQO de 2700 mg O₂ /L o reator anaeróbio sofreu desestabilização e a eficiência de remoção de DQO foi abaixo de 50%. Os autores empregaram um reator aeróbio de 4 L, alimentado com 3L de efluente anaeróbio, com aeração contínua e TDH de 96h. O tratamento aeróbio teve eficiências de até 85% na redução de DQO, proporcionando efluente final com características abaixo das exigidas pela legislação.

Foco *et al* (2015), estudaram um sistema combinado anaeróbio-aeróbio, para a degradação de formaldeído em esgoto sanitário, com concentrações variando de 26 a 1.055 mg/L. Foram utilizados um filtro anaeróbio (FA) seguido de biofiltro aerado submerso (BAS) com biomassa imobilizada e fluxo ascendente com capacidade de 20L cada e TDH de 12h em cada um dos reatores. Os valores médios de remoção de HCHO foram de 97±3% e de DQO foram de 90±6%. De acordo com os autores, ao aumentar a eficiência de remoção de formaldeído no FA reduziu-se no BAS, uma vez que restaram menos produtos removíveis para o segundo, enquanto efeito contrário ocorre com relação a DQO nas duas unidades. Os autores consideraram que não houve perda de eficiência global, e que, portanto, o sistema combinado anaeróbio-aeróbio apresentou-se adequado no tratamento de formaldeído.

3.4 TESTES DE TOXICIDADE

A Toxicidade ambiental objetiva analisar os efeitos adversos de substâncias químicas presentes no ambiente em uma determinada espécie biológica e as possíveis implicações negativas à saúde do homem. Ensaio de biotoxicidade devem detectar a ação de substâncias nocivas ou tóxicas para organismos que sejam sensíveis a essas substâncias (GOULLART e CALLISTO, 2003).

Os testes de toxicidade fornecem informações sobre os efeitos resultantes da ação conjunta de alguns componentes químicos que apresentem potencial tóxico aos organismos. De acordo com Kapanen e Itavaara (2001), tais testes podem ser classificados de acordo com o tempo de exposição (agudo ou crônico), o modo do efeito (morte, crescimento ou reprodução) ou a resposta do efeito (letal e sub-letal). Os testes de exposição agudo e subagudo se diferenciam do crônico por avaliarem os efeitos sobre um organismo num curto espaço de tempo, ao contrário do crônico, que se baseia em uma exposição mais longa.

Os testes de toxicidade subaguda são também chamados de testes de curta duração, e são desenvolvidos com enfoque na avaliação de parâmetros quantitativos como, por exemplo, os efeitos no crescimento do organismo em questão. (KAPANEN E ITAVAARA, 2001).

Plantas sensíveis à substâncias tóxicas podem ser utilizadas como indicadoras do meio, constituindo os testes de fitotoxicidade, em que observa-se a inibição do crescimento da raiz ou a não germinação de suas sementes, quando expostas a uma substância poluente (BENASSI, 2004)

Plantas superiores são empregadas em sistemas para acompanhar a presença de compostos tóxicos em corpos d'água. Plantas como *Allium cepa* (cebola) são utilizadas constantemente em ensaios ecotoxicológicos na avaliação da toxicidade de diversos compostos (ARAMBASIC et al. 1995). As vantagens do uso desse vegetal são: baixo custo, fácil cultivo, disponibilidade durante todo o ano e a possibilidade de ser usado tanto em testes de toxicidade aguda quanto crônica, em condições laboratoriais e em campo (FISKESJÖ, 1985).

Segundo Dutka (1989), o *National Water Research Institute* recomenda o emprego de sementes de alface (*Lactuca sativa*) em testes de toxicidade de efluentes, solos ou sedimentos, devido ao crescimento rápido, e a pouca energia necessária para sua germinação. Avalia-se a inibição do processo germinativo e o alongamento das raízes, que ocorre na presença de pequenas concentrações do composto tóxico, tornando este organismo um indicador mais sensível aos efeitos tóxicos.

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de sistemas de tratamento combinado como o anaeróbio-aeróbio destaca-se devido a vantagens como baixa potência de aeração requerida na fase aeróbia, baixo custo de operação, além da menor produção de lodo biológico, principalmente quando comparado a sistemas como lodos ativados. O tratamento anaeróbio pode ser usado para a remoção de matéria orgânica e degradação de compostos tóxicos orgânicos, enquanto o aeróbio promove o polimento, ou seja, remoção de matéria orgânica e sólidos remanescentes, bem como pode remover nutrientes.

No caso do efluente de cabine de pintura o processo pode ser vantajoso, já que possibilita remoção de parte da matéria orgânica no reator anaeróbio, e a remoção de nutrientes da matéria orgânica remanescente no aeróbio. O reuso da água de recirculação da cabine de pintura ainda apresenta dificuldades de sua implantação em sistemas industriais, sobretudo devido às características de toxicidade do efluente sem tratamento.

Ainda faltam estudos sobre o comportamento do formaldeído em sistemas anaeróbio-aeróbio, e principalmente sobre concentrações limitantes no sistema de tratamento, de modo a evitar cargas de choque à biomassa e a inibição da ação dos microrganismos. Há poucas referências sobre o desempenho da biodegradação de efluentes de cabine de pintura de indústria moveleira e sua variação de concentração correspondente ao processo produtivo.

Além da busca pelo enquadramento do efluente aos padrões de emissão das legislações vigentes (remoção mínima de 60% segundo a Resolução CONAMA 430/ 2011), o avanço de pesquisas e metodologias viáveis de tratamento do efluente de cabine de pintura da indústria moveleira possibilita a procura pelo desenvolvimento de sistemas com melhor custo-benefício em seu tratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente tópico será apresentado o funcionamento do sistema experimental anaeróbio seguido de aeróbio, utilizado para o tratamento do efluente da cabine de pintura de indústria moveleira e dos testes comparativos entre o efluente de indústria moveleira e o respectivo efluente diluído com efluente de esgoto sanitário tratado. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

4.1 EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA

O efluente foi coletado em uma indústria de móveis de madeira que possui processo produtivo padronizado, semelhante ao da maioria das empresas que produzem móveis de madeira em série. Esse é um importante fator a ser considerado, uma vez que o processo e o fluxo produtivo podem mudar de empresa para empresa, nos diferentes polos moveleiros brasileiros, alterando conseqüentemente o efluente gerado. Por isso, optou-se por escolher uma indústria com padronização em seu processo, para que esse estudo pudesse ser reproduzido em maior número de indústrias de móveis de madeira que apresentem cabine de pintura e sigam o mesmo padrão de produção.

Conforme mencionado no referencial teórico deste trabalho, a cabine de pintura contém uma cortina d'água em seu interior. Essa água é recirculada continuamente de forma a reter o restante da pintura e de material particulado. Esse material é arrastado pelo fluxo de ar para a cortina d'água das paredes da cabine, e se deposita no fundo do tanque de contenção de água.

No total, foram realizadas oito coletas de amostras, com intervalos mensais durante o período da recirculação da água da cabine. As coletas começaram no primeiro mês de uso da água e prosseguiram até seu descarte, com o objetivo de conhecer melhor as características do efluente ao longo do tempo de reuso.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

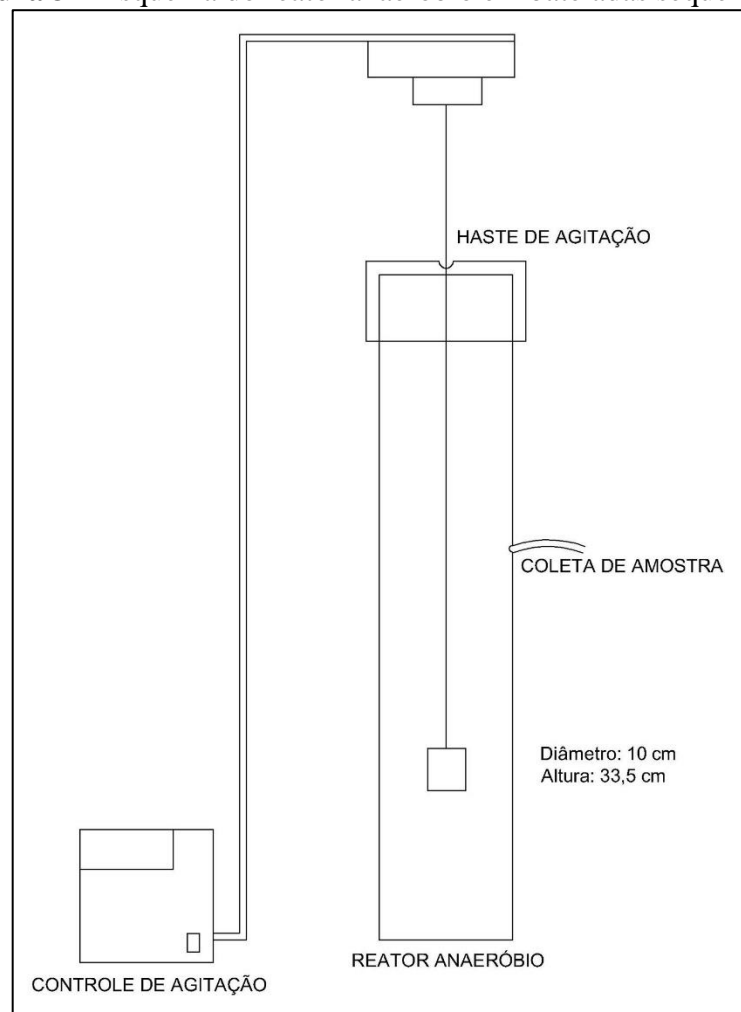
4.2.1 Reator anaeróbio em bateladas sequenciais

Para o presente estudo foi utilizado um reator anaeróbio, em escala de bancada, construído em PVC. A altura do reator era de 33,5 cm, com diâmetro de 10 cm, perfazendo

um volume aproximado de 2,5 L, e com volume útil de 2L. O reator continha uma tampa também em PCV, com um orifício central para entrada da haste do misturador mecânico que proporcionava agitação contínua de 150 rpm. A 16 cm da base havia um ponto para retirada de amostras (Figura 3).

O reator foi mantido em banho-maria para conservar a temperatura interna de 30°C, realizando-se monitoramento diário.

Figura 3 – Esquema do reator anaeróbico em bateladas sequenciais.



Fonte: a própria autora

O sistema em batelada foi operado manualmente e os tempos foram cronometrados: 40 segundos de alimentação, 30 minutos de sedimentação e 30 segundos de descarte. O tempo de reação, TDH do sistema, foi de 4 dias, estabelecido em conformidade com literatura (KACZALA *et al.* 2010). Durante o período de reação a agitação foi mantida contínua.

Na partida do reator foi adicionado 660 mL de lodo anaeróbico como inóculo e o restante foi completado com o efluente de cabine de pintura. Utilizou-se como inóculo o lodo

anaeróbio de Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF) da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Norte – da Sanepar em Londrina-PR, cuja a concentração era de 30,48gSTV/L.

Na sequência, em cada batelada, após o tempo de sedimentação, eram descartados 1,2 L e mantidos 800 mL no reator, em seguida o reator era alimentado novamente com 1,2 L do efluente bruto.

4.2.1.1 Estabelecimento das condições de funcionamento do sistema anaeróbio

O efluente da cabine de pintura mantido em recirculação, para reuso em um intervalo de tempo, recebia tratamento físico-químico, que consiste basicamente na adição de um agente coagulante. Entretanto, os dados do produto não foram revelados pela empresa. Os fabricantes informam apenas que a água de recirculação da cabine de pintura deve ser reutilizada por um período de até 1 a 2 meses, após a utilização do polímero. No entanto, na referida indústria, a troca da água da cabine de pintura não ocorre periodicamente. Esta é mantida em recirculação para reuso em maior quantidade de tempo possível, o que gera acúmulo de substâncias.

Realizou-se monitoramento mensal da DQO e trimestral da DBO da água recirculada na cabine de pintura entre o período em que a empresa preencheu novamente a cabine com água até o descarte do efluente final, compreendendo os meses de janeiro/2015 a agosto/2015. No período do monitoramento, a empresa utilizou o agente coagulante sem periodicidade específica.

Em agosto/2015, quando a empresa fez o descarte do efluente, gerado no período, foram coletadas amostras para desenvolver o experimento com o reator anaeróbio em bateladas sequenciais.

Como a intenção do presente estudo foi propor um tratamento biológico ao efluente gerado na cabine de pintura em condições semelhantes às da indústria, optou-se por não realizar complementação do substrato com nutrientes, afim de analisar a melhor adaptação da biomassa as condições naturais do efluente. Dessa forma, para o tratamento proposto nesse trabalho, optou-se por diluir em água destilada o efluente, em função das concentrações de DQO a serem estudadas, conforme estabelecido na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de concentração de DQO (mg O₂/L) no afluente e carga orgânica aplicada no reator anaeróbico em batelada.

Condição	1	2	3	4	5	6	7
Concentração	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000
DQO (mg O₂/L)							
Carga orgânica aplicada (mg/L.dia)	250	375	500	625	750	1000	1250

Fonte: a própria autora

As condições foram estipuladas buscando-se a melhor adaptação da biomassa ao efluente, com base no monitoramento mensal da água de recirculação da cabine de pintura. Para a partida do reator, o inóculo foi adaptado com a menor concentração de matéria orgânica observada durante o período de monitoramento, correspondendo a concentração de 1000 mg O₂/L no efluente bruto. Acompanhou-se o consumo de matéria orgânica por meio do decaimento da concentração de DQO, até o momento que a concentração dessa fosse estável.

A fase de adaptação da biomassa consistiu nos 5 primeiros ciclos de operação do reator, e em seguida deu-se início aos testes com as concentrações estabelecidas. Para cada concentração testada foram realizados 5 ciclos dos quais considerou-se os três últimos por estarem melhor adaptado as novas condições.

As análises de DQO e formaldeído foram realizadas no tempo 0 (após 30 minutos da introdução no efluente bruto no reator), tempo igual a 2 dias e a 4 dias. O monitoramento do reator foi realizado por meio de análises dos parâmetros especificados no item 4.4.

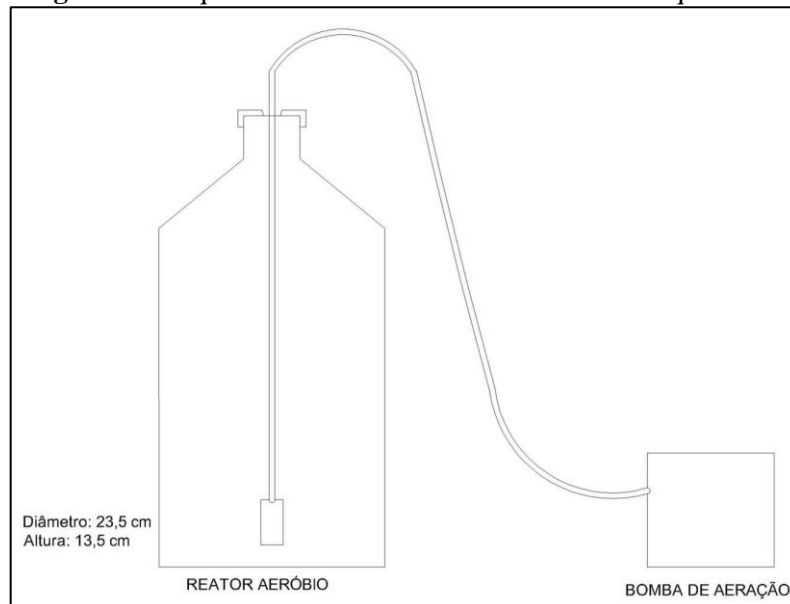
4.2.2 Reator aeróbico em bateladas sequenciais

O reator aeróbico em bateladas sequenciais com aeração contínua foi introduzido ao sistema como unidade de polimento, uma vez que o efluente apresentava coloração escurecida, apesar da baixa concentração de DQO.

Como reator aeróbico foi utilizado um frasco de vidro de 2L, com volume útil 1,1 L (Figura 4). A aeração contínua foi realizada por um meio de uma bomba de aeração, usada em aquários e com uma pedra porosa na extremidade da mangueira conectada ao sistema. O

reator foi envolvido com papel metalizado afim de evitar o crescimento de microrganismos fotossintetizantes.

Figura 4 – Esquema do reator aeróbio em bateladas sequenciais.



Fonte: a própria autora

Para a partida do reator aeróbio, utilizou-se 300 mL de efluente de esgoto sanitário tratado em Reator de Leito Estruturado em escala de laboratório, instalado no próprio laboratório de saneamento da UEL, com adição de 800 mL do efluente de indústria moveleira tratado no reator anaeróbio. A adaptação da biomassa ocorreu no período de 1 semana e foi monitorado pelo consumo de DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$). Posteriormente o sistema anaeróbio com polimento aeróbio foi estabelecido.

A batelada no reator aeróbio foi manual, e os tempos controlados por cronômetro: 30 segundos para alimentação, 10 minutos para sedimentação e 30 segundos de descarte. O tempo de reação - TDH - foi de dois dias. Após o período de adaptação, descartou-se 600 mL do efluente tratado do reator aeróbio, mantendo-se 200 mL residuais. O reator passou a ser alimentado com 600 mL do efluente anaeróbio a cada 48h. Para coincidir com o TDH de 4 dias do reator anaeróbio, os 600 mL restantes do efluente anaeróbio – uma vez que retirava-se 1,2L do reator anaeróbio - foram armazenados em geladeira, deixando-se chegar a temperatura ambiente para cada nova alimentação após 48h.

O monitoramento do reator aeróbio ocorreu por meio de análises dos parâmetros: pH (diário), alcalinidade (alimentação e descarte), DQO (alimentação e descarte) e sólidos (SST e SSV – 2 vezes por condição) e formaldeído (descarte).

4.3 ESTUDO COMPARATIVO POR MEIO DE TESTES DE BIODEGRADABILIDADE

Neste estudo buscou-se apresentar condições de operação de um sistema de tratamento de efluentes semelhantes às encontradas na indústria moveleira, sem complementação do efluente com nutrientes, ou diluição em efluentes ricos em nitrogênio e fósforo, como o estudo de Santos *et al.* (2010).

Como forma de realizar um estudo comparativo de biodegradabilidade do efluente de indústria moveleira, foi realizado em paralelo ao experimento com o sistema de reatores anaeróbio-aeróbio, testes de biodegradabilidade em frascos de vidro de 500 mL. Os testes foram realizados com frascos contendo apenas o efluente da cabine de pintura da indústria moveleira (EM) e frascos contendo o efluente de cabine de pintura diluído com efluente de esgoto sanitário tratado (ED), na proporção 70:30, a melhor proporção de diluição encontrada no trabalho realizado por Santos *et al.* (2010). A Tabela 3 apresenta os valores médios de caracterização do esgoto sanitário tratado (CORREA, 2015), utilizado para a diluição dos frascos ED.

Tabela 3 – Caracterização do esgoto sanitário utilizado para diluição no estudo comparativo.

Parâmetro	Média	Desvio padrão
pH	7,3	0,6
Alcalinidade (mg CaCO₃.L⁻¹)	78	55
N- amoniacal (mg.L⁻¹)	5,4	5,6
NKT (mg.L⁻¹)	12,4	6,7
DQO total (mg O₂.L⁻¹)	17	17
DQO filtrada (mg O₂.L⁻¹)	12	9
SSV (mg.L⁻¹)	78,7	26,4

Fonte: Correa, 2015.

Cada frasco foi inoculado com o lodo oriundo do Ralf da Sanepar, previamente adaptado com menor concentração do efluente bruto, com volume correspondente a 1/3 do volume útil do frasco. Ou seja, foram utilizados 146 mL de lodo e 293 mL de efluente deixando um *headspace* de 60 mL. Os testes foram realizados em duplicata, em um *Shaker* da marca Marconi modelo MA- 420 (Figura 5), mantido em temperatura constante de 30°C e agitação intermitente de 150 rpm, agitando 65 min e descansando 65 min ao longo do TDH de 4 dias.

Figura 5 – *Shaker* com os frascos para os testes de biodegradabilidade.



Fonte: a própria autora.

O sistema em batelada foi manual, mantendo-se os tempos cronometrados: 30 segundos de enchimento, 30 minutos de sedimentação e esvaziamento em 30 segundos. Conforme mencionado, o TDH foi de 4 dias, idêntico ao do sistema anaeróbio-aeróbio.

O efluente de indústria moveleira utilizado em ambos os frascos, seguiu as condições de carga orgânica em termos de DQO descritos na Tabela 3 do item 4.2.1.1, até a Condição 7, de 5000 mg O₂/L. Foram realizados 5 ciclos de cada uma das condições estabelecidas, para cada um dos frascos ED e EM.

O monitoramento do experimento foi realizado por meio de análises de pH, alcalinidade e DQO.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROSCÓPICAS

4.4.1 Análises Físico-químicas

As análises laboratoriais para caracterização do afluente bruto e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio foram realizadas segundo os métodos descritos em APHA (2005), com exceção para a determinação de ácidos orgânicos, que seguiu Kapp (Kapp, 1964 apud Bunchauer, 1998), e de formaldeído, seguindo-se o método colorimétrico proposto por Bailey e Rankin (1971).

As análises de DQO do tempo 0 foram realizadas após 30 minutos da alimentação do reator com o afluente, com objetivo de garantir a homogeneidade da amostra. Os parâmetros analisados e o respectivo método estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos analisados na caracterização e monitoramento do sistema experimental.

Parâmetros	Métodos (APHA, 2005)	Frequência
pH	Potenciométrico (4500-H B)	Três vezes por ciclo
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulação potenciométrica (2330 B)	Três vezes por ciclo
DBO (mg O ₂ ..L ⁻¹)	DBO 5 dias (DBO -5210 B/4500 -OG)	Três vezes ao longo do período de monitoramento da água de recirculação (janeiro, abril, agosto)
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	Refluxo fechado e colorimétrico (DQO - 5220 D)	No tempo 0, 2º dia e 4º dia, a cada ciclo de cada Condição
DQO filtrada (mg O ₂ .L ⁻¹)	Refluxo fechado e colorimétrico (DQO - 5220 D)	No tempo 0, 2º dia e 4º dia, 3 vezes por Condição
ST e STV (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico (2540 B e 2540 C)	No tempo 0 e 4º dia, a cada ciclo de cada Condição
SST e SSV (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico (2540 B e 2540 C)	No tempo 0 e 4º dia, a cada ciclo de cada Condição
P –Total (mg P –PO ₄ .L ⁻¹)	Colorimétrico (4500 B e 4500 E)	No primeiro e último ciclo de cada Condição
N-NKT (mg N – NH ₄ .L ⁻¹)	Kjeldahl (4500 – Norg/4500- NH ₃ C – Kjeldhl)	No primeiro e último ciclo de cada Condição
Formaldeído (mg.L ⁻¹)	Colorimétrico (Bailey e Rankin, 1971)	No primeiro e último ciclo de cada Condição
AOV	Kapp modificado (Kapp 1964)	No primeiro e último ciclo de cada Condição

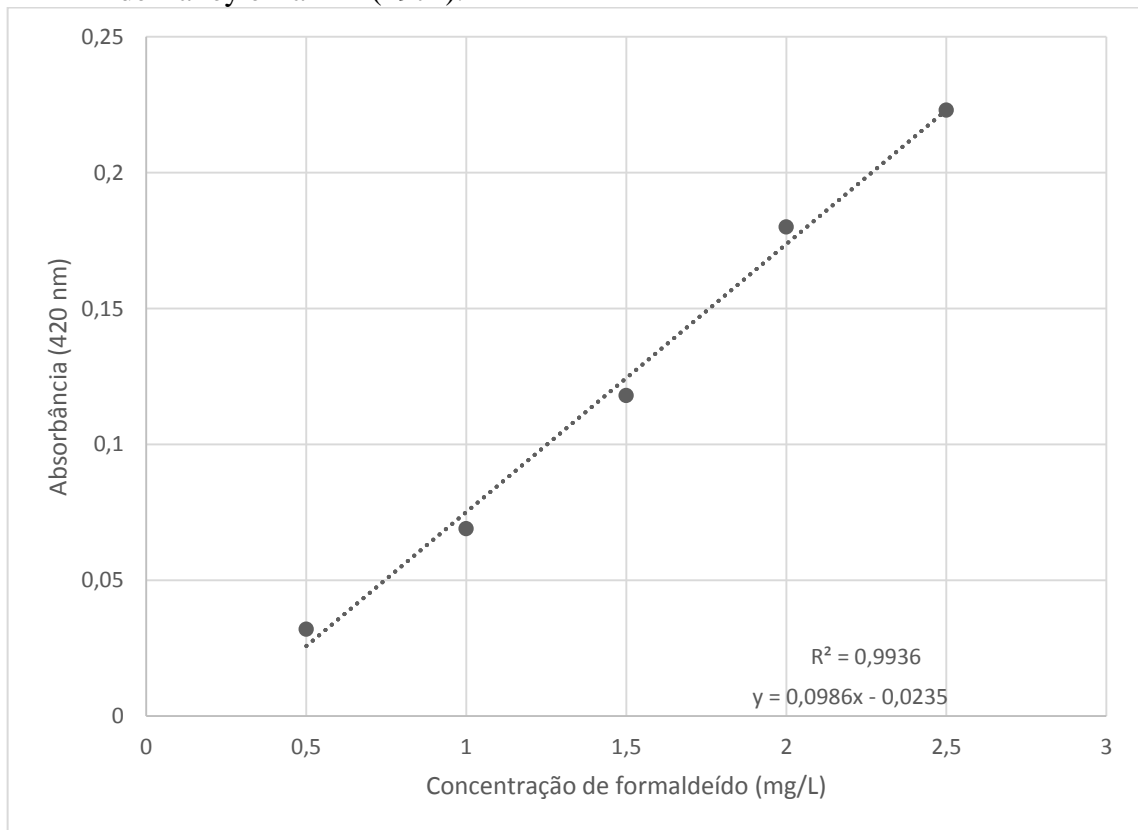
Fonte: a própria autora

O método colorimétrico para determinação do formaldeído seguiu o proposto por Bailey e Rankin (1971) e adaptado por Oliveira et al. (2004). Para a solução tampão de fosfato dissódico ácido-cítrico (Solução de Mellvaine) para pH 5,6, preparou-se uma mistura das soluções de 17,647g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) em 840 mL de água destilada e 41,329g de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) em 1160mL de água destilada, com armazenamento em frasco escuro à temperatura ambiente (ASSUMPÇÃO e MORITA, 1968). A solução a 1% de *p*-fenilenodiamina ($C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$) foi preparada dissolvendo 1g da substância em água destilada e completando para 100 mL. A solução foi armazenada em vidro escuro, mantido em geladeira. O terceiro reagente (peróxido de hidrogênio – H_2O_2 a 30% P.A.) foi mantido em geladeira. No procedimento analítico sugerido pelo método, faz-se a adição dos reagentes em balão volumétrico de 100 mL na seguinte ordem: 10,0 mL da solução tampão; 1,0 mL da solução a 1% de *p*-fenilenodiamina e 5,0 mL de peróxido de hidrogênio, completando-se com amostra até 100 mL. Após a dosagem, solução era transferida para frascos de vidro incolor, e tampados com rolha de plástico permanecendo em repouso por 20 min após a adição de H_2O_2 .

Os frascos devem ser fechados com tampa pois a solução de *p*-fenilenodiamina não deve ficar em contato com o ar em nenhum momento, pois torna-se amarelada devido a oxidação, comprometendo a leitura colorimétrica. Os brancos foram preparados utilizando-se água destilada e os três reagentes. Os tempos foram cronometrados, pois a solução de peróxido de hidrogênio continua reagindo após 20 min, interferindo nos resultados. Para a leitura, utilizou-se espectrofotômetro Spectronic 20 Genesys com cubeta de quartzo – passo óptico de 1 cm, em comprimento de onda de 420 nm, conforme indicado por Oliveira et al. (2004).

Conforme indicação do método, a curva padrão foi feita em duplicata para concentrações entre 0,50 e 2,50 mg/L de formaldeído 37% (Figura 6). A medida que algum dos reagentes eram refeitos, uma nova curva era realizada.

Figura 6 – Curva de padrão para determinação da concentração de formaldeído pelo método de Bailey e Rankin (1971).



Fonte: a própria autora

Para as análises do afluente e efluente foram realizadas diluições em balões volumétricos para se alcançar a faixa de concentração do método.

4.4.2 Análises microscópicas

Análises de microscopia óptica dos microrganismos presentes no lodo foram realizadas após o período de adaptação da biomassa e ao final da sétima condição testada, por meio da metodologia de coloração de Gram segundo Ministério da Saúde (BRASÍLIA1997).

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de avaliar as condições microbiológicas do lodo anaeróbio ao final do experimento, bem como caracterizar morfologicamente a biomassa existente. Dessa forma, as amostras foram submetidas a tratamento prévio para a observação microscópica com as fases de fixação, desidratação e secagem, seguindo-se os passos descritos abaixo.

- Para fixação utilizou-se Glutaraldeído 2% e tampão fosfato 0,2 M. A lamínula contendo o material permaneceu submersa por um período *overnight* no fixador, sob temperatura de 4°C;

- Após a fixação, as amostras foram submetidas a três lavagens com tampão fosfato 0,1M por 15 minutos;
- O tampão fosfato foi removido e as amostras foram recobertas com ósmio 1% e tampão fosfato 0,2M e então guardadas em local escuro por 1h;
- Removeu-se ósmio e prosseguiu três lavagens com tampão fosfato 0,1M por 15 min cada uma;
- Realizou-se a desidratação em série gradativa de álcoois de 10 minutos cada: 3 lavagens de 70%; 3 lavagens de 80%; 3 lavagens de 90%; 4 lavagens de 100%;
- As amostras foram secas ao ponto crítico em CO₂ (Bal-Tec CPD 030 Critical Point Dryer) a 31°C e 70 bar;
- Após a secagem, colou-se a lamínula em suportes de alumínio, com fita adesiva;
- Realizou-se a metalização com ouro por duas horas (Bal Tec SCD 050 Sputter Coater) em camada de 30 nm de espessura para obtenção das eletromicrografias.
- As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura FEI (Quanta 200) que opera com resolução espacial de imagem máxima na faixa de 3nm à 12nm variando de medidas realizadas em alto vácuo (10 a 130 Pa) e à baixo vácuo ($<6 \times 10^{-4}$ Pa) operando com alta tensão de (3 a 30 kV).

4.5 TESTES DE TOXICIDADE

O potencial citotóxico/mutagênico dos efluentes podem ser monitorados pelo uso do teste de toxicidade utilizando plantas superiores como *Allium cepa* (cebola) e *Lactuca sativa* (alface). Os bioindicadores são úteis e podem ser definidos como sistemas indicadores que geralmente incluem subsistemas de um organismo completo, usados para identificação de um alvo específico, neste caso, a toxicidade quanto a inibição do crescimento radicular.

Para ambos os testes de toxicidade (*Allium cepa* e *Lactuca sativa*) utilizou-se como efluente tratado o efluente resultante da Condição 6, com concentração de matéria orgânica de 4000 mg O₂/L no efluente bruto.

4.5.1 Testes de toxicidade utilizando *Allium cepa*

Os testes foram conduzidos conforme descrito por Fiskesjo (1988) com modificações. Os bulbos de cebola foram adquiridos comercialmente de supermercados e mantidos em local livre de umidade e ao abrigo da luz. As cascas superficiais foram removidas e as cebolas foram dispostas em frascos com as parte radicular imersa em 50 mL de água mineral para

hidratação, por 48 horas. Após esse período, selecionou-se àquelas que apresentaram crescimento radicular, descartando-se as que não apresentaram nenhum crescimento. Em seguida, as raízes crescidas foram cuidadosamente cortadas, de modo que não ficassem superiores a 5 mm.

Os bulbos foram colocados em frascos, tendo sua base exposta a 50 mL das amostras, que foram: efluente bruto, obtido no descarte da água de recirculação da cabine de pintura e armazenada sob refrigeração; e em suas diluições, compondo concentrações de DQO semelhantes as testadas nas condições 1, 5 e 7 do reator anaeróbio cujas concentrações efetivas foram aproximadamente 700 mg O₂/L; 1960 mg O₂/L; 4050 mg O₂/L; além do efluente tratado resultante do processo de tratamento anaeróbio com polimento aeróbio, proposto neste trabalho. O ensaio teve como controle negativo cebolas expostas apenas a água mineral. Após sete dias de exposição, em temperatura de 25°C e na ausência de luz o crescimento da raiz foi observado. O teste foi realizado com seis amostras para cada condição e foi repetido 3 vezes.

Para a análise da toxicidade subaguda, ao fim do teste, o comprimento da maior raiz de cada cebola foi medido utilizando uma régua. O crescimento radicular do *Allium cepa* na condição controle foi utilizado como parâmetro, e a partir desse parâmetro desenvolveram-se proporções de inibição das raízes expostas ao efluente com e sem tratamento, conforme a equação 1, desenvolvida segundo metodologia proposta por Palácio et al. (2012)

$$\% ICR = \frac{NRCA}{NRCC} * 100 \quad (1)$$

Sendo:

ICR: inibição no crescimento das raízes;

NRCA: número de raízes crescidas nas amostras;

NRCC: número de raízes crescidas no controle.

4.5.2 Testes de toxicidade utilizando sementes de *Lactuca sativa*

Os testes foram realizados seguindo-se a metodologia descrita em Sobrero e Ronco (2004) e Palácio et al. (2013) com algumas adaptações. Utilizaram-se sementes de *Lactuca sativa* (mimoso) com percentual de germinação de 98%.

As amostras utilizadas foram semelhantes as utilizadas nos testes com *Allium cepa*, sendo: efluente bruto, e em suas diluições, compondo concentrações efetivas de DQO semelhantes as testadas nas condições 1, 5 e 7 do reator anaeróbio, além do efluente tratado.

Água mineral foi utilizada como controle negativo. Placas de Petri de 9 cm de diâmetro foram preparadas com papel de filtro, onde foram depositadas espaçadamente vinte sementes de alface umedecidas com as amostras preparadas anteriormente, em triplicata.

As placas foram acondicionadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade e levadas à incubadora com temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2$, no escuro, por um período de 120 h. Após a incubação contou-se o número de sementes germinadas e mediram-se os comprimentos das raízes e radículas. O percentual de germinação relativa para cada diluição foi calculado através da equação 2.

$$\%GR = \frac{NSGA}{NSGC} * 100 \quad (2)$$

Sendo: $\%GR$:o percentual de germinação relativa;

$NSGA$: o número de sementes germinadas nas amostras;

$NSGC$:o número de sementes germinadas no controle.

Os percentuais de inibição do crescimento relativo das raízes ($\%ICRRz$) foram calculados a partir dos valores médios para cada amostra, utilizando-se a equação 3.

$$\%ICRRz = \frac{MCRzC - MCRzA}{MCRzC} * 100 \quad (3)$$

Sendo: $MCRzC$: média de crescimento das raízes no controle;

$MCRzA$:média de crescimento das raízes nas amostras;

Para ambos os testes de toxicidade (*Allium cepa* e *Lactuca sativa*) utilizou-se como efluente tratado o efluente resultante da Condição 6, com concentração de matéria orgânica de 4000 mg O₂/L no efluente bruto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, são apresentados os resultados dos ensaios de biodegradação do efluente de cabine de pintura de indústria moveleira, em termos de DQO e de formaldeído, bem como os dados dos ensaios comparativos sem e com diluição com efluente de sistema de tratamento de esgoto e os resultados dos testes de toxicidade.

5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DA INDÚSTRIA MOVELEIRA

A água da cabine de pintura foi monitorada ao longo de seu uso, desde sua troca até o final de reuso desta, que correspondeu à oito meses.

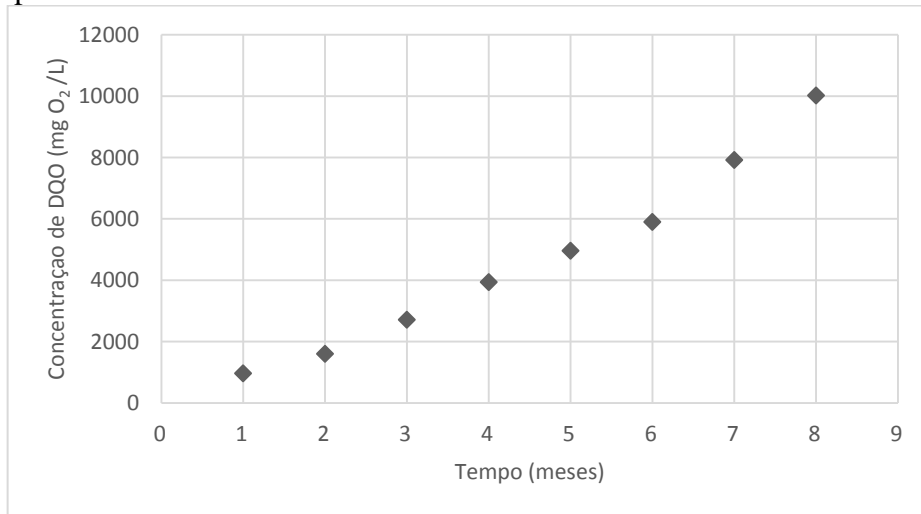
No período de monitoramento, a cor da água variou conforme a coloração predominante dos móveis em produção (variando entre tonalidades de marrom escuro, cinza, branco, predominando a cor caramelo). O efluente também não apresentou odor específico de tinta ou solvente, e a viscosidade foi, aparentemente, pouco superior à da água. Na cabine de pintura não há controle de temperatura, e por isso a temperatura da água é sempre próxima à ambiente (permanecendo entre 25 ± 4 °C). O pH manteve-se na faixa de 5,4 – 5,8, conseqüentemente, não apresentava alcalinidade a bicarbonato.

Verificou-se um aumento gradual da DQO de em média 1000 mg O₂/L a cada mês, mesmo com a adição do agente coagulante, exceto nos últimos meses de acompanhamento, em que o aumento da concentração de DQO foi maior. Os resultados de DQO ao longo do monitoramento estão demonstrados na Figura 7. Não havia periodicidade para o tratamento com o coagulante, e não foi possível definir quantas vezes foi realizada sua adição à cabine.

Quanto a DBO, houve mudanças em sua quantificação, diminuindo ao longo das análises. Os valores das análises de DBO não foram compatíveis quando comparadas aos valores de DQO, provavelmente devido ao aumento da concentração de componentes tóxicos no efluente ao longo do tempo, que inibiram a ação dos microrganismos nos testes de DBO.

Sabe-se da possibilidade de realizar a análise de DBO por meio do teste de sementes. Neste caso foi inviável realizá-lo devido a inexistência de semente adaptada ao efluente e dificuldades em se realizar tal procedimento.

Figura 7 – Comportamento da DQO ao longo dos 8 meses de monitoramento da cabine de pintura da indústria moveleira.



Fonte: a própria autora

A Tabela 5 apresenta as características físico-químicas do efluente analisado no monitoramento da cabine de pintura, durante o período de recirculação da água, entre janeiro a agosto de 2015.

Tabela 5 – Caracterização físico-química do efluente.

Parâmetros	Mínimo	Máximo
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	968	10000
DQO filtrada (mg O ₂ .L ⁻¹)	570	7985
SST (mg.L ⁻¹)	700	1650
SSV (mg.L ⁻¹)	500	790
P –Total (mg P – PO ₄ .L ⁻¹)	0,4	0,7
N-NTK (mg N – NH ₄ .L ⁻¹)	10,3	12,7
Formaldeído (mg HCHO.L ⁻¹)	40,2	327

Fonte: a própria autora

A presença de NTK e fósforo foram constatadas no afluente, em pequenas concentrações, conforme apresentado na Tabela 5. Os baixos valores de NTK e fósforo em

comparação às concentrações de DQO constituíram proporções DQO: N: P variadas conforme as condições de concentração de DQO, porém diferentes da faixa ótima de 350:5:1.

5.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO

5.2.1 Monitoramento do tratamento no reator anaeróbio em batelada

As variáveis de monitoramento foram analisadas para todos os ciclos de cada condição estabelecida. O Quadro 1 apresenta os valores médios obtidos pelas análises do efluente referentes ao tempo 0 (realizada após 30 minutos de alimentação do reator) e efluente (ao final do TDH de 4 dias).

Observa-se que os valores de DQO efetivos no início de cada condição são menores que os estabelecidos inicialmente em metodologia. Tal fato deve-se ao efeito de diluição do afluente ao ser misturado com o lodo. Testes de análise posteriores do comportamento de DQO indicaram redução da matéria orgânica entre o momento de alimentação do reator (0 minutos) e o tempo após 30 minutos de alimentação, demonstrando que houve biodegradação, ou perda por volatilização nesse intervalo, além do efeito de diluição. Foram testadas duas condições, com concentração de DQO de 3000 mg O₂/L e outra de 4000 mg O₂/L, conforme representado na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise de remoção de DQO entre o momento de alimentação do reator (0 minutos) e após 30 minutos de alimentação.

DQO efluente bruto (mg O₂/L)	DQO efetiva (mg O₂/L)	DQO tempo 0 minutos (mg O₂/L)	DQO após 30 minutos (mg O₂/L)
3000	1890	1882	1050
4000	2492	2479	1553

Fonte: a própria autora

Quadro 1 – Valores médios dos parâmetros físico químicos monitorados em cada condição experimental.

Parâmetros	Adaptação da biomassa		Condição 1		Condição 2		Condição 3		Condição 4	
	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente
DQO total mg O ₂ /L	713±129	335±127	485±8,4	75±34	514±38,4	75±13,4	494±31,3	82±26,8	520±27,3	75±36
DQO filtrada mg O ₂ /L	610±110	156±98	400±4,5	57±0	480±23,4	65±7,8	440±28,6	64±18,8	440±13,4	64±6,2
Eficiência (%)	-	68%±33	-	88%±5	-	88,8%±4,6	-	92,5%±2,8	-	93%±4
ST (g/L)	4,0±3,8	1,75±1,5	2,6±1,7	1,0±1,2	2,6±1,7	0,9±1,2	1,5±1,2	0,6±0,26	1,6±1,2	0,6±0,16
STV (g/L)	3,0±1,2	0,3±0,2	1,0±0,8	0,3±0,2	0,9±0,8	0,2±0,2	0,4±0,2	0,1±0,0	0,4±0,2	0,08±0,0
SST (g/L)	1,2±0,92	0,5±0,6	1,0±0,6	0,3±0,2	0,9±0,62	0,2±0,2	0,9±0,2	0,1±0,0	0,9±0,2	0,1±0,0
SSV (g/L)	0,12±0,62	0,08±0,0	0,12±0,58	0,08±0,0	0,12±0,14	0,08±0,0	0,07±0,0	0,05±0,0	0,07±0,0	0,05±0,0
pH	6,3±1,2	7,1±1,3	6,4±1,2	7,2±1,2	6,4±1,5	7,3±1,3	6,4±1,2	7,3±1	6,4±1,2	7,2±1,3
Alcalinidade	105±25,4	178±13,4	138±27,8	189,8±12,9	133,3±31,3	197,7±8,4	117,1±12	256,6±8,6	109,2±18,9	257,4±13,6
Formaldeído (mg/L)	36±12,2	4,3±4,2	33±5,6	1,23±1,2	42,4±8,4	1,77±1,2	85±10,9	1,77±1,2	136,6±18,8	1,77±1,2

Quadro 1 (continuação) – Valores médios dos parâmetros físico químicos monitorados em cada condição experimental.

Parâmetros	Condição 5		Condição 6		Condição 7	
	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente	Após 30 min	Efluente
DQO total (mg O ₂ /L)	1121±83,1	216±279,8	1406±650,9	111±52,0	2180±171,4	1094±97,9
DQO filtrada (mg O ₂ /L)	980±32,2	80±0	816±12,8	80±8,4	1870±132,2	887±32,9
Eficiência (%)	-	78,8%±38,4	-	92,6%±4,2	-	78,1%±3,8
ST (g/L)	2,0±1,2	0,6±0,2	1,2±0,9	0,5±0,62	2,1±0,8	1,1±0,9
STV (g/L)	0,6±0,2	0,08±0,1	0,5±0,2	0,08±0,1	0,6±0,8	0,5±0,2
SST (g/L)	0,9±0,2	0,09±0,0	0,7±0,2	0,09±0,1	1,1±0,6	0,2±0,0
SSV (g/L)	0,1±0,1	0,6±0,2	0,07±0,0	0,05±0,0	0,3±0,2	0,09±0,0
pH	6,1±1	7,1±1,3	6,2±1,7	7,3±1,4	6,2±1,7	7,0±1,3
Alcalinidade	105,3±18,6	354,3±8,4	170,9±12,4	411,1±18,9	170,9±8,6	347,8±13,4
Formaldeído (mg/L)	157,4±22,2	4,8±3,6	188,6±5,6	6,12±3,8	244±12,7	71,2±8,4

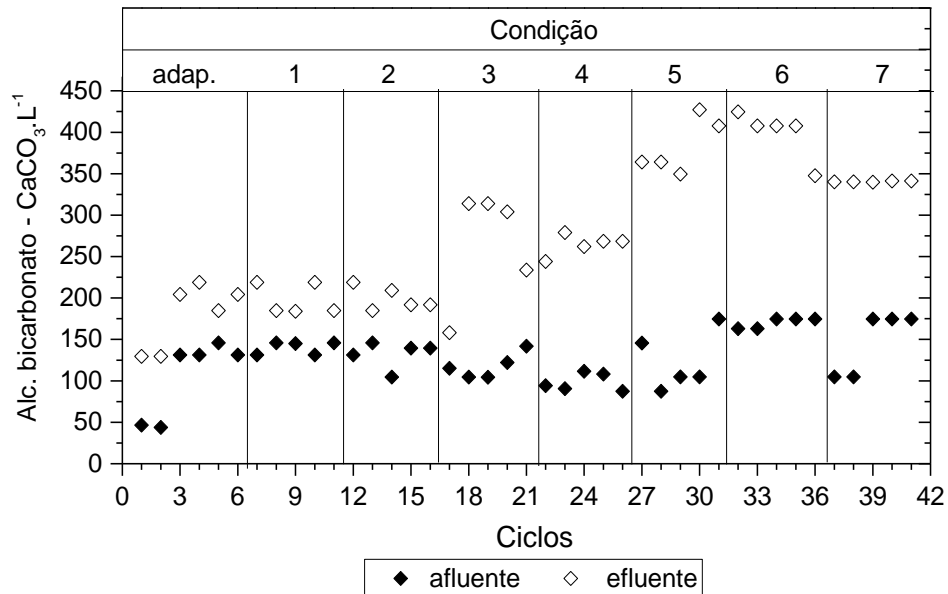
Fonte: a própria autora

Em relação ao monitoramento do reator anaeróbio, destacam-se três condições com valores mais elevados de concentração de matéria orgânica no efluente final: o período de adaptação, a condição 5 e a condição 7. No período de adaptação, a concentração de DQO mais elevada está relacionada à partida do reator com o processo de adaptação da biomassa. Na condição 5, também foi observada instabilidade do reator com aumento da concentração de sólidos no efluente final durante os dois primeiros ciclos. No entanto, a recuperação do sistema na condição 5 foi rápida, após o seu terceiro ciclo, sem necessidade de interferências. Na sétima condição, com concentração no efluente bruto de 5000 mg O₂/L (concentração efetiva de 2572±100 mg O₂/L) o sistema se tornou instável, apresentando eficiências baixas de remoção de DQO, formaldeído e sólidos. O valor de pH do efluente final foi menor comparado as condições anteriores, mas manteve-se entre 6,8 e 7.

Para todas as condições, o pH do efluente final não apresentou variação significativa, permanecendo dentro da faixa ideal para a biodegradação anaeróbia, entre 7 e 7,3. As concentrações de alcalinidade foram constantes para o afluente (considerando sua análise após 30 min no reator anaeróbio), mas para o efluente final sofreram variações com o aumento da concentração de DQO para as diferentes condições estudadas. O aumento da concentração de alcalinidade do efluente em relação ao do afluente indica a geração de alcalinidade nas reações de decomposição. Esse comportamento foi observado em todo o experimento, com pequena redução a partir do 36^o ciclo, com o início da condição 7.

A Figura 8 representa a variação temporal da alcalinidade à bicarbonato entre o tempo inicial (após 30 min – nominado afluente) e 4 dias (efluente) de cada um dos ciclos em suas respectivas condições. Nos primeiros 15 ciclos (Condições 1 e 2) a variação manteve-se estável, aumentando gradativamente nas demais condições, após o 17^a ciclo.

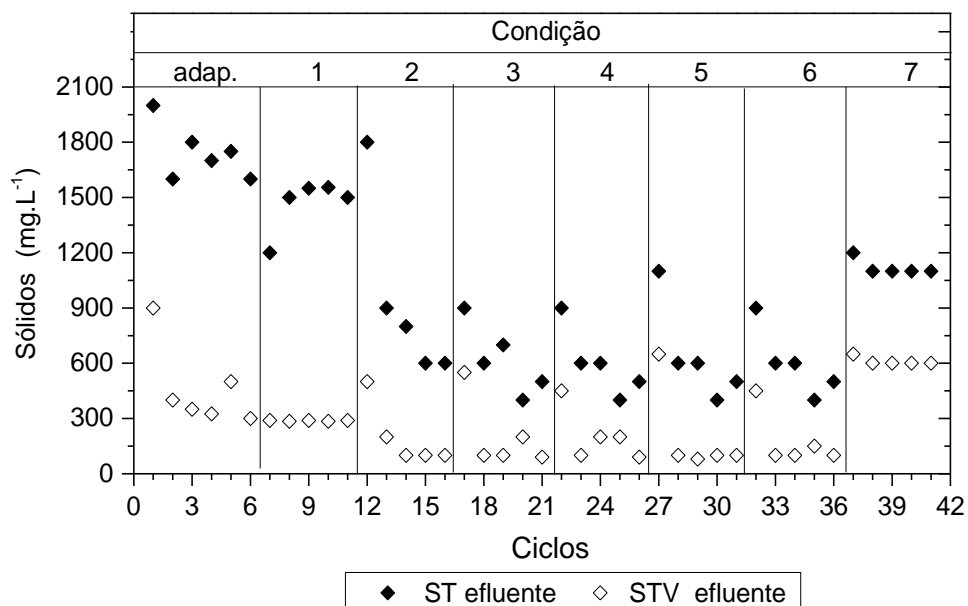
Figura 8 – Variação temporal da alcalinidade à bicarbonato no afluente (após 30 min no reator) e efluente do reator anaeróbio para os ciclos 1 a 41.



Fonte: a própria autora

A concentração de sólidos totais e sólidos totais voláteis do efluente final apresentou variações de concentração no primeiro ciclo de cada condição, estabilizando-se em seguida, demonstrando a adaptação do reator. A Figura 9 mostra os valores de concentração de ST e STV do efluente final em cada ciclo de cada condição. No entanto, nota-se que a partir do início da Condição 3 a concentração de sólidos no meio diminuiu mas não ficou mais estável.

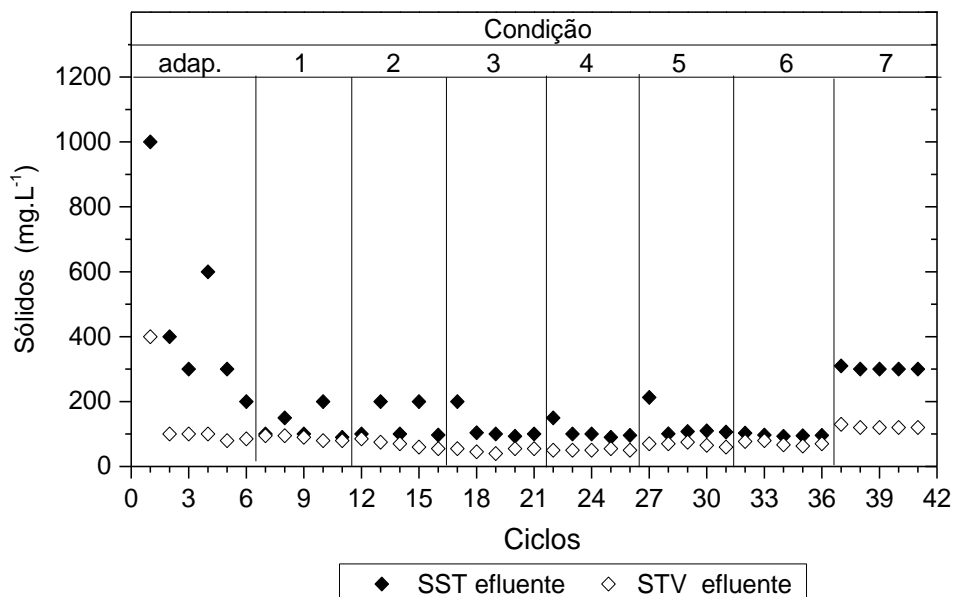
Figura 9 – Variação temporal de ST e STV no efluente.



Fonte: a própria autora.

Em relação a concentração de sólidos em suspensão totais (SST) e voláteis (SSV) no efluente final, observou-se menor variação entre o primeiro ciclo e os demais, em cada condição (Figura 10). Após a adaptação do reator, a partir do 1^a ciclo da Condição 1, houve pequenas variações. A concentração de SSV foi estável a partir do 6^a ciclo do período de adaptação do reator, com pequenas variações a cada nova concentração estabelecida. A condição 7 apresentou aumento na concentração de sólidos no efluente final, acompanhando o comportamento dos sólidos totais.

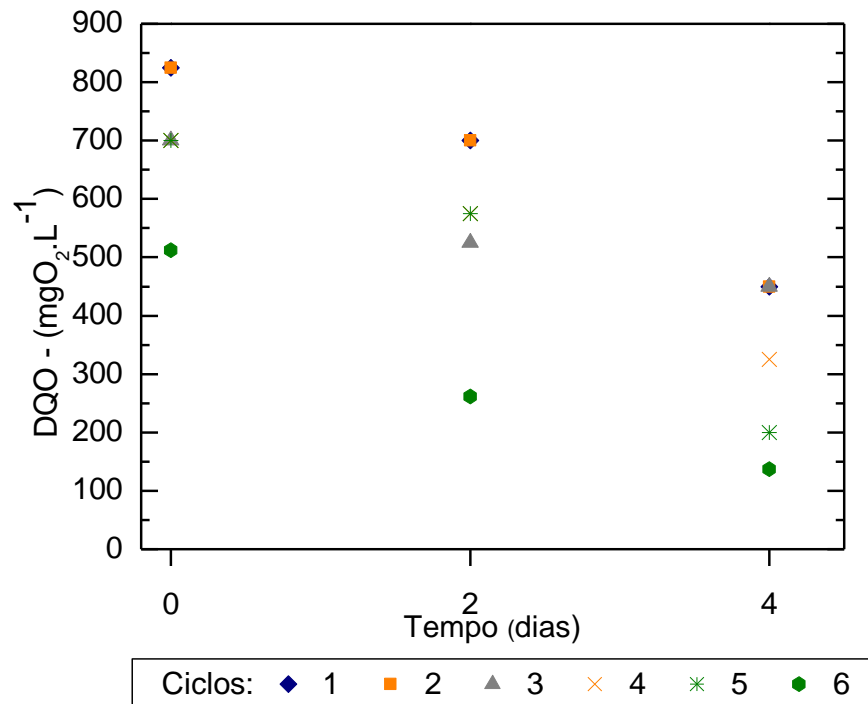
Figura 10 – Variação temporal de SST e SSV no efluente.



Fonte: a própria autora.

5.2.2 Remoção de matéria orgânica (DQO) no reator anaeróbico em batelada

No reator anaeróbico, inicialmente foi feita a adaptação do lodo de RALF com o efluente de indústria moveleira. Como comentado no tópico 4.2.1.1, no período de adaptação e na Condição 1 o efluente bruto continha concentração de matéria orgânica de 1000 mg O₂/L, correspondendo ao primeiro mês da água de recirculação na cabine de pintura. Ao colocar o efluente bruto no reator com o lodo, este sofreu diluição, e a DQO efetiva média dos cinco ciclos foi de 600 ± 284 mg O₂/L. Desta forma, para a partida do reator, realizou-se adaptação do inóculo com o efluente bruto em sua menor concentração. O tempo de partida do reator durou 24 dias, completando 6 ciclos no total (Figura 11).

Figura 11 – Comportamento da DQO durante o período de adaptação.

Fonte: a própria autora.

A eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO, no período de partida do reator, foi variável e pouco eficiente ($55 \pm 15\%$), uma vez que a biomassa estava em fase de adaptação. Durante o período de adaptação, a baixa eficiência de remoção e o arraste de sólidos podem estar relacionadas ao fato do lodo ser proveniente de um sistema de esgoto sanitário e não de um cujas características do efluente fossem semelhantes ao da cabine de pintura. Nos trabalhos de Oliveira et al. (2004) e Pereira e Zaiat (2009) os referidos autores utilizaram como inóculo, um lodo pré-adaptado em reatores tratando unicamente formaldeído, e ainda assim o período de partida do reator foi semelhante ao deste trabalho, cujo lodo de inóculo não foi previamente adaptado.

De acordo com Zaiat et al. (2001), os reatores em bateladas sequenciais são desprovidos de metodologias e técnicas de operação pré-estabelecidas, com necessidade de maior tempo para adaptação da biomassa, e portanto é comum que apresentem desvantagens como longo período de partida do reator, alto tempo de sedimentação e arraste de sólidos. No presente trabalho, apesar do arraste de biomassa inicial, o período de adaptação do lodo de inóculo foi considerado rápido.

A condição 1 teve início a partir do 25º dia de funcionamento do reator, após o período de adaptação da biomassa. A concentração de matéria orgânica no efluente manteve-

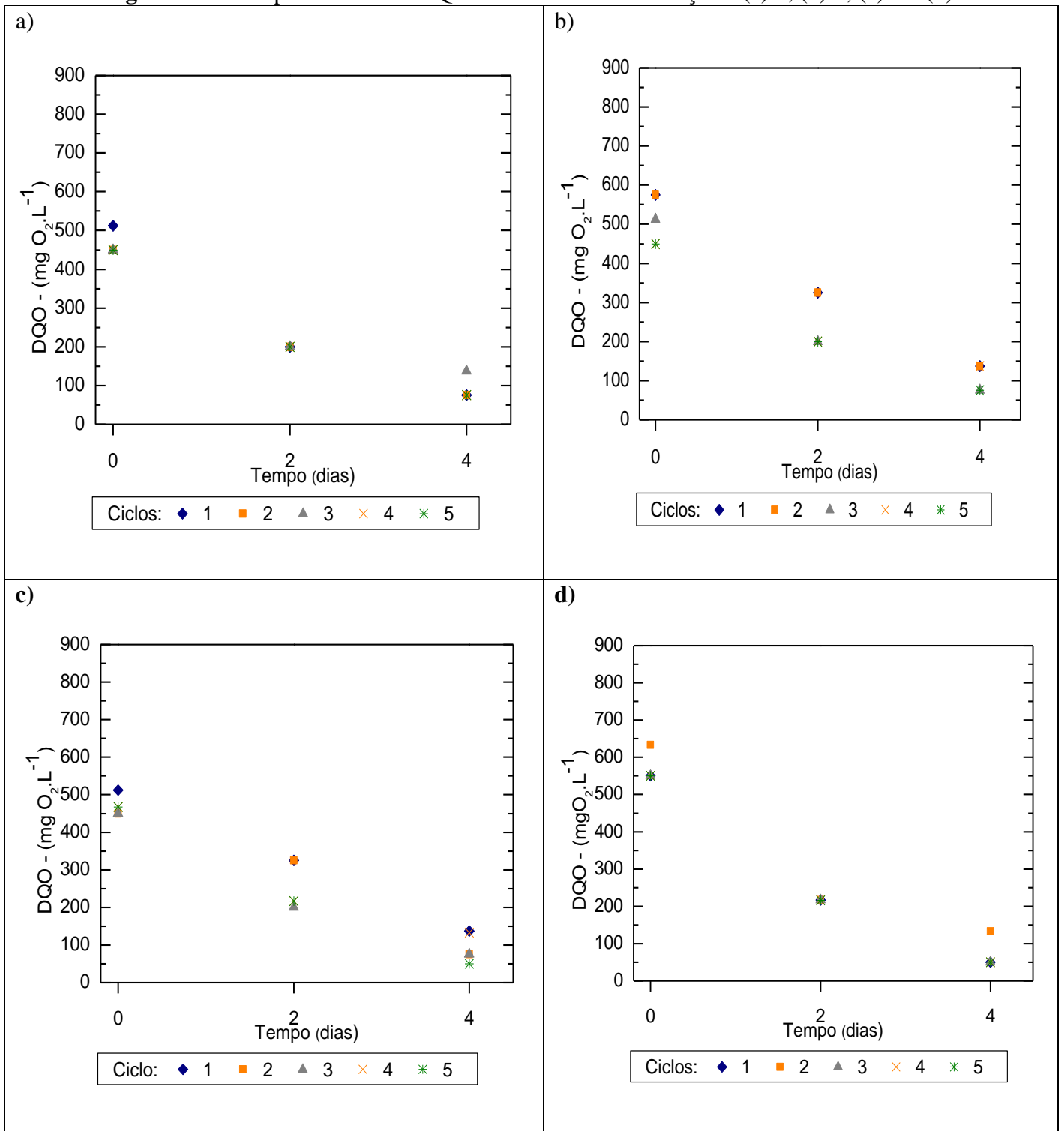
se estável com concentração final de matéria orgânica abaixo de 70 mg O₂/L, para todos os 5 ciclos, conforme observa-se na Figura 12 (a). A partir do 1º ciclo da Condição 1, o reator estabilizou-se mantendo-se com concentrações de DQO no TDH de 0, 2 e 4 dias equivalentes para os demais ciclos. A eficiência média para tal condição foi de até 89%.

As três condições seguintes, (Condição 2: concentração de DQO no efluente bruto 1500 mg O₂/L e concentração DQO efetiva de 956 ± 20 mg O₂/L; Condição 3: concentração de DQO no efluente bruto de 2000 mg O₂/L e concentração de DQO efetiva de 1272 ± 90 mg O₂/L; e Condição 4: concentração de DQO no efluente bruto de 2500 mg O₂/L e concentração de DQO efetiva de 1604 ± 78 mg O₂/L), desenvolveram comportamento parecido entre si e com a Condição 1, em relação a remoção de DQO. Houve variações apenas nos primeiros ciclos (1 e 2), e a partir do 3º ciclo, todos os demais apresentaram comportamento similar ao da Condição 1. A Figura 12 ilustra o comportamento da DQO para as condições 1, 2, 3 e 4.

Apesar da diferença de concentração de DQO do afluente, todas as condições tiveram comportamento semelhante. As condições 2 e 3 apresentaram-se estáveis com relação a remoção de DQO a partir do terceiro ciclo, enquanto a Condição 4 estabilizou no segundo ciclo. Considerando-se a maior concentração de matéria orgânica inicial para a Condição 4, sua rápida estabilização e baixa concentração no efluente final a caracterizaram como a mais eficiente na remoção de DQO comparada as condições anteriores.

Dentre as variáveis monitoradas no reator, conforme descrito no Quadro 1 do item 5.2.1, a remoção de sólidos foi análoga para as condições 3 e 4, com remoção de até 89% dos sólidos em suspensão voláteis.

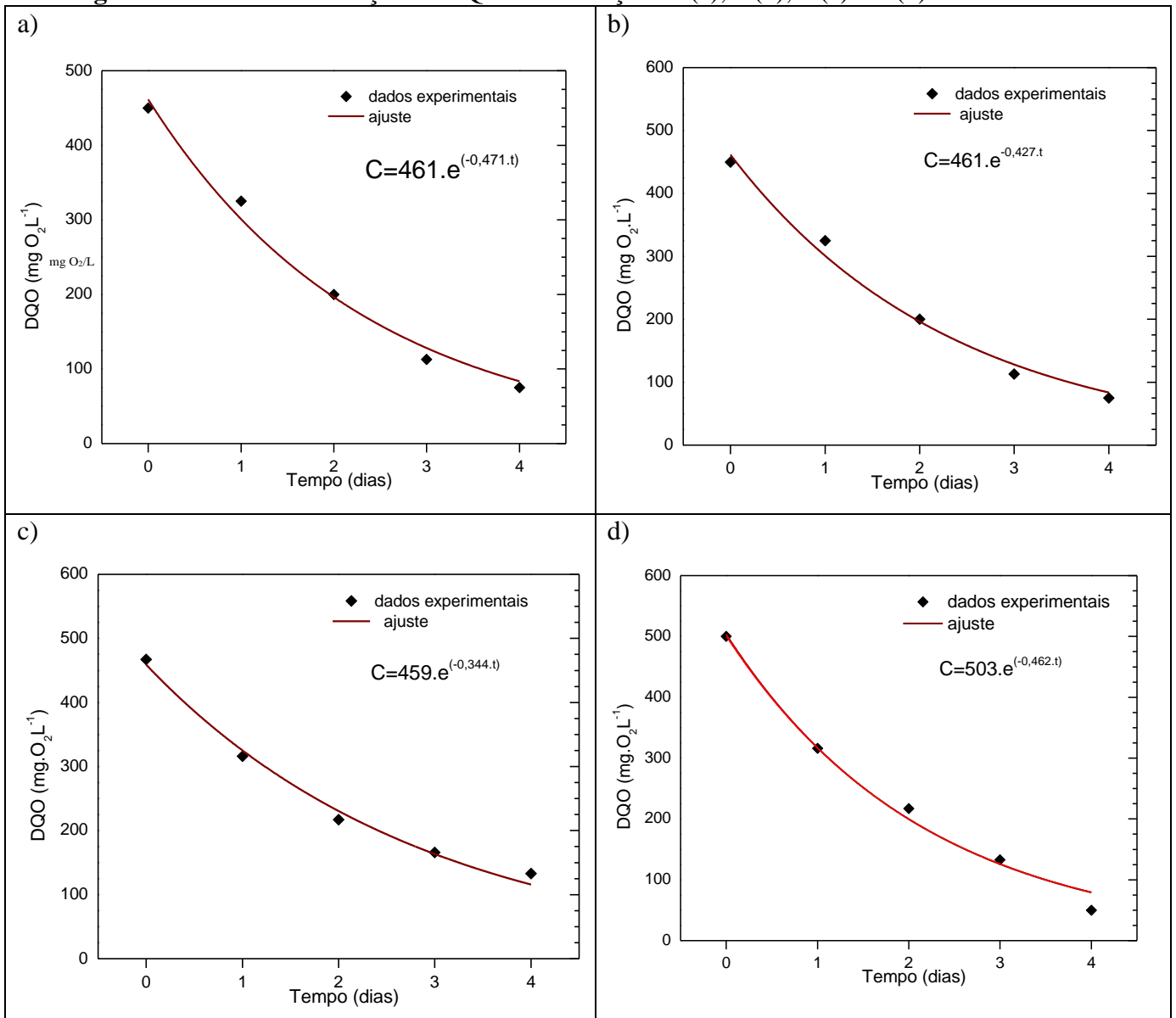
Figura 12 – Comportamento da DQO nos 5 ciclos das condições: (a) 1; (b) 2; (c) 3 e (d) 4



Fonte: a própria autora.

A Figura 13 representa os perfis de remoção de DQO realizados no quarto ciclo em cada uma das condições 1, 2, 3 e 4, ajustados para o modelo de consumo de substrato de primeira ordem. Observa-se que foram semelhantes em termos de remoção comparando-se o decaimento nos quatro casos.

Figura 13 – Perfis de remoção de DQO nas condições: 1(a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d).



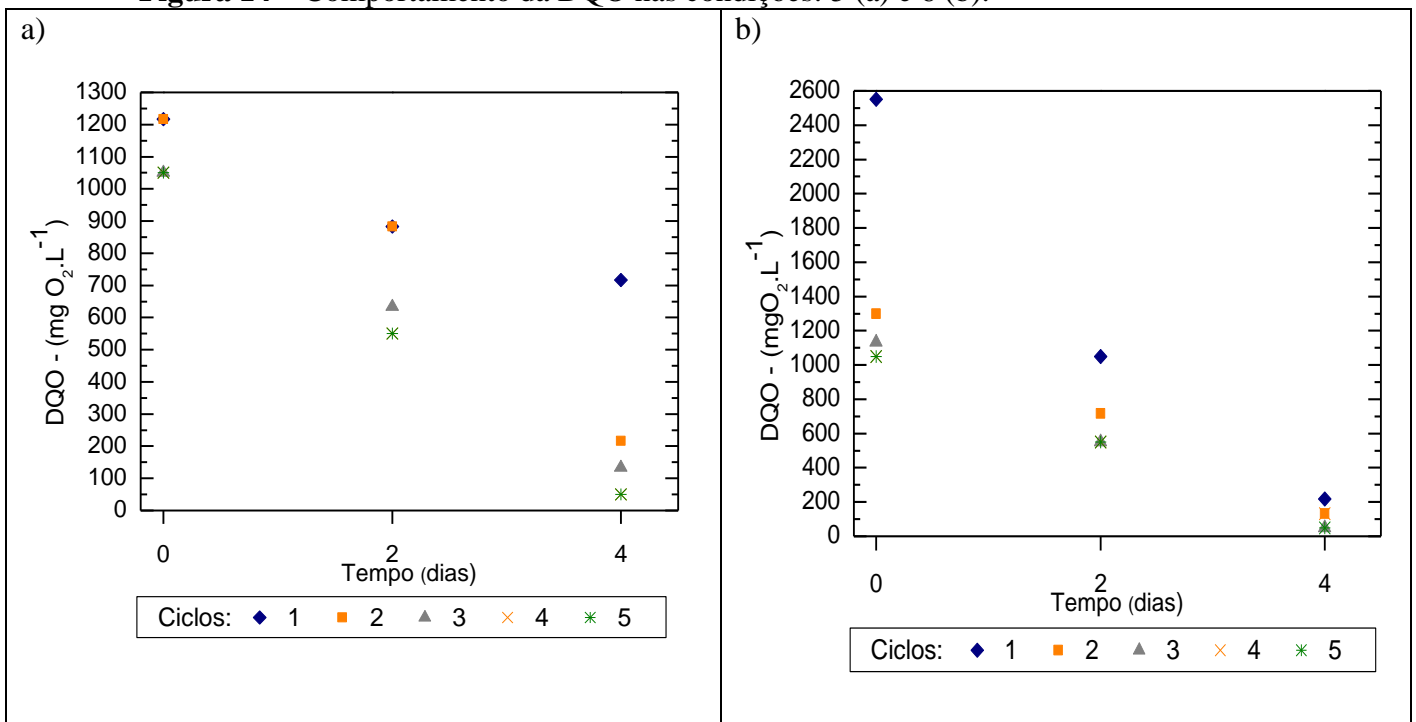
Fonte: a própria autora

A condição 5 (concentração de DQO afluente 3000 mg O₂/L e DQO efetiva de 1856 ± 200 mg O₂/L) inicialmente, o processo apresentou características de instabilidade do processo para os dois primeiros ciclos, com diminuição na remoção de matéria orgânica e de sólidos, e menor eficiência, no primeiro e segundo ciclo, nos quais observou-se diminuição na eficiência de remoção (60%) e aumento da perda ou arraste de sólidos. Também houve maior variação no pH, com menores valores iniciais (TDH 0) de 6,1, uma vez que o efluente da cabine de pintura apresentava baixo pH, e finais (TDH 4 dias) de 7,1. No terceiro, quarto e quinto ciclos, a remoção de DQO voltou aos patamares das condições anteriores, conforme mostrado na Figura 14 (a). Observa-se que a concentração de DQO no tempo inicial foi muito superior

comparada às concentrações anteriores. No entanto, os valores ao final dos ciclos 4 e 5 foram semelhantes ao encontrado nas outras condições anteriores (1, 2, 3 e 4).

Já para a condição 6 (concentração de DQO afluente $4000 \text{ mg O}_2/\text{L}$ e $2572 \pm 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$ de DQO efetiva), nota-se que a estabilização ocorreu rapidamente, e a partir do terceiro ciclo, o comportamento foi semelhante ao dos dois últimos ciclos da Condição 5, exceto para o ciclo 1, que teve um pico de concentração inicial de aproximadamente $2500 \text{ mg O}_2/\text{L}$ (Figura 14 (b)). A eficiência de remoção nos últimos dois ciclos foi de 96%.

Figura 14 – Comportamento da DQO nas condições: 5 (a) e 6 (b).



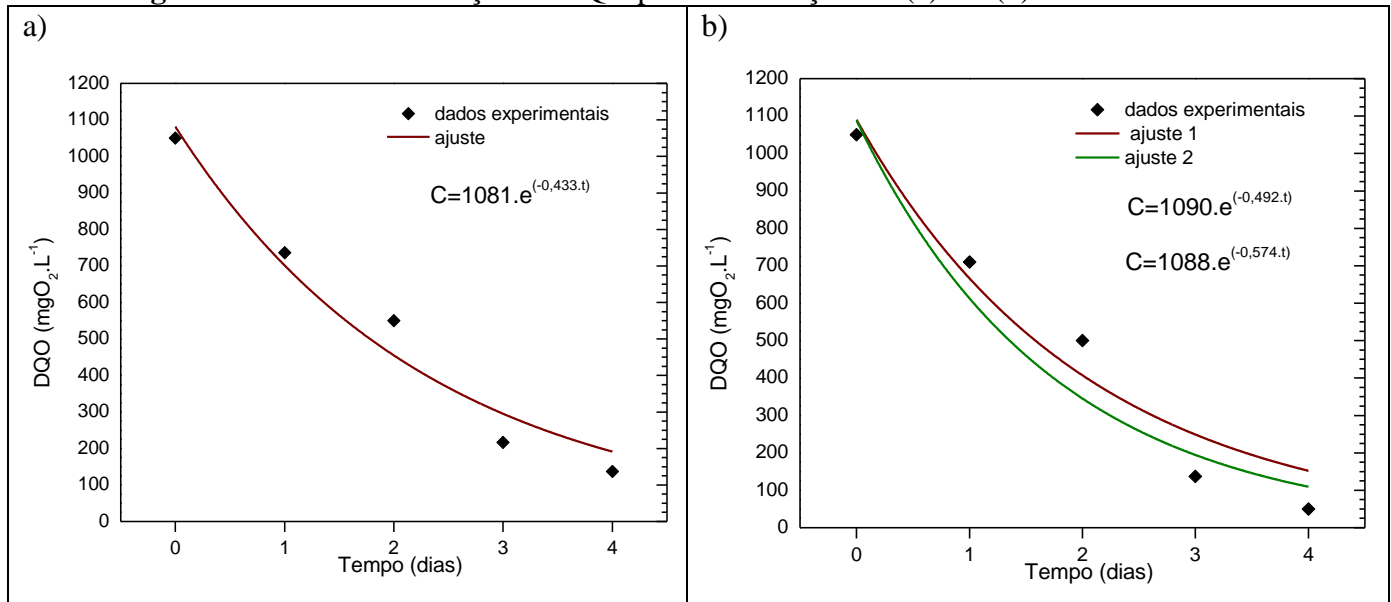
Fonte: a própria autora.

Observa-se que em ambas as condições, assim como verificado nas condições anteriores, após terceiro ciclo houve estabilização na remoção, com comportamento semelhante entre as condições 5 e 6. A concentração final de DQO foi a mesma para ambas as condições. Considerando que a condição 6 teve concentrações iniciais de DQO efetiva de $2572 \pm 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$, enquanto para a condição 5 foi de $1856 \pm 200 \text{ mg O}_2/\text{L}$, verifica-se que houve melhor adaptação da biomassa para a condição 6.

A Figura 15 representa os perfis de remoção de DQO realizados no quarto ciclo das condições 5 e 6 com ajuste para o modelo de consumo de primeira ordem. Nota-se o comportamento parecido para ambas as condições. Para a condição 6 realizou-se dois ajustes:

a equação de ajuste 1, considerando todos os pontos do perfil; e a equação de ajuste 2, em que removeu-se o ponto referente ao tempo de dois dias, obtendo-se melhor ajuste.

Figura 15 – Perfil de remoção de DQO para as condições: 5 (a) e 6 (b).

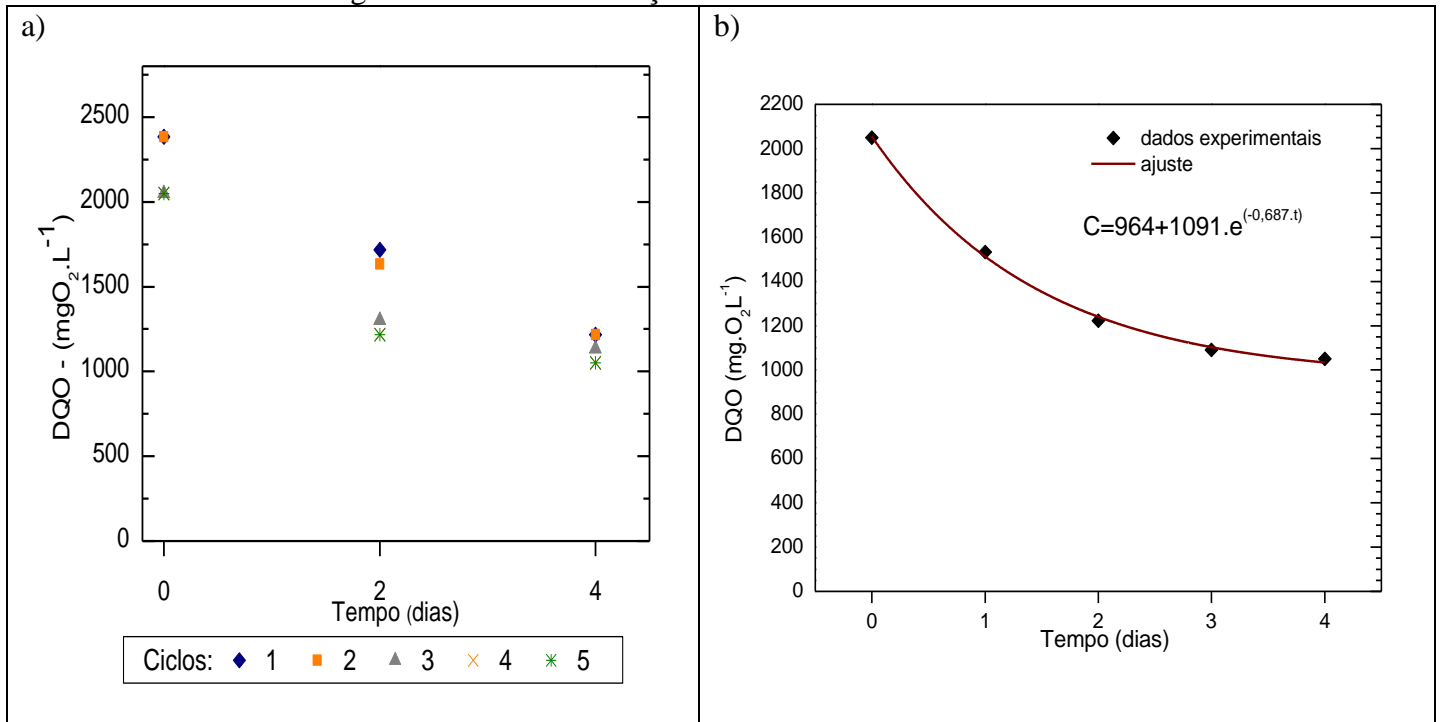


Fonte: a própria autora.

Na condição 7, com o aumento da concentração do afluente para 5000 mg O₂/L (a concentração da DQO efetiva foi de 3960 ± 100 mg O₂/L) houve um princípio de desestabilização do processo e a eficiência de remoção de DQO caiu para 62%. Houve aumento da concentração de sólidos no efluente final e a concentração de AOV totais foi superior às das demais condições, chegando a 208 mgHAc/L. De acordo com Pereira e Zaiat (2009), o aumento na concentração de AOV em reatores anaeróbios tratando efluentes com elevada concentração de formaldeído, pode estar relacionado a inibição da ação dos microrganismos, principalmente nas etapas de acetogênese e metanogênese, devido à toxicidade causada por tal composto. Como resultado da inibição tem-se a baixa remoção de matéria orgânica.

A Figura 16 (a) representa o decaimento da DQO dos 5 ciclos realizados para a condição 7, e na Figura 16 (b) é mostrado o perfil realizado no quarto ciclo da mesma condição, com ajuste exponencial com duas constantes. Houve pouca diferença na remoção a partir do tempo de dois dias, contrariando o comportamento das últimas condições testadas.

Figura 16 – a) Comportamento da DQO na Condição 7; b) perfil de remoção de matéria orgânica durante a Condição 7.

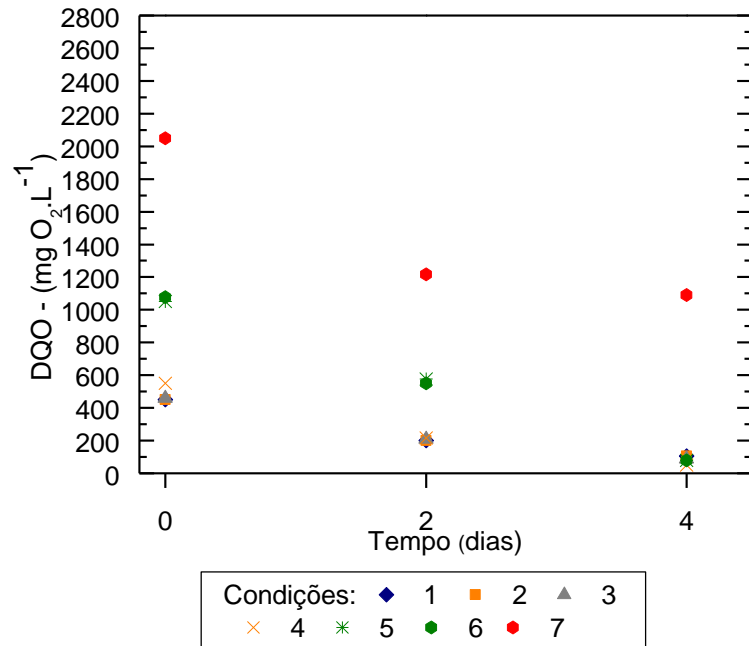


Fonte: a própria autora.

A taxa de remoção foi menor no intervalo do 2º ao 4º dia quando comparada com a do tempo inicial ao 2º dia. A concentração de formaldeído nessa condição foi de 240 ± 7 mg/L, ou seja, 60 mg/L acima da anterior. Por isso, acredita-se que essa concentração de formaldeído tenha causado inibição da atividade biológica. Qu e Bhattacharya (1997); Lu e Hegemann (1998) e Priya *et al.* (2009) obtiveram resultados parecidos com o aumento gradativo de DQO e da concentração de HCHO, até chegar em uma concentração limite, com inibição da ação dos microrganismos.

O comportamento da DQO para as condições analisadas foi comparado usando as medidas dos três últimos ciclos de cada uma das condições estabelecidas, uma vez que notou-se que estes apresentavam comportamento mais estável. Esses resultados são mostrados na Figura 17.

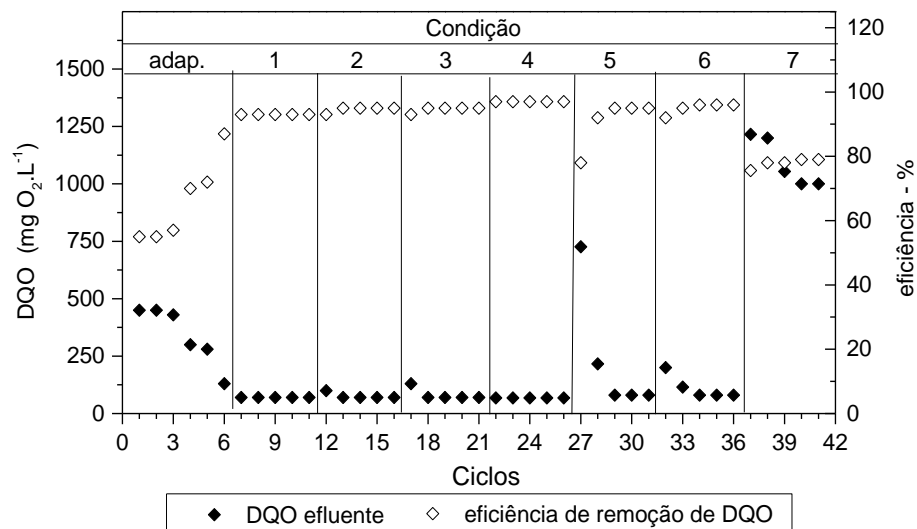
Figura 17 – Valores médios de DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$) dos 3 últimos ciclos para cada condição testada.



Fonte: a própria autora.

Apesar do maior valor da concentração de DQO no tempo inicial e no segundo dia para as condições 5 e 6, observa-se na Figura 17, que no quarto dia os valores de DQO do efluente foram praticamente iguais exceto para a condição 7. Na condição 7, cujas concentrações de DQO foram maiores que as demais, com concentração final do efluente de $996 \pm 18 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Na Figura 18 são apresentados os valores de DQO total do efluente e a sua respectiva eficiência de remoção.

Figura 18 – Eficiência de remoção de DQO do reator em batelada anaeróbio.



Fonte: a própria autora.

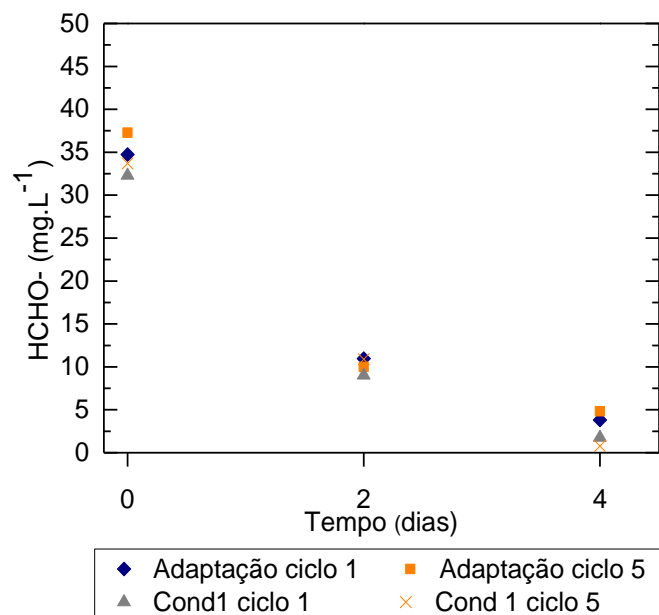
Nota-se a redução na eficiência de remoção de matéria orgânica do reator durante os dois primeiros ciclos da Condição 5 (ciclos 27 e 28), e sua recuperação na sequência, mas ainda abaixo das obtidas nas condições 2, 3 e 4. Na Condição 6, houve um decréscimo inicial na remoção de DQO, no primeiro ciclo (ciclo 32), mas nos demais a eficiência foi acima de 95%. Já a Condição 7 apresentou baixa remoção de DQO nos 5 ciclos analisados (ciclos 37 a 41).

A eficiência de remoção de DQO do reator anaeróbio em bateladas sequenciais para o efluente de cabine de pintura da indústria moveleira surpreendeu com resultados diferentes do encontrado na literatura, sobretudo quanto à sua eficiência de remoção de matéria orgânica, apresentando boa funcionalidade mesmo com concentrações mais elevadas (2572 ± 100 mg O_2/L). Os estudos de Vaajasaari *et al.* (2004); Kaczala *et al.* (2010), Santos *et al.* (2010) e Priya *et al.* (2009), cujos substratos eram semelhantes ao deste trabalho, obtiveram menor eficiência do sistema para condições semelhantes de concentração de DQO.

5.2.3 Remoção de formaldeído no reator anaeróbio em batelada

A concentração inicial de formaldeído no afluente para a Condição 1 foi de 50 ± 10 mg/L, e assim como para a DQO, com a introdução do efluente no reator ocorreu a diluição deste, por isso a concentração efetiva de HCHO foi de 34 ± 5 mg/L. A Figura 19 apresenta o comportamento da remoção de formaldeído durante o período de adaptação e na Condição 1.

Figura 19 – Comportamento da concentração do formaldeído no período de adaptação e na Condição 1.

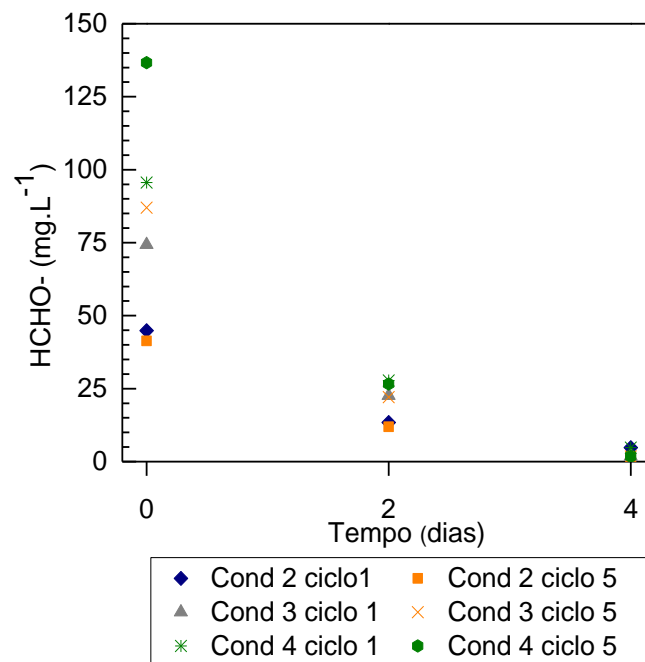


Fonte: a própria autora.

Observa-se que a remoção de formaldeído foi de 98% para a Condição 1, com menos de 1,80 mg/L de formaldeído no efluente final. Em baixas concentrações de formaldeído, Lu e Hegemann (1998), Pereira e Zaiat (2009) e Kaczala *et al.* (2010) obtiveram maior estabilidade do processo com remoção elevada de formaldeído para concentrações semelhantes utilizando lodo pré-adaptado em outros sistemas de tratamento com substrato contendo somente formaldeído.

O comportamento da remoção de formaldeído foi semelhante para as três condições posteriores a condição 1 (Figura 20). Apesar da diferença de concentrações no tempo inicial (condição 2: $43 \pm 2,4$; condição 3: $80 \pm 5,9$; condição 4: 118 ± 26), após 3 ciclos dessas condições a biomassa se adaptou as novas concentrações e atingiu eficiência de até 97%, mantendo concentração de formaldeído abaixo de 2,0 mg/L no efluente final, assim como ocorreu para a Condição 1.

Figura 20 – Comportamento do formaldeído nas condições 2, 3 e 4.



Fonte: a própria autora.

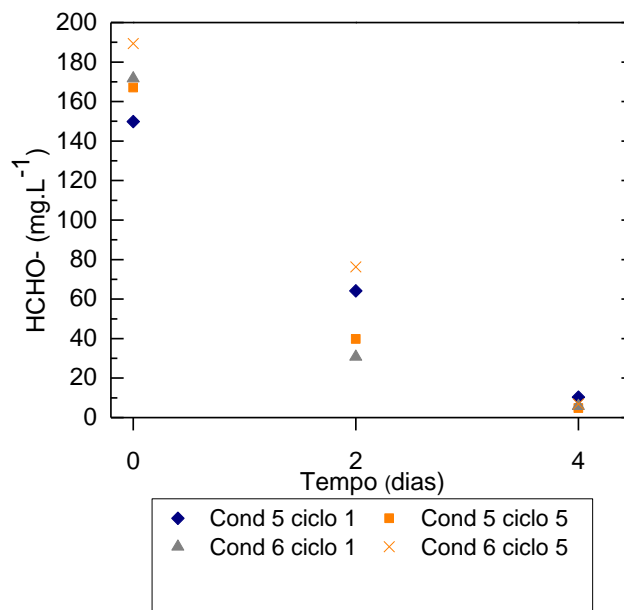
Considerando-se a maior concentração de formaldeído no afluente para a condição 4 e o comportamento semelhante ao das condições 2, 3 e 4, confirma-se que para a condição 4 obteve-se a melhor adaptação da biomassa para a remoção de tal composto, assim como ocorreu para a concentração de DQO.

O comportamento praticamente constante da concentração final de formaldeído no efluente, tanto para as condições 1, 2, 3 e 4 testadas no reator anaeróbico em bateladas também foram obtidos por Qu e Bhattacharya (1997), Vidal *et al.* (1999), Oliveira *et al.* (2004), Pereira

e Zaiat (2009), Kaczala et al. (2010), Zhao et al (2013), Qiu et al. (2014). Os referidos pesquisadores também obtiveram concentrações de formaldeído inferiores a 2 mg/L após tratamento em reatores anaeróbio, com concentrações iniciais diferentes.

A concentração de formaldeído do efluente tratado para as condições 5 e 6 diferiu das anteriormente analisadas (1, 2, 3 e 4), com valores mais elevados, entre 3mg/L a 10mg/L, conforme observa-se na Figura 21. As condições 5 e 6 foram semelhantes entre si quanto a concentração de HCHO no efluente final. Na condição 5 a concentração inicial efetiva de formaldeído foi de 157 ± 7 mg HCHO/L. Após a estabilização do reator, a eficiência de remoção chegou até 97% em termos de remoção de HCHO. Já a condição 6, cuja concentração efetiva de formaldeído foi de 183 ± 6 mg HCHO/L, foi estável desde o primeiro ciclo, com eficiência de remoção de até 97%.

Figura 21 – Comportamento do formaldeído para as condições 5 e 6.

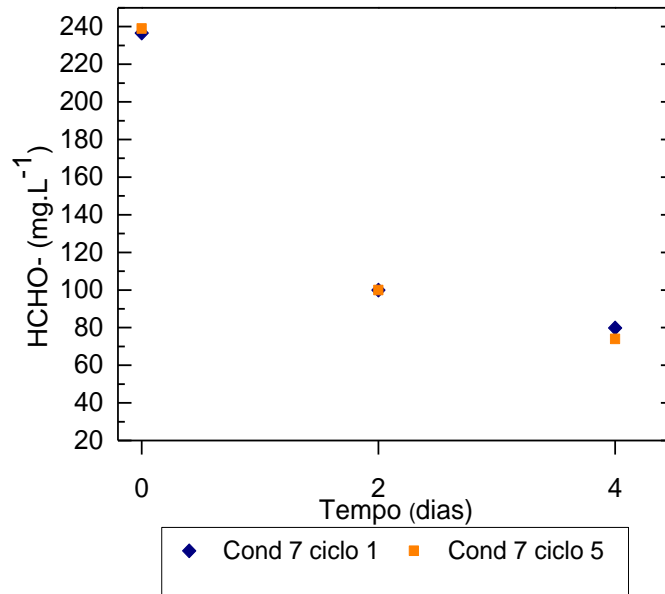


Fonte: a própria autora.

Apesar da instabilidade inicial do reator submetido a concentrações acima de 150 mg HCHO/L, em ambas as condições, a recuperação foi considerada rápida, após o terceiro ciclo da condição 5 e 6. Essa faixa de concentração é considerada crítica por Qu e Bhattacharya (1997), que em seu trabalho observaram que a concentração limitante para o processo anaeróbio encontra-se na faixa de 20mg/L a 254mg/L, pois nessa concentração o formaldeído causou inibição no metabolismo de *arqueas*, proporcionando queda na remoção de matéria orgânica e na produção de gás.

Na condição 7, o comportamento do formaldeído foi instável, semelhante ao da DQO, com menor eficiência de remoção (Figura 22). A concentração inicial efetiva de formaldeído foi de 232 ± 10 mg HCHO/L e obteve-se eficiência de remoção média de 69%, a menor comparada às demais condições.

Figura 22 – Comportamento do formaldeído na condição 7.

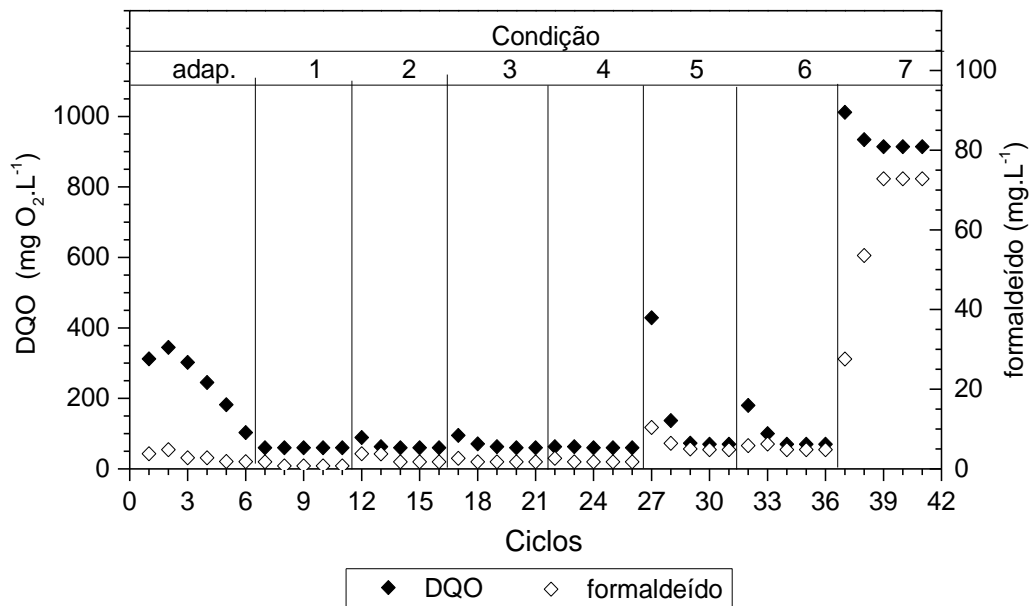


Fonte: a própria autora.

Houve remoção de formaldeído, assim como houve de DQO durante os dois primeiros dias em cada ciclo. No entanto, a partir do segundo dia ao quarto dia a eficiência de remoção foi baixa comparada ao período do primeiro ao segundo dia, resultando em concentrações finais elevadas, sobretudo quando comparadas as obtidas nas condições anteriores. Lu e Hegemann (1998) e Kaczala et al. (2010) também obtiveram instabilidade no processo de tratamento anaeróbio com concentrações iniciais de formaldeído acima de 200 mgHCHO/L, resultando na queda da eficiência de remoção de formaldeído e DQO.

A instabilidade na remoção de matéria orgânica da Condição 7 fica evidente comparando-se as eficiências de cada condição. A Figura 23 contém a concentração de formaldeído e de DQO filtrada no efluente final para cada uma das condições estabelecidas.

Figura 23 – Concentração de formaldeído e DQO filtrada no efluente final do reator anaeróbio.



Fonte: a própria autora.

A condição 7 foi menos eficiente na remoção de DQO e formaldeído comparada às demais condições. A eficiência máxima de remoção foi de 70% para DQO e 69% para o formaldeído. A instabilidade ocorreu também para remoção de sólidos, cujas concentrações tanto de STV e SSV aumentaram no efluente final, o que pode indicar que as condições de concentração impostas levaram ao arraste de biomassa do sistema. As análises de AOV indicaram aumento da presença de ácidos orgânicos comparados às demais condições – com concentrações de 208 mg HAc/L, e que gerou uma leve acidificação do meio. Hickey et. al (1987), Qu e Bhattacharya (1997) e Pereira e Zaiat (2009) observaram em seus trabalhos que a toxicidade do formaldeído em reatores anaeróbios pode causar inibição da ação dos microrganismos e como consequência, aumento da concentração de AOV, inibição da produção de gás e redução do pH do sistema.

Ainda na condição 7, com o aumento na concentração de AOV a partir do segundo dia em cada um dos ciclos, o pH do efluente final diminuiu, mantendo-se entre 6,8 e 7,0, enquanto a alcalinidade a bicarbonato também foi reduzida.

A inibição da ação dos microrganismos no processo anaeróbio pelo formaldeído leva ao aumento de AOV e à redução de alcalinidade. É provável que o acúmulo dos AOV deve-se a inibição da metanogênese. Pereira e Zaiat (2009), relataram presença de elevada concentração de ácidos orgânicos voláteis, como o ácido acético, isobutírico e propiônico, em

concentrações acima de 200mg HCHO/L, o que, segundo os autores, indicou a instabilidade do sistema, devido à toxicidade do formaldeído, com inibição na produção de gás metano. Qu e Bhattacharya (1997) relataram concentração de choque a partir de 200 mg HCHO/L com aumento da concentração de ácidos voláteis e inibição total na produção de gás metano. Oliveira et al. (2004) obtiveram concentrações maiores de AOV para as concentrações mais elevadas de DQO e HCHO do afluente submetido ao tratamento em UASB. No entanto, de forma semelhante a esse estudo, apesar da queda na eficiência de remoção, o sistema ainda foi considerado eficiente.

Quanto à perda de formaldeído por adsorção e volatilização, Pereira e Zaiat (2009) e Priya et al. (2009) consideraram insignificante para sistemas em batelada que sejam vedados, e justificaram que a remoção ocorreu de fato devido a biodegradação por microrganismos. Qu e Bhattacharya (1997), em testes abióticos em triplicata, observaram que a remoção do formaldeído por sorção, volatilização ou reação química foi de apenas 10% para concentração de 30mg/L de HCHO. Em testes bióticos, 26 mg/L foram removidos por cultura anaeróbia em frascos, indicando que a biodegradação foi o principal mecanismo para remoção de tal composto.

Como citado anteriormente, reatores anaeróbios submetidos a concentrações elevadas de DQO e formaldeído podem sofrer inibição devido à carga de choque. Priya et al (2009) realizaram estudo de tratamento de efluente de indústria de tintas em UASB, e obtiveram concentração limite de DQO de 1000 mg O₂/L e 408 mg HCHO/L, acima dessas concentrações a eficiência de remoção baixou para 24% e 41%, respectivamente. Kaczala et al. (2010) constataram concentrações de DQO de choque a partir de 2000 mg O₂/L e 200 mg HCHO/L, nas quais a eficiência de remoção caiu para 18% e 6%.

Neste estudo para o reator anaeróbio, a concentração limite de formaldeído foi entre 240 -250 mg HCHO/L e DQO de 3960 mg O₂/L, nas quais as eficiências de remoção decresceram para 64% e 73%, respectivamente.

De Bekker et al. (1983) afirmaram que o tratamento anaeróbio de efluentes contendo formaldeído é possível somente quando a razão DQO/HCHO é maior que 1.000. Nesta pesquisa, a relação DQO/formaldeído foi praticamente constante para as concentrações afluentes, com valor de 39 ± 3 , mas apresentou variações no efluente, principalmente nas condições 5 e 6, que apresentaram menores valores da relação DQO/HCHO em relação as demais condições. No entanto, há diversos estudos (PARKIN et al.(1983); VIDAL et al. (1999); OLIVEIRA et al. (2004), FOCO et al. (2015)) que alcançaram operação estável com

razões DQO/HCHO menores que 25 e outras razões inferiores às encontradas por De Bekker *et al.* (1983).

Oliveira *et al.* (2004) atribuíram a variação da relação DQO/HCHO no efluente a subprodutos formados pelo metabolismo anaeróbio, como observado em seu estudo, apesar da presença de concentrações elevadas de ácidos orgânicos voláteis (AOV).

No presente estudo, as análises de AOV indicaram concentrações de ácidos orgânicos de 125 ± 9 HAc/L, mantendo-se praticamente constante até a condição 6. A partir da condição 7 houve aumento da concentração de AOV, chegando a 200 mg/L. Apesar disso, não houve declínio acentuado do pH – mantendo-se entre 6,8 e 7, nem da alcalinidade. De acordo com Oliveira *et al.* (2004), no tratamento proposto pelos autores usando como substrato formaldeído, observaram concentrações relativamente elevadas de ácidos orgânicos voláteis. Esse resultado indica que a rota de degradação do formaldeído não coincidiu com a indicada pela literatura (Qu e Bhattacharya, 1997), na qual o formaldeído seria convertido a metanol e a ácido fórmico e só então a metano. Entretanto, outros compostos orgânicos poderiam ser transformados em ácido acético, e, além disso, a metanogênese hidrogenotrófica é mais rápida que a acetotrófica, contribuindo para que a rota de degradação do formaldeído seja diferente.

O presente trabalho teve como enfoque a análise de biodegradabilidade da matéria orgânica e formaldeído, mas não realizou estudo aprofundado da composição química do efluente de cabine de pintura. Dessa forma, salienta-se que o efluente pode conter ainda outros compostos tóxicos, em concentrações variadas que podem limitar a atividade biológica.

5.2.4 Remoção de matéria orgânica e formaldeído no reator em batelada aeróbio

Durante o funcionamento do reator anaeróbio, observou-se que o efluente apresentava coloração escura, por esse motivo foi adotado para polimento um reator aeróbio (Figura 24). O reator aeróbio entrou em funcionamento a partir do quinto ciclo do período de adaptação, como forma de polimento final do efluente em meio aeróbio. Dessa forma, obteve-se redução da coloração, baixa concentração de sólidos totais ($< 0,01$ g/L) e elevada remoção de DQO. A Tabela 7 apresenta as concentrações de DQO e formaldeído do efluente final do reator aeróbio. Os valores são referentes a média dos 5 ciclos em cada condição.

Figura 24 – Coloração do efluente bruto; efluente tratado em reator anaeróbico em batelada e efluente final, após o polimento em reator aeróbico em batelada.

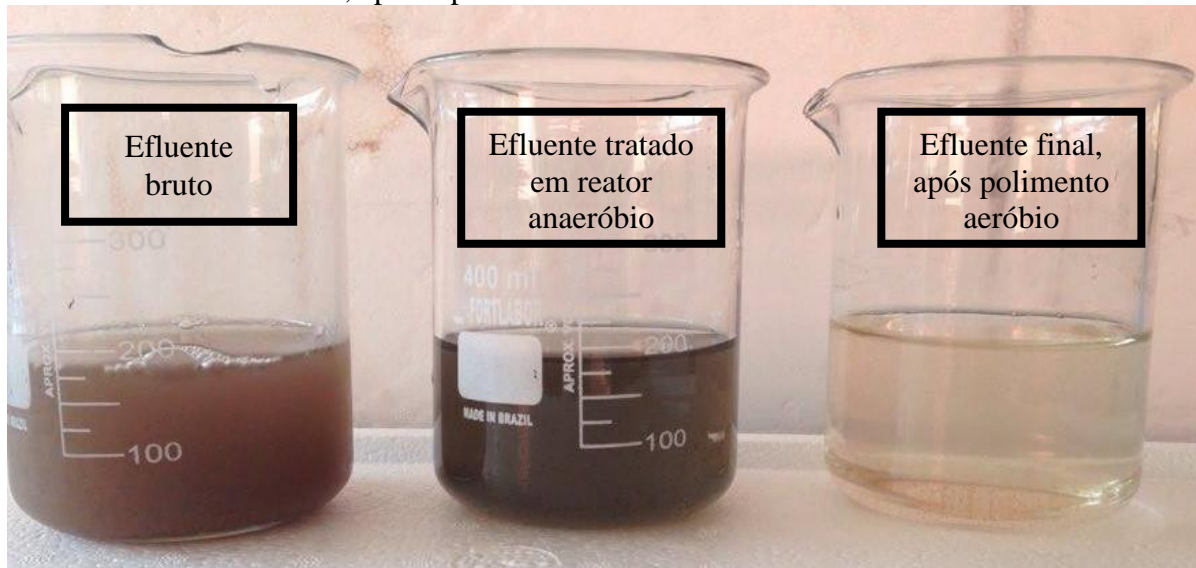


Tabela 7 – Concentração final de DQO total e formaldeído no efluente do sistema anaeróbio-aeróbio.

	DQO (mg O₂/L)	Eficiências de remoção de DQO (%)	HCHO (mg/L)	Eficiências de remoção de HCHO (%)
Condições	Valores médios do Efluente	Valores médios	Valores médios do Efluente	Valores médios
1	< 2	93	2,8	80
2	< 2	93	0,8	80
3	< 2	93	0,8	80
4	< 2	93	0,8	80
5	< 2	90	7,6	65
6	< 2	90	3,6	65
7	< 50	90	50,9	55

Fonte: a própria autora.

A partir da estabilização do processo no reator aeróbio durante a Condição 1, a remoção de DQO manteve-se constante para todas as demais condições, com concentrações abaixo de 2 mg O₂/L ao longo de todos os ciclos de operação, com eficiência de remoção de DQO de 93% e 90%. Para a condição 7, apesar da maior concentração final de matéria orgânica (<50mg/L), o processo ainda foi eficiente.

O efluente do reator aeróbio, até a Condição 4, teve baixa concentração de formaldeído (abaixo de 2 mg/L) enquanto no reator aeróbio a concentração efluente foi abaixo de 1 mg HCHO/L. Para as condições 5 e 6, houve remoção de 65% de HCHO. Já na condição 7, a concentração efluente de formaldeído foi elevada comparada as condições anteriores, acima de 50 mg HCHO/L, com eficiência de remoção reduzida entre 55 a 60%. Com

resultados semelhantes ao deste trabalho, Foco et *al.* (2015) também obtiveram maior remoção de DQO quando comparada a remoção especificamente de formaldeído no reator aeróbio.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos trabalhos desenvolvidos com degradação anaeróbia de formaldeído em sistemas em batelada, complementada de Oliveira (2001). A tabela inclui os estudos com sistema anaeróbio – aeróbio encontrados na literatura e os resultados alcançados no reator anaeróbio em bateladas sequenciais com polimento aeróbio desse trabalho.

Ressalta-se que a comparação entre os trabalhos deve ser realizada com cautela, devido as diferentes variáveis de operação dos respectivos sistemas. Observa-se que os sistemas são diferentes, desde frascos de soro a filtro anaeróbio; inóculos variados; concentrações de biomassa e tempos de reação diferentes, apesar do funcionamento em batelada ser semelhante em todos. Em alguns estudos o lodo foi adaptado previamente, o que proporciona resultados distintos também.

Tabela 8 – Comparativo com estudos de reatores em batelada tratando efluentes contendo formaldeído.

Sistema	Inóculo	Substrato	DQO afluente (mg O ₂ /L)	DQO efluente (mg O ₂ /L)	HCHO afluente (mg/L)	HCHO efluente (mg/L)	Máxima Eficiência de remoção DQO (%)	Máxima Eficiência de remoção HCHO (%)	Autor (es)
Frascos de soro em batelada	Cultura acetoclástica não aclimatada	HCHO e ac. acético HCHO			10 -96 10-96				Qu e Bhattacharya (1997)
Frascos de soro em batelada	Lodo ativado de estação de tratamento de HCHO e lodo digestor anaeróbio de ETE municipal	Sintética:HCHO e glicose Real: uréia- formaldeído de indústria de madeira			0 -3000 100-600	30 3	70 92,4	90 98	Lu e Hegemann (1998)
ASBBR	Lodo de digestor anaeróbio de ETE municipal	HCHO +solução mineral e vitamínica			30 -1130	3,6±1,7	70,8	99	Pereira e Zaiat (2009)
UASB	Lodo de digestor anaeróbio de ETE	Efluente de indústria de tintas	100-2000	8-1508	65 -918	1 -542	92	99	Priya et <i>al.</i> (2009)
ASBR com aeração intermitente	Lodo de digestor anaeróbio de ETE	Efluente de indústria de madeira +solução mineral e vitamínica	708 -11237	243±3	19 -730	1,8±2	65±11	93±4	Kaczala et <i>al.</i> (2010)
Filtro anaeróbio (FA) de fluxo ascendente seguido de biofiltro aerado submerso	Lodo de filtro anaeróbio	Esgoto sanitário e HCHO	568±172 - 1897±328	121±56	65±39 - 922±133	3,4±1,7	90±3 e 96	97±3 (FA) e 99 (BAS)	Foco et <i>al.</i> (2015)
ASBR seguido de SBR	Lodo de digestor anaeróbio	Efluente de cabine de pintura de indústria moveleira	656-3960	70±8	36 - 247	1,8±5	97%	98%	Este trabalho

Fonte: a própria autora.

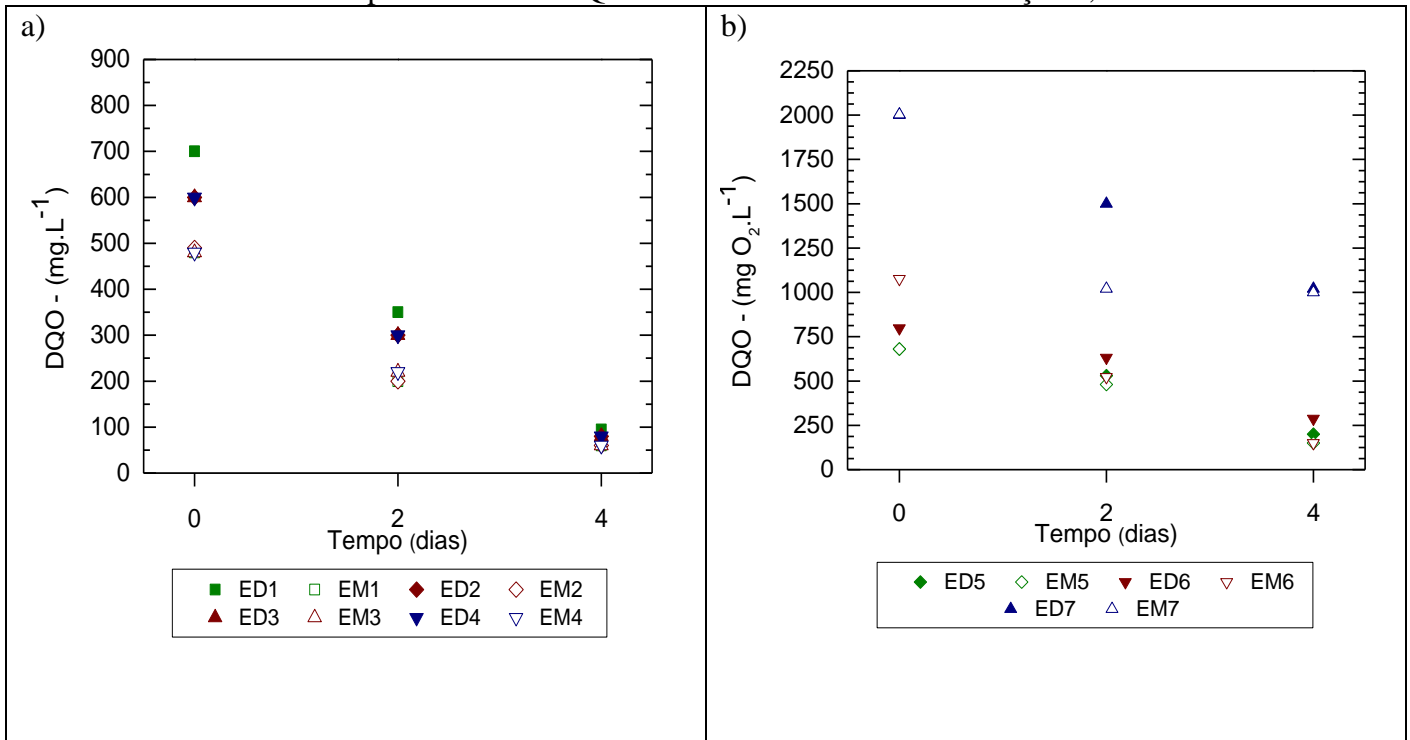
5.3 ESTUDO COMPARATIVO DE BIODEGRADABILIDADE DO EFLUENTE DE CABINE DE PINTURA DE INDÚSTRIA MOVELEIRA

Conforme descrito no item (4.3) da metodologia do presente estudo, foi realizado um estudo comparativo da biodegradação do efluente de cabine de pintura em frascos em meio anaeróbio. Testaram-se duas situações: efluente de indústria moveleira (nominado EM); e efluente de indústria moveleira diluído em esgoto sanitário tratado em reator de leito estruturado com aeração intermitente em escala de bancada, na proporção 70:30 (nominado ED), com concentração de matéria orgânica em termos de DQO como parâmetro de estudo. Segundo os autores, a mistura do efluente de esgoto sanitário com o efluente de cabine de pintura, por conter maior proporção de nutrientes como fósforo e nitrogênio, apresentaria melhores condições de biodegradabilidade em comparação com o efluente de cabine de pintura bruto. O efluente de esgoto também apresentava baixa concentração de DQO, o que não influenciou nas condições de carga orgânica estabelecidas para o efluente de indústria moveleira.

Os resultados foram semelhantes para ambos os frascos. Para as condições 1 a 4, os que continham apenas o efluente de indústria moveleira apresentaram melhores resultados ainda que discretos, em termos de remoção de DQO, com até 96% de eficiência, contra 90% dos frascos com a proporção 70:30. As Figuras 25 (a) e 25 (b) são gráficos referentes as médias dos três últimos ciclos em cada uma das condições de carga orgânica estabelecidas.

Nas condições 1, 2, 3 e 4 os testes EM foram pouco mais eficientes na remoção de DQO em comparação ao ED. No entanto, na condição 5 ambos os sistemas apresentaram condições semelhantes de remoção, com eficiências muito parecidas de 93,9% (ED) e 94,3% (EM). Enquanto na condição 6 houve maior diferença nos primeiros dois dias entre as condições, mas mantendo-se estável em termos de remoção nos tempos 2 e 4. A demora para adaptação inicial do EM pode estar relacionada ao baixo pH inicial no sistema, pH 6,0, devido a maior concentração do efluente moveleiro, que tem pH abaixo de 5,8. O frasco ED, além de conter o efluente de indústria moveleiro mais diluído, apresentou pH de 6,9 na mesma condição.

Figura 25 – (a) Comportamento da DQO em ambos os frascos na condição 1, 2, 3 e 4; (b) Comportamento da DQO em ambos os frascos na condição 5, 6 e 7.



Fonte: a própria autora.

Para a condição 7, ambos os frascos apresentaram resistência na biodegradação, com eficiências menores que 66% tanto para EM como para ED. No estudo de Santos et al (2010), os autores verificaram menores eficiências de remoção de DQO para as maiores concentrações de DQO estabelecida, quando o reator foi preenchido com 100% de efluente de cabine de pintura. Neste caso, houve resistência tanto para o teste EM quanto para o frasco ED, apesar de sua diluição. Como já mencionado anteriormente, é possível que a maior concentração de formaldeído no sistema tenha contribuído para inibir a ação dos microrganismos, reduzindo a eficiência de ambos os sistemas.

De forma geral, analisando-se o acompanhamento em todas as condições, o frasco ED, apesar das condições de nutrientes melhores em relação ao frasco EM, apresentou discreta resistência a biodegradação, ou biodegradação equivalente em algumas condições como na 6 e 7.

O estudo comparativo demonstrou que o tratamento anaeróbico em bateladas do efluente de cabine de pintura não necessita da complementação do meio com nutrientes, conforme proposto por Santos et al. (2010); Kaczala et al. (2010) e Foco et al. (2015), que estudaram efluentes semelhantes porém complementados com soluções nutrientes ou efluente de esgoto sanitário. A proposta desse trabalho foi realizar o tratamento biológico do efluente

de indústria moveleira em condições semelhantes às encontradas na indústria, e constatou-se ser possível realizar o tratamento nas condições estabelecidas.

5.4 TESTES DE TOXICIDADE

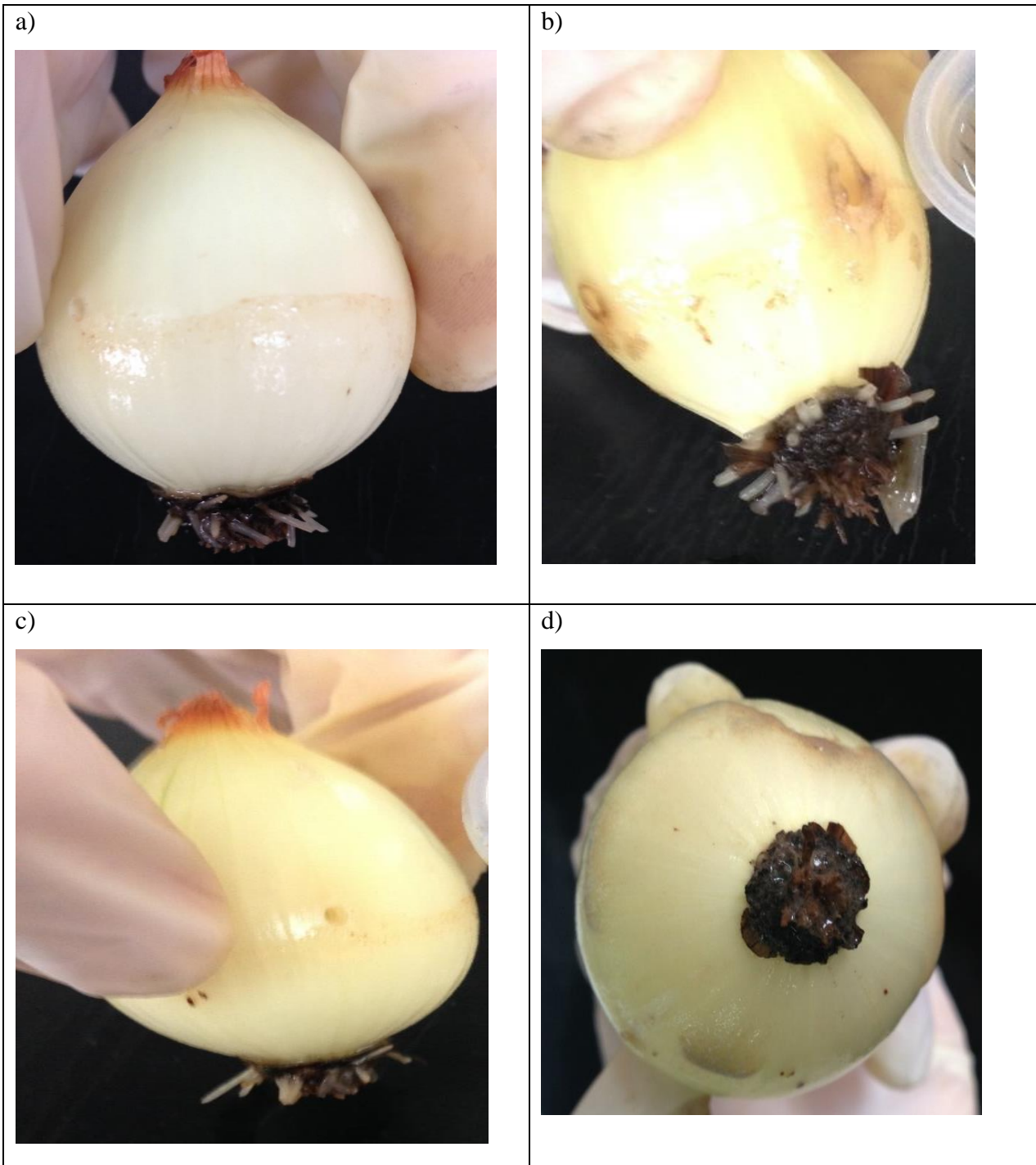
5.4.1 Testes com *Allium cepa*

Os testes de toxicidade utilizando *Allium cepa* foram realizados utilizando-se como amostras o efluente bruto, obtido no descarte da água de recirculação da cabine de pintura, e em suas diluições, compondo concentrações de DQO semelhantes as testadas nas condições 1, 5 e 7 do reator anaeróbio (concentrações de DQO efetivas de aproximadamente 700 mg O₂/L; 1960 mg O₂/L; 4050 mg O₂/L, respectivamente). Também testou-se a toxicidade do efluente tratado, resultante do tratamento anaeróbio com polimento aeróbio.

Os testes demonstraram a toxicidade do efluente bruto e em suas diluições para as concentrações de matéria orgânica e formaldeído, apresentando efeitos sub-letais (inibição no crescimento das raízes) sobretudo para a concentração do efluente bruto. Houve inibição no crescimento radicular, com efeito sub-letal, mantendo-as sem crescimento, com tamanhos inferiores a 5 mm, para todas as diluições do efluente testadas, conforme mostrado na Figura 26. O efluente bruto apresentou efeitos letais (inibindo a germinação) uma vez que, de acordo com os resultados, deteriorou as raízes mantidas com tamanhos inferiores a 5 mm (Figura 26 (d)).

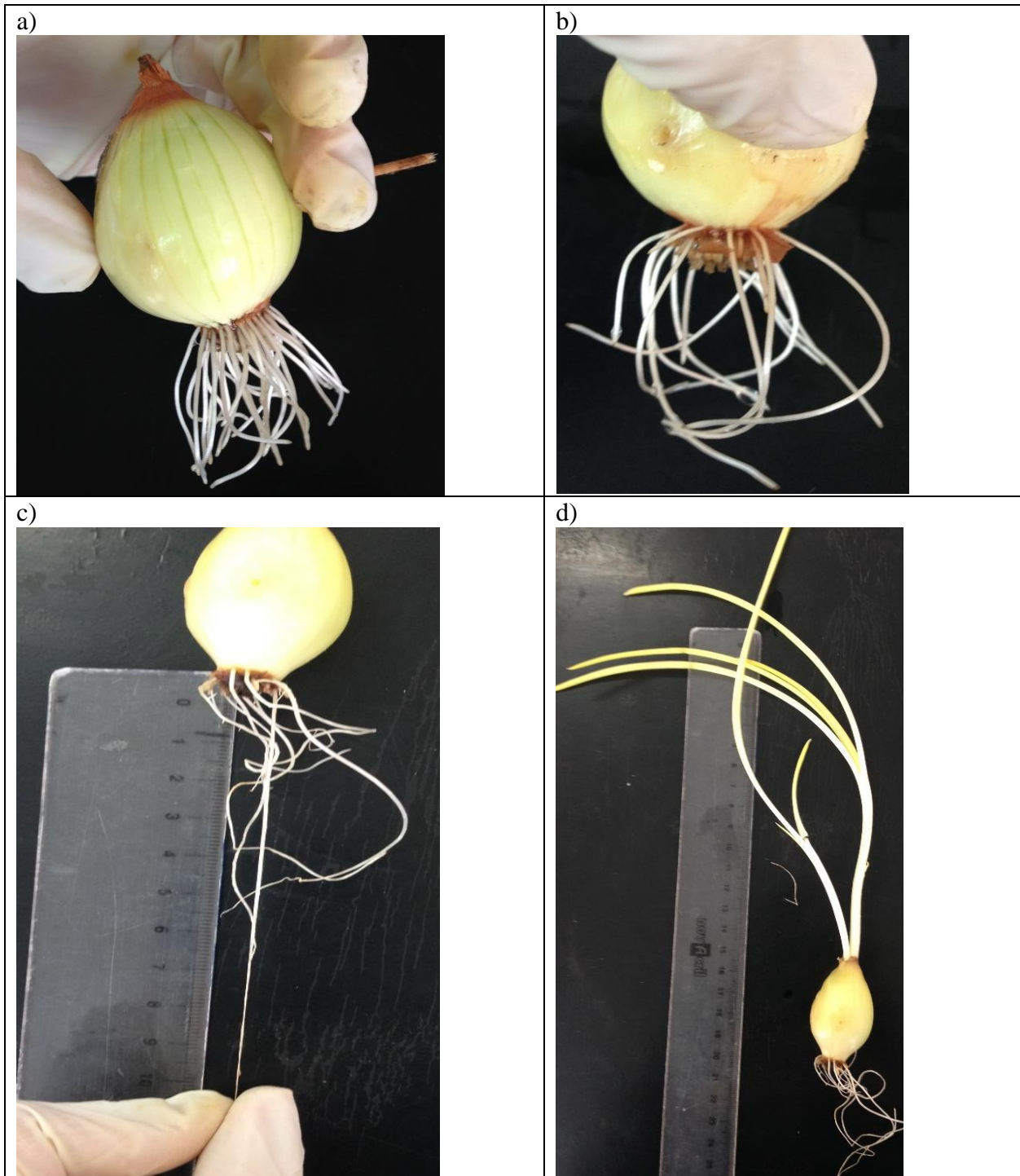
Já os testes com efluente tratado, resultante do processo de tratamento anaeróbio com tratamento aeróbio apresentaram crescimento da raiz, semelhantemente ao crescimento radicular dos controles mantidos unicamente com água mineral (Figura 27).

Figura 26 – Teste de toxicidade com *Allium cepa*: inibição no crescimento das raízes com efluente não tratado diluído com concentração de DQO semelhante a : a) condição 1; b) condição 5; c) condição 7; d) efluente bruto: inibição total no crescimento das raízes.



Fonte: A própria autora.

Figura 27 – a) Teste de toxicidade com *Allium cepa*: crescimento radicular nas amostras de controle; b) Efluente tratado; c) Medição do crescimento da raiz do bulbo imerso em efluente tratado; d) Raiz crescida e broto no bulbo imerso em efluente tratado.



Fonte: A própria autora.

A Tabela 9 contém valores médios (n=6 com teste repetido três vezes) quanto ao crescimento das raízes em cada uma das condições testadas e a referida inibição, em relação ao crescimento observado no controle. Verifica-se a inibição de 100% para o efluente bruto e

para todas suas diluições testadas. Para o efluente tratado, houve crescimento da raiz em condições semelhantes ao dos bulbos controle, com inibição máxima de 13%.

Tabela 9 – Comprimento das raízes (cm) e inibição do crescimento (%) após 7 dias.

Condições testadas	Comprimento da raiz (cm)	Inibição do crescimento (%)
Controle	9,1 ± 2,3	-
Efluente bruto	0	100%
Diluição: condição 1	0	100%
Diluição: condição 5	0	100%
Diluição: condição 7	0	100%
Efluente tratado	8,3 ± 2,5	13,4%

Fonte: A própria autora.

Fiskesjo (1998) e Ribeiro (2000) observaram que o crescimento das raízes era inversamente proporcional as concentrações de determinados compostos tóxicos e metais pesados presentes em efluentes industriais, como mercúrio, cobre, zinco e cádmio. Santos et al. (2004) avaliou a toxicidade do formaldeído por meio de bioensaios e além de encontrar inibição no crescimento, foram indicados o aparecimento de micronúcleos, causados por mutagenicidade, nos bulbos expostos ao componente tóxico. De acordo com Ribeiro (2000), em estudos de monitoramento de riscos ambientais observou-se limitação no crescimento das raízes quando as cebolas são expostas a águas residuárias provenientes de indústrias que tenham processos químicos. No presente estudo, apesar das concentrações variadas de matéria orgânica e formaldeído nas diferentes diluições do efluente bruto testadas, verificou-se para todas as diluições inibição semelhante.

Silva et al (2009) notaram redução significativa da toxicidade do efluente de indústria metalúrgica após seu tratamento, assim como Butler et al (2009) obtiveram eficiências na remoção de toxicidade no mesmo tipo efluente após seu tratamento, sobretudo, devido a remoção de metais e componentes tóxicos. O efluente tratado analisado deste trabalho apresentou baixo percentual de inibição de crescimento radicular, devido as menores concentrações de matéria orgânica e formaldeído, além de outros compostos tóxicos que poderiam estar presentes no efluente bruto.

5.4.2 Testes com *Lactuca sativa*

Os testes com *Lactuca sativa* foram realizados para o efluente bruto e em suas diluições com concentrações de DQO semelhantes as condições 1, 5 e 7 que representavam 1000 mg O₂/L, 3000 mg O₂/L e 5000 mg O₂/L no efluente bruto, mas cujas concentrações efetivas eram aproximadamente 700 mg O₂/L; 1960 mg O₂/L; 4050 mg O₂/L. Também testou-se com o efluente tratado. As Placas de Petri continham 20 sementes embebidas nas condições citadas, realizadas em triplicata, totalizando 60 sementes para cada amostra.

O efluente bruto e em sua diluição com concentração semelhante a da condição 7 apresentou toxicidade letal para as sementes de alface, com inibição de 100% da germinação relativa. No entanto, para as diluições referentes as condições 1 e 5, o efeito tóxico foi menos agressivo, classificado como sub-letal, uma vez que possibilitou a germinação das sementes e o crescimento de raízes. Para a concentração referente a condição 5, apenas uma amostra da triplicata apresentou germinação e crescimento de raiz para 12 das 60 sementes, enquanto a concentração equivalente a condição 1 apresentou potencial de germinação e crescimento de raiz nas três amostras preparadas.

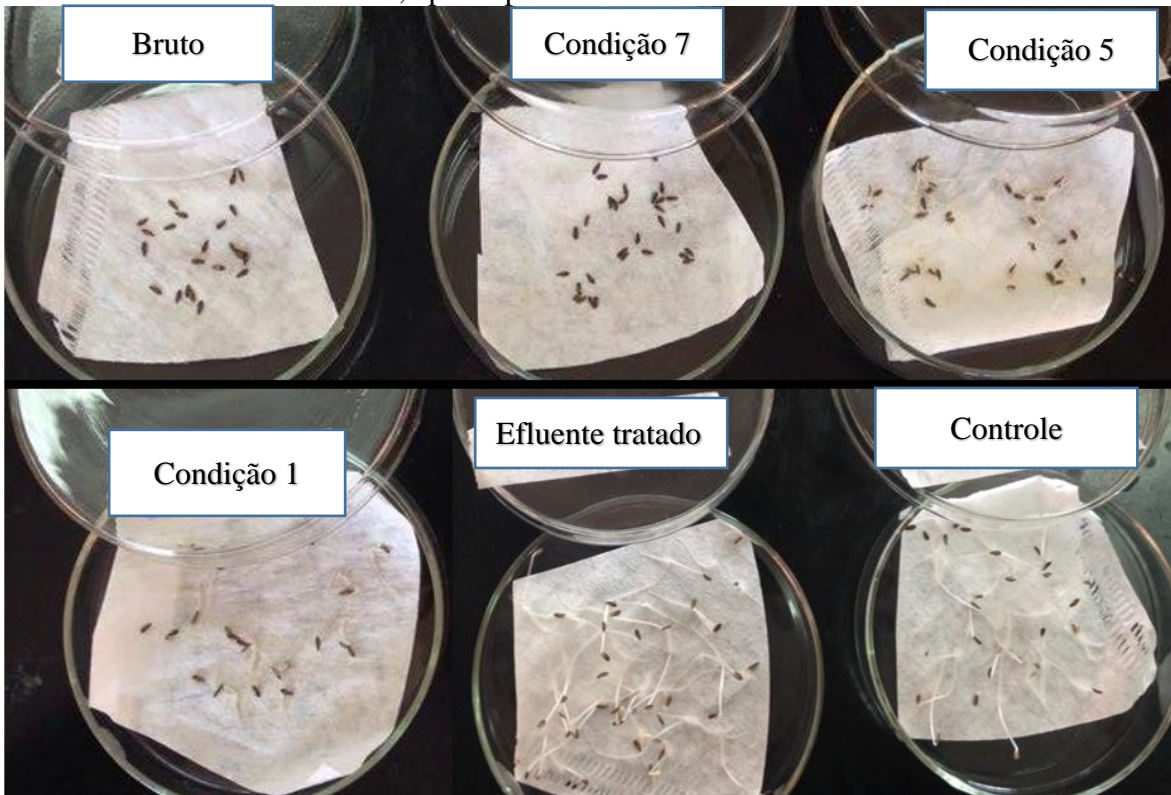
As sementes embebidas no efluente tratado tiveram potencial de germinação para todas as amostras preparadas e com crescimento radicular semelhante ao obtido no controle. A Tabela 10 contém os respectivos índices de germinação relativa e inibição do crescimento radicular. Na Figura 28 verifica-se o potencial de germinação e crescimento da raiz obtido após 4 dias de teste em cada uma das amostras testadas.

Tabela 10 – Germinação relativa (GR) e Inibição do crescimento da raiz (ICRRz) para o efluente bruto, suas diluições testadas e para o efluente tratado.

Amostras	GR	ICRRz
Efluente bruto	0	100%
Diluição: condição 7	0	100%
Diluição: condição 5	22%	63%
Diluição: condição 1	79%	44%
Efluente tratado	100%	4%

Fonte: a própria autora

Figura 28 – Placas de Petri contendo com sementes de *Lactuca sativa* embebidas nas amostras de efluente bruto; efluente diluído: condições 1, 5 e 7; e efluente tratado e controle, após o período de 4 dias.



Fonte: a própria autora

Verifica-se que o percentual de germinação foi maior nas amostras mais diluídas, uma vez que a quantidade de substâncias tóxicas diminui com o aumento da diluição. Nas amostras que continham efluente bruto e para a diluição referente a condição 7 não houve germinação devido a concentração elevada de componentes tóxicos, como o formaldeído, por exemplo. Palácio et al. (2012) também obtiveram 100% de inibição do potencial de germinação de sementes de *Lactuca sativa* para o efluente bruto, com diminuição do percentual de inibição para as concentrações de efluente diluído, devido a consequente diluição dos compostos tóxicos.

Novak et al. (2013) salientam que as sementes de *Lactuca sativa* tem potencial de crescimento mesmo em meios parcialmente tóxicos, conforme observado no presente trabalho, com o crescimento obtido para as diluições equivalentes às condições 1 e 5, resultando em percentuais de inibição de 44% e 63%, respectivamente. Da mesma forma, os mesmos autores também obtiveram 100% de inibição para germinação com efluente bruto.

No entanto, para o efluente tratado, o teste de toxicidade apresentou apenas 4% de inibição no crescimento das raízes, devido a baixas concentrações de matéria orgânica e formaldeído, conforme relatado no item 5.2 deste trabalho.

Comparativamente, o teste com *Lactuca sativa* demonstrou menor resistência das sementes de alface a toxicidade do efluente em suas menores concentrações de matéria orgânica e conseqüentemente de componentes tóxicos, em relação aos testes realizados com *Allium cepa*. No entanto, ambos os teste demonstraram o baixo potencial de toxicidade do efluente tratado.

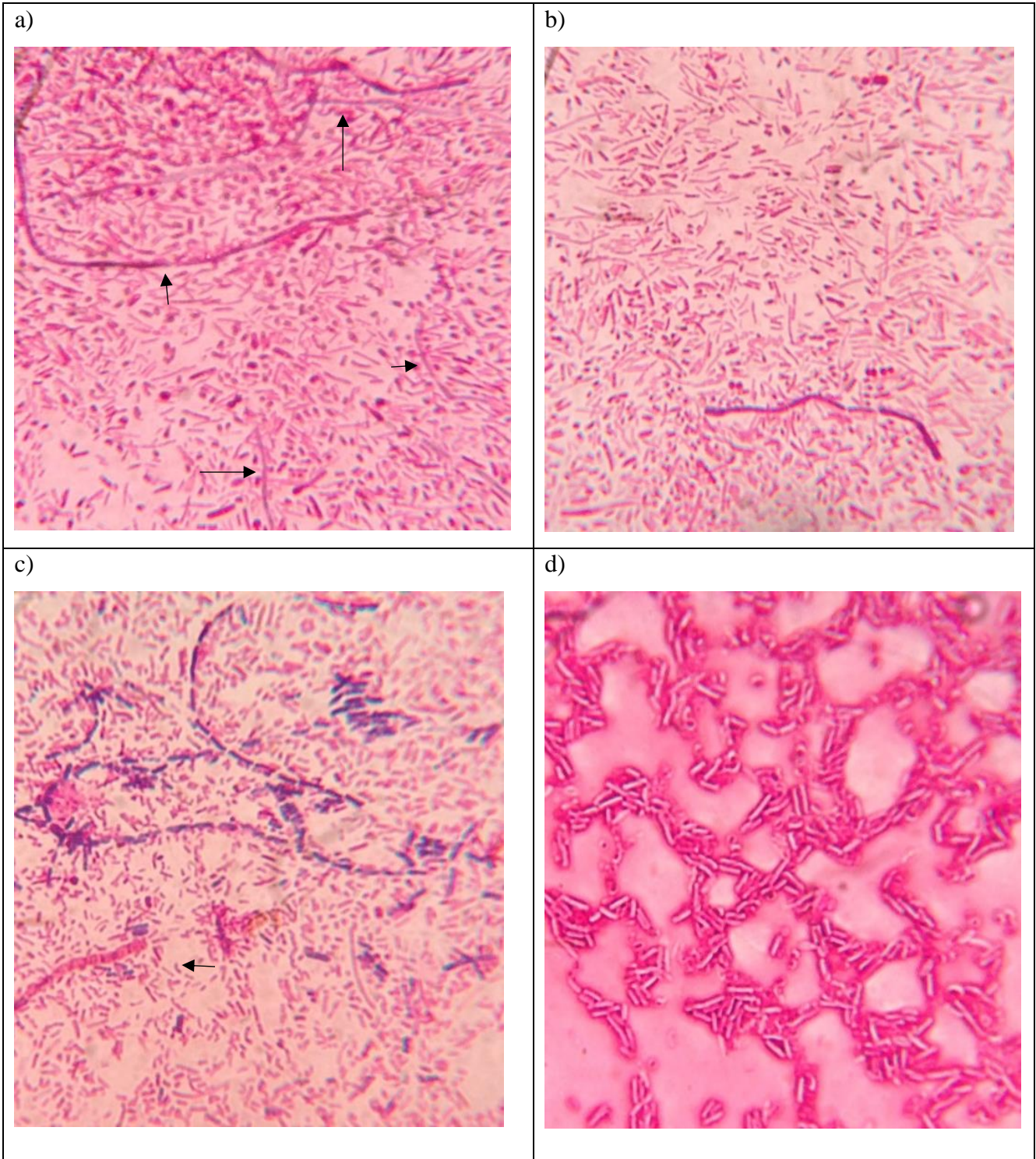
Dessa forma, o efluente tratado pelo sistema anaeróbio com polimento aeróbio além de ser estável com baixas concentrações de matéria orgânica e formaldeído até a condição 6, também apresentou baixa toxicidade sem gerar efeitos letais ou subletais aos organismos testes, reforçando a possibilidade de seu reuso.

5.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

As análises microbiológicas foram realizadas com o objetivo de analisar os tipos morfológicos dos microrganismos presentes no lodo do reator anaeróbio em bateladas sequenciais. A técnica de coloração de Gram foi aplicada para análise em microscópio óptico, e foi realizada após o período de adaptação do lodo (Condição 1), e após a condição limite do reator (Condição 7).

Inicialmente, com o funcionamento do reator anaeróbio, após o período de estabilização da biomassa, observou-se presença de bactérias com formato de bacilos Gram positivas e Gram negativas, e com estruturas semelhantes a vibriões e arqueas metanogênicas, como a *Methanosaeta* sp (Figura 29).

Figura 29 – Microscopia do lodo de inóculo com aumento de 1000x após o período de adaptação da biomassa: a) bactérias com morfologia semelhantes à *Methanosaeta* sp.; b) bactérias gram negativas em formatos de bacilos e algumas estruturas semelhantes à *Methanosaeta* sp.; c) Bactérias gram positivas em formato de bacilos e vibrião; d) aglomeração de bactérias gram negativas em formato de bacilos.

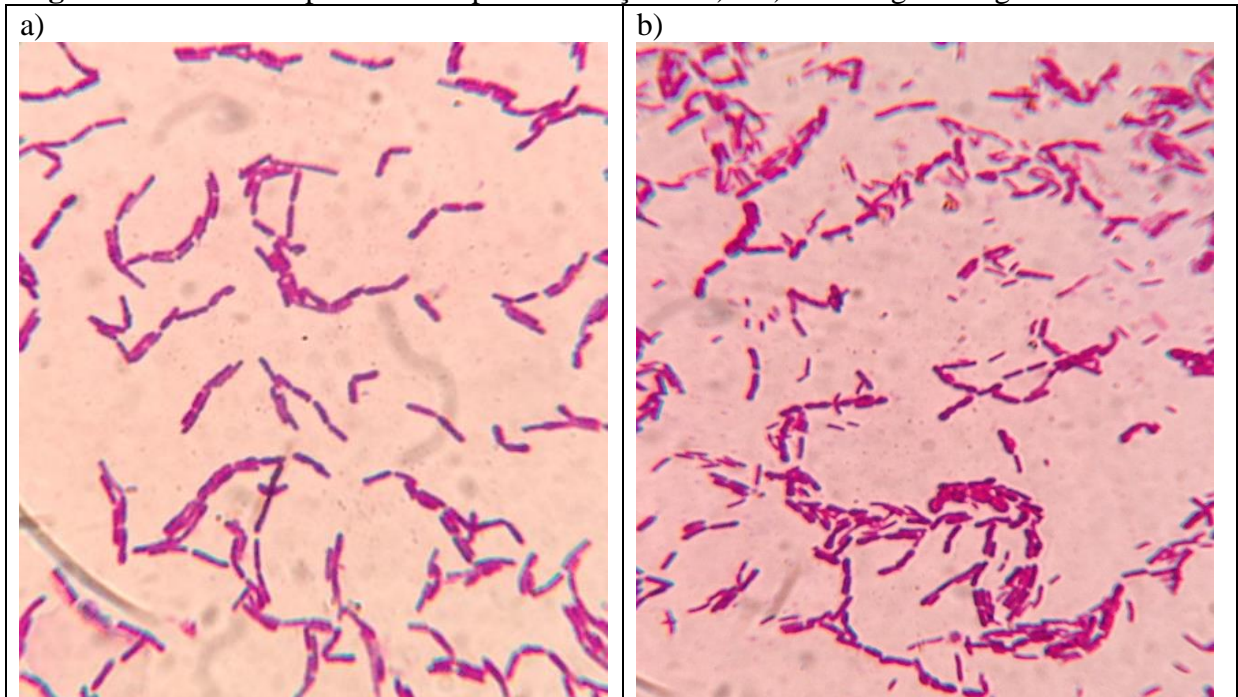


Fonte: a própria autora.

Nos trabalhos de Oliveira et al (2004) e Bolanos (2001), que analisavam a biodegradação anaeróbia do fenol em reatores com crescimento aderido, foi verificado o predomínio de organismos semelhantes a *Methanosaeta sp* nas espumas de poliuretano que serviram de suporte para o crescimento da biomassa.

Ao finalizar as 7 condições estabelecidas foi realizada uma nova análise microscópica afim de identificar os microrganismos presentes no lodo, após o período de instabilidade do reator. A Figura 30 contém as imagens obtidas pela observação microscópica, com a presença de bacilos gram negativos. No entanto não foi possível identificar estruturas semelhantes a vibrião nem bactérias com formato semelhante à *Methanosaeta sp*, conforme observado anteriormente.

Figura 30 – Microscopia do lodo após a condição 7: a) e b) bacilos gram negativos



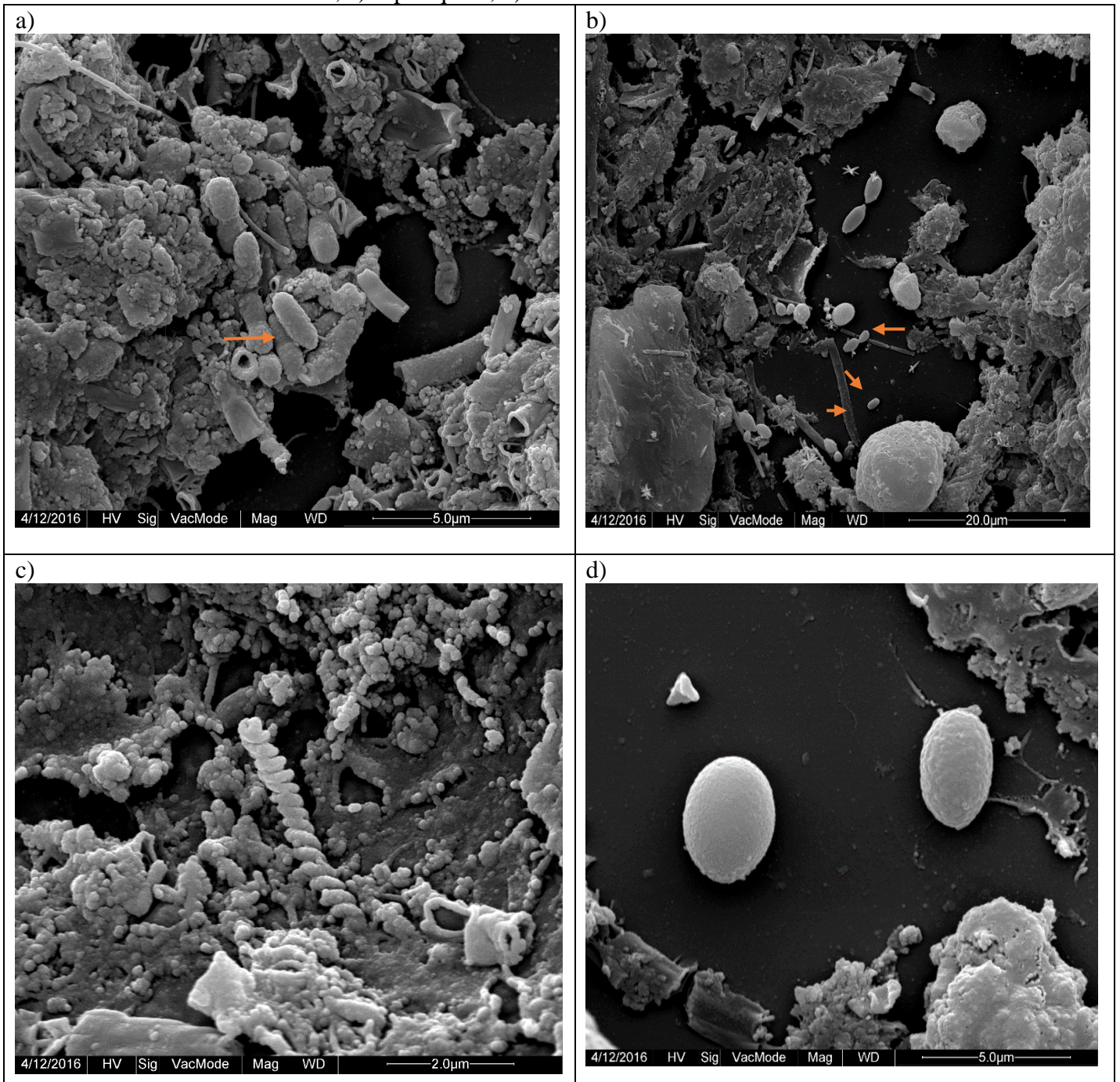
Fonte: a própria autora.

A presença de microrganismos semelhantes à arqueas metanogênicas, como a *Methanosaeta sp.*, indica o funcionamento anaeróbico do reator com produção provável de gás metano ao longo do processo (Oliveira et al. 2004). Tais bactérias não foram observadas ao final de operação do reator, após a condição de instabilidade, e portanto, pode-se inferir que houve inibição da atividade dos microrganismos presentes no lodo.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no final da operação do reator anaeróbio, após sua condição limitante (Condição 7). Observou-se estruturas semelhantes a bactérias espiroquetas, bacilos e leveduras, conforme detalhado na

Figura 31. Com as imagens obtidas pelo MEV verifica-se que no lodo do reator anaeróbio continha fungos, além da ação de bactérias, como observado na microscopia óptica, com a presença de bacilos.

Figura 31 – MEV do lodo do reator anaeróbio ao final do experimento: a) bacilos; b) bacilos, leveduras; c) espiroqueta; d) estruturas semelhantes a leveduras.



Fonte: a própria autora.

6. CONCLUSÕES

Os resultados no estudo do tratamento biológico do efluente de cabine de pintura de indústria moveleira permitiram as seguintes conclusões:

- O reator anaeróbio em bateladas sequenciais com TDH de 4 dias e agitação constante foi considerado adequado para o tratamento do efluente de estudo. Sobretudo, para as concentrações de DQO e de formaldeído testadas até 2572 ± 100 mg O₂/L e 189 ± 7 mg/L, respectivamente. Foram obtidas eficiência média de remoção de DQO e formaldeído de 97% e 98% para as concentrações de aproximadamente 1600 ± 78 mg O₂/L e de 34 ± 5 mg/L de formaldeído.
- O aumento das concentrações testadas proporcionou alcançar uma concentração limitante de matéria orgânica e de formaldeído. Tal fato ocorreu a partir de concentrações efetivas de 3960 ± 100 mg O₂/L de matéria orgânica e de 232 ± 10 mg HCHO/L de formaldeído. Para maiores concentrações o processo tornou-se instável, com baixas eficiências de remoção.
- O reator aeróbio em bateladas sequenciais foi eficiente como unidade de polimento, com redução de cor do efluente anaeróbio e remoção da carga orgânica excedente do tratamento anaeróbio. Foram obtidas eficiências máximas de 93% e 80% para matéria orgânica e formaldeído, respectivamente.
- Os estudos comparativos de tratamento anaeróbio entre o efluente de cabine de pintura e o efluente de cabine de pintura diluído com esgoto sanitário doméstico na proporção 70:30 demonstraram não ser necessária a adição de nutrientes para aprimorar a biodegradação anaeróbia do efluente de estudo. As eficiências de remoção de matéria orgânica foram semelhantes entre ambas as amostras.
- Os testes de toxicidade indicaram que o efluente bruto e suas diluições tem efeito tóxico sobre o crescimento das raízes de *Allium cepa*, pois inibiram em 100% o crescimento radicular, e parcialmente (entre 44% e 63%) as sementes de *Lactuca sativa* em suas menores concentrações e inibição de 100% para o efluente bruto e na concentração de DQO de 4050mg O₂/L. Enquanto o efluente resultante do tratamento anaeróbio com polimento aeróbio apresentou pequena porcentagem de inibição para os testes com *Allium cepa*, e sementes de *Lactuca sativa* (13% e 4%, respectivamente) e, portanto, indicaram a eficiência do tratamento inclusive quanto a diminuição de toxicidade.

7 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Primeiramente sugere-se um estudo avançado da composição do efluente de estudo, uma vez que pode haver outros componentes, além do formaldeído, que podem ser tóxicos aos organismos vivos. Dessa forma, seria possível identificar quais os compostos limitantes, bem como, a limitação do reator anaeróbio ao tratar esse efluente em concentrações de matéria orgânica superiores a testada na condição 6.

O reator anaeróbio em batelada sequencial foi operado com o mesmo TDH e sistema de alimentação ao longo de todo o período experimental. Uma nova proposta de trabalho poderia avaliar como as variações de ambos iria interferir no comportamento de remoção da matéria orgânica e do formaldeído.

Outra sugestão seria estudar os microrganismos envolvidos em cada etapa do processo, e não apenas no início e final de funcionamento do reator anaeróbio. Como também realizar análises microbiológicas do lodo do reator aeróbio.

Por fim, sugere-se desenvolver um projeto de reuso do efluente de estudo tratado na indústria, avaliando os custos e economias cujo o tratamento interno poderia proporcionar. Bem como, avaliar a reutilização do efluente tratado na própria cabine de pintura, com possível redução de desperdícios e gastos com a destinação final, uma vez que os resultados obtidos foram estáveis para remoção de compostos orgânicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABID, Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial, **Relatório de acompanhamento setorial na Indústria Moveleira**, v. 5, 15 p., 2009.
- ADÁRIO, L. M.; Utilização do processo fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira, **Dissertação de mestrado**, UFJF – Juiz de Fora, 88 p. 2014.
- AMERICAN Public Health Association. Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 21 ed. Washington: APHA, 2005.
- AQUINO, F. S.; CHERNICHARO, L. A. C; Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AVG) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Rev. Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 10; nº 2 abr –jun; 152- 161, 2005.
- ARAMBASIC, M. B.; BJELIC, S.; SUBAKOV, G. Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna* St.: comparative investigation and the practical applications. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 497-503, 1995.
- ASSUMPÇÃO, R.M.V.; MORITA, T.; Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1968.
- BAILEY, B. W.; RANKIN, J.M.; New spectrophotometric method for determination of formaldehyde. **Analytical Chemistry**, v. 43, n.6, p. 782 – 84, 1971.
- BEZERRA, R. A; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Performance of na anaerobic sequencing batch biofilm reactor submitted to different influent volume feeds and cycle time periods maintaining organic loading. **Journal of Applied Biochemistry na Biotechnology**. 126 (03): 189-204, 2005.
- BENASSI, J.C. O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação do processo de remediação de efluente de lixiviação de carvão mineral utilizando microesferas de quitosana. 2004. 106 f. **Dissertação (Mestrado)** – Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- BRASILIA: Ministério da Saúde, Programa Nacional de Doenças Sexualmente transmissíveis e AIDs, 1997; p. 63.
- BUTLER, B. A.; SMITH, M. E.; REISMAN, D. J. & LAZORCHAK, J. M., Metal removal efficiency and ecotoxicological assessment of field-scale passive treatment biochemical reactors. **Environ. Toxicol. Chem.**, 30: 385-392. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.397>, 2011.
- BUNCHAUER, K.; A comparison of two simple tritration procedures to determine volatile fatty acids in influentes to wastewater and sludge tratment process. **Water S.A**, v. 2, n.1, p. 49 -56. 1998.
- CAMPOS, M.M.C.; LUIZ, R.A.F.; BOTELHO, G.C.; DAMASCENO, S.H.L.; Avaliação da eficiencia do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Ciência Agrotécnica**, v. 28, n. 6, nov. –dec., 2004.

CHERNICHARO, A. de L.; VAN HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (2001). Introdução. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coordenador). Belo Horizonte: ABES – PROSAB. 544p.

CHEBEL, F.X.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Performance analysis of an ASBR submitted to increasing organic load with different influent concentration and cycle length. **Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology**, 133: 171-183, 2006.

CHEONG, D.Y.; HANSEN, C.L.; Effect of feeding strategy o stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions. **Bioresource Technology**. V. 99, p. 5058-5068, 2008.

CORREA, Z. C.; Reator de leito estruturado com recirculação submetido à aeração intermitente no tratamento de esgoto sanitário. **Dissertação de mestrado**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 51 p.; 2015.

CYBIS, F. L.; PICKBRENNER, K.; Uso de reator sequencial em batelada para pós-tratamento de efluentes de tratamento anaeróbio. **Anais de congresso**, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

COTRIM, B. H. L., ASBR aplicado ao tratamento de efluente do processo de produção do biodiesel. **Dissertação de mestrado**, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia – São Caetano do Sul, 158 p., 2009.

DAGUE, R. R.; HABBEN, C. E.; PIPADARTI, S. R.; Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 26, n.9 -11; p. 2429-32, 1992.

DAIAN, G.; OZARSKA, B. Wood waste management practies and strategies to increase sustainability standards in the Australian wooden furniture manufacturing sector. **Journal of Clean Production**. 17, p. 1594-1602, 2009.

DE BEKKER, P.; JANS, T.; PISCAER P. Anaerobic treatment of formaldehyde containing wastewater. Anaerobic **Waste Water Treatment-European Symposium Papers**, p. 449-463, 1983.

DUTKA, B. J. Methods microbiological for toxicological analysis of water, wastewater and sediments. **National Water Research Institute**, Burlington, Ontario, Canadá, p.127, 1989.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, p. 99-112, 1985.

FOCO, R. L. M.; BATISTA, M.V.; CANDELLO, P. F.; NOUR, A.A.E.; Degradação de formaldeído tratado em conjunto com esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 1; p. 103-110, jan./mar. 2015.

GORINI, A. P. F, **Panorama do setor moveleiro no Brasil com ênfase na competitividade externa a partir do desenvolvimento da cadeia industrial de produtos sólidos de madeira**. BNDES, set. 2002. Disponível em: www.bndes.gov.br. Acesso em mar. 2015.

GOULART, M.; CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, ano 2, n. 1, 2003

HICKEY, R.F.; VANDERWIELEN, J.; SWITZEBAUM, M.S.; The effects of organic toxicants on methane production and hydrogen gas levels during the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, v. 21, n. 11, p. 1417-1427, 1987.

HOLLOPETER, J.A.; DAGUE, R.R.; Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. In: Purdue Industrial waste conference proceedings, 49. Chelsea, 1994, **ANAIS**, Michigan, p.277- 84. Disponível em <<http://earchives.lib.purdue.edu/cdm/ref/collection/engext/id/45504>>. Acesso em 17 nov. 2015.

IEMI –MOVERGS, Instituto de Estudos e Marketing Industrial e Associação das Indústrias de Móveis do Rio Grande do Sul, **Dados do setor moveleiro 2012**, Disponível em <<http://www.movergs.com.br/dados-setor-moveleiro>>. Acesso em out. 2014.

INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, Handbook of câncer prevention, **IARC Publications**, v. 10. 2005. Disponível em <<http://www.iarc.fr/en/publications/pdfs-online/prev/handbook10/>> Acesso em nov. 2015.

KACZALA, F.; MARQUES, M.; HOGLAND, W.; Biotreatability of wastewater generated during machinery washing in a wood-based industry: COD, formaldehyde and nitrogen removal. **Bioresource Technology**, v. 101, 8975 -8983, 2010.

KAPANEN, A., ITAVAARA, M. Ecotoxicity tests for compost applications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 49, p. 1-16, 2001.

KLEPKA, V. Qualidade da água na bacia do Rio Pirapó: uma análise das condições bióticas e abióticas. **Diálogos e Saberes**, Mandaguari, v. 7, n. 1, p. 9 -17, 2011.

KINNUNEN, V.; YLA –OUTINEN, A.; RINTALA, J.; Mesophilic anaerobic digestion of pulp and paper industry biosludge-long-term reactor performance and effects of thermal pretreatment. **Water Research** v. 87, p. 105 – 111, 2015.

LIMA, E. G., SILVA, D., Resíduos gerados na indústria de móveis de madeira situadas no polo moveleiro de Arapongas-PR. **Floresta**, Curitiba –PR, v. 35n. 1, jan./abr. 2005.

LU, Z.; HEGEMANN, W., Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, v. 32, n.1, p.209 -215, 1998.

MACHADO, I. B. T.; BORBA, C. M. S.; A sustentabilidade como inovação na micro e pequena empresa. **Cadernos de Inovação Sebrae, Indústria**, v. 3, n.3, 2015. Disponível em <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/f6988afa855f992333e35bba423fdfe7/\\$File/5805.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/f6988afa855f992333e35bba423fdfe7/$File/5805.pdf)> Acesso em fev. 2016

MESQUITA, P.; AFONSO, F. C. J. R.; AQUINO, F. S.; LEITE, S.G.; Validation of liquid chromatography methodology for the analysis of seven volatile fatty acids intermediates of anaerobic digestion, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 04, 2013.

MEYER, T.; EDWARDS, A. E.; Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water Research**, v. 65, p. 321 -349, 2014.

MORAES, M. L., Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lodos de esgoto provenientes de reatores anaeróbios sequenciais. **Tese de Doutorado**, UNICAMP – Campinas, 2005.

OLIVEIRA, B. W. V. S.; Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. **Dissertação de mestrado**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 112 p., 2001.

OLIVEIRA, S.V.W.B.; MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; VARESCHE, M.B.A. ; FORESTI, E.; ZAIAT, M.; Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor, **Water Resource** v. 38, p. 1685–1694, 2004.

OLIVEIRA, M., ARAÚJO, F. A., The cleaner production applied in a small industry of the furniture sector: environmental and economic efficiency. **Wokshop Advances in Cleaner Production** . São Paulo, Brazil, 2009.

PALÁCIO, M. S.; NOGUEIRA, A. D.; MANETTI, R.D.; MÓDENES, N. A.; ESPINOZA-QUINONES, R. F.; BORBA, H. F.; Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por fotofenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **Engvista**, v. 14; n. 12; p. 127 – 134, ago. 2012.

PALÁCIO, M. S.; CUNHA, B. M.; ESPINOZA-QUINONES, R. F.; NOGUEIRA, A. D.; Toxicidade de metais em soluções aquosas: um bioensaio para sala de aula. **Química e Sociedade**, v. 35, n. 2, p. 79-83, mai. 2013.

PARKIN, G.F.; SPEECE, R.E.; YANG, C.H.J.; KOCHER, W.M.; Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. **Journal WPCF**, V. 55 n.1, p. 44-53; 1983.

PEREIRA, N.S.;ZAIAT, M.; Degradation on formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of Hazardous Materials** , v.163 p. 777-782, 2009.

PRIYA, R. K.; SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 212 -216, 2009.

QU, M.; BHATTACHARYA, S.K.; Toxicity and biodegradation of formaldehyde in anaerobic methanogenic culture. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 55, n. 5, p. 727

-36, 1997.

QIU, L.; CHEN, W.; ZHONG, L.; WU, W.; WU,S.; CHEN, J.; ZHANG, F.; ZHONG, W.; Formaldehyde biodegradation by immobilized *Methylobacterium* sp. XJLW cells in a three-phase fluidized bed reactor. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 37, p. 1377-1384, 2014.

RIBEIRO, I. A., Teste com raízes de cebola para a avaliação de toxicidade de efluentes industriais. **Tese de Doutorado**, USP, Sao Paulo, 81p., 2000.

ROSENKRANZ, F.; CABROL, L.; CARBALLA, M.; DANOSO –BRAVO, A.; CRUZ, L.; RUIZ-FILIPPI, G.; CHAMY, R.; LEMA, J. M.; Relationship between phenol degradation efficiency and microbial community structure in an anaerobic SBR. **Water Research** v.47 p. 6739 – 6749, 2013.

SANTOS, A.A., RANZANI-PAIVA, M.J.T.; FELIZARDO N.N.; RODRIGUES E. E.; Analise histopatológica de fígado de tilapia-do-nilo, *Oreochromis niloticus*, criada em tanque-rede na represa de Guarapiranga, São Paulo, SP, Brasil. **B Inst Pesca**, São Paulo n. 30 v.2, p.141-145, 2004.

SANTOS, L.R A, Caracterização e Tratabilidade de Efluentes gerados em cabines de pintura de indústria moveleira, **Dissertação de mestrado**, UFOP – MG, 2008.

SANTOS, L.R.A; AQUINO, F.S.; CARVALHO, F.C.; VIEIRA, A. L.; GONTIJO, J.S.E.; Caracterização e tratabilidade biológica dos efluentes líquidos gerados em cabines de pintura de uma indústria moveleira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 15, 2010.

SCHNEIDER, E.V.; HILING E.; PAVONI, T. E., RIZZON R. M., BERTOTTO A. L.; Gerenciamento ambiental na indústria moveleira – estudo de caso no município de Bento Gonçalves, **Rev. Sistemas e Gestão**, v. 3, p. 145 -152, 2011.

SILVA, L. F., BREGAGNOLO, L., SOUZA, C. C. & IRAZUSTA, S. P., 2009, Mutagenicidade do efluente de uma indústria metalúrgica – Sorocaba – Aplicação do TIE (Fase 1). **Anais de Congresso**, XI Simpósio de Iniciação Científica da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC), São Paulo.

SILVA, R. ; RODRIGUES, J. A. D.; RATUZSNEI, S.; ZAIAT, M.; Anaerobic treatment of industrial biodiesel wastewater by na ASBR for methane production. *Applied biochemistry and biothecnology*, v. 170, p. 105 -118, 2013.

SIMA - SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE MÓVEIS DE ARAPONGAS. **Arapongas - O Maior Polo Moveleiro do País: Dados do Setor.**, 2015 Disponível em: <<http://www.sima.org.br/dadosdosetor.html>>. Acesso em: 01 abr. 2016.

SIMAN, R.R; BORGES, A.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI,W. Influence of organic load on anaerobic sequencing batch reactor (ASBBR) as a function of cycle period and wastewater concentration. **Journal of Environmental Management**. 72: 241 -247, 2004.

SOBRERO, M. S. & RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas** Ed. Chile, cap. 4, 2004.

WANG, K; WANG, S.; ZHU, R.; MIAO, L.; PENG, Y.; Advanced nitrogen removal from landfill leachate without addition of external carbon using a novel system coupling ASBR and modified SBR. **Bioresource thecnology**, v.134, p. 212 -218, 2013.

WON, G. S.; BALDWIN, S. A.; LAU, K. A.; REZADEHBASHI, M.; Optimal operational conditions for biohydrogen production from sugar refinery wastewater in ASBR. **International Journal of hidrogen energy**, v. 38, p. 13895 – 13906, 2013.

VAAJASAARI, K., KULOVAARA, M., JOUTTI, A., SCHULTZ, E., SOLJAMO, K.; Hazardous Properties of Paint Residues from the Furniture Industry. **Journal of Hazardous Materials** 106A, 71-79; 2004.

VIDAL, G.; JIANG, Z.P.; OMIL, F.; THALASSO, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M.; Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 283-91, 1999.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. **Applied Microbiol biotechnology**, v. 55, p. 29-35, 2001.

ZHAO, H.; GENG, Y.; FAN, J.; TAO, K.; HOU, T.; Isolation and identification of *Paracoccus* sp. FD3 and evaluation of its formaldehyde degradation kinetics. **Biotechnology and bioprocess engineering**, v. 18, p. 300 -305, 2013.