

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE ã NÚCLEO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
TECNOLOGIA AMBIENTAL

DENISE MARY SANTANA MARCELINO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR, MATÉRIA ORGÂNICA E SULFATO DE
EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS SEQUENCIAIS**

Caruaru
2013

DENISE MARY SANTANA MARCELINO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR, MATÉRIA ORGÂNICA E SULFATO DE
EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS SEQUENCIAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental do Núcleo de Tecnologia da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos

Co-orientador: Prof.^o Dr.^o Marcelo Zaiat

Caruaru
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Simone Xavier CRB4 - 1242

M314a Marcelino, Denise Mary Santana.
Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil através de reatores biológicos sequenciais. / Denise Mary Santana Marcelino. - Caruaru: O Autor, 2013.
70f; il.; 30 cm.

Orientadora: Savia Gavazza dos Santos Pessoa
Co-orientador: Marcelo Zaiat
Dissertação (mestrado) ã Universidade Federal de Pernambuco, CAA. Programa de Pós-Graduação em Engenharia civil e ambiental, 2013.
Inclui bibliografia.

1. Digestão anaeróbia. 2. Corantes. 3. Recursos hídricos. I. Pessoa, Savia Gavazza dos Santos. (orientadora). II. Zaiat, Marcelo (co-orientador). III. Título.

620 CDD (23. ed.) UFPE (CAA 2013-33)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE ã CAA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR, MATÉRIA ORGÂNICA E SULFATO DE
EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS SEQUENCIAIS**

defendida por:

Denise Mary Santana Marcelino

Considera candidata _____

Caruaru, 28 de fevereiro de 2013

Sávia Gavazza dos Santos Pessoa ã UFPE
(orientadora)

Marcelo Zaiat ã USP
(co-orientador)

Maria de Lourdes Florêncio dos Santos ã UFPE
(examinador externo)

Erika Pinto Marinho ã UFPE
(examinador interno)

Dedico este trabalho ao meu amor, Paulo,
e aos meus familiares Arilton (pai),
Auxiliadora (mãe), Daisy (irmã), Douglas
(irmão), Aleide (cunhada), Evelyn e
Isadora (sobrinhas).

AGRADECIMENTOS

Nesta página muito especial deste trabalho, gostaria de agradecer a algumas pessoas que me ajudaram a realizá-lo.

Aos meus pais, pelo amor, paciência, dedicação e educação. Se não fosse por eles, hoje eu não estaria realizando mais um sonho.

Aos meus irmãos pelo apoio dado durante a minha trajetória.

Ao meu amor, Paulo, pela paciência dedicada a mim, e pelos dias em que passamos separados. A distância nunca será maior do que o carinho e a admiração que sentimos um pelo outro.

Agradeço em especial a minha orientadora, Profa Sávvia Gavazza, pela dedicação, confiança e paciência durante todo o trabalho, pela oportunidade de conhecer alguém tão admirável como ela, e por fazer parte do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA). Apreendi muito com você, Profa Sávvia, e os momentos serão guardados e lembrados para sempre.

Às professoras Kênia Barros, Simone Machado e Érika Marinho.

Ao meu co-orientador, Marcelo Zaiat, pelas discussões na elaboração do meu projeto.

Aos meus amigos do LEA (Laboratório de Engenharia Ambiental): Evanily, Gleydson, Natanna, Ramona, Luís, Fernanda, Roberto, Everton, Marcelo, Carlos, Jéssica, Bruna, Fabi, Ivanildo, Luttemberg, Jadson e Manu. Aos meus amigos do LQ (Laboratório de Química). Muito obrigado a todos que contribuíram de alguma forma para a realização do meu sonho, seja me auxiliando nas análises, seja para me proporcionar bons conselhos.

À minha amiga e companheira de apartamento, Glenda Cordeiro, por está ao meu lado nos bons e maus momentos. Você, amiga, como sempre, se faz muito importante em minha vida.

E por fim, aos órgãos de fomento, FACEPE e CNPq, pela bolsa de mestrado e apoio financeiro.

"O distraído nela tropeçou... O bruto a usou como projétil. O empreendedor, usando-a, construiu. O camponês, cansado da vida, dela fez assento. Para meninos, foi brinquedo. Drummond a poetizou. Já, David matou Golias, e Michelangelo extraiu-lhe a mais bela escultura... E em todos esses casos, a diferença não esteve na pedra, mas no Homem! Não existe 'pedra' no seu caminho que você não possa aproveitá-la para o seu próprio crescimento."

(A Pedra - Fenelon Portilho)

RESUMO

MARCELINO, D. M. S. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil através de reatores biológicos sequenciais.** 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) ã Universidade Federal de Pernambuco, Núcleo de Tecnologia, Caruaru, 2013.

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de reatores horizontais de leito fixo (RHFL) quanto à remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil, com a finalidade de contribuir para o entendimento dos processos envolvidos no tratamento de efluente têxtil. Foram utilizados reator anaeróbio seguido de aeróbio (RHLF-A/RHLF-B), e anaeróbio, seguido de anóxico (RHLF-A/RHLF-C). A operação dos reatores foi precedida de uma de operação de dois RHLFs sob condições anaeróbias, apenas para escolha do material suporte para imobilização da biomassa. Matrizes cúbicas de espuma de poliuretano e argila expandida foram avaliados como materiais suporte. A espuma de poliuretano foi escolhida como material suporte para os sistemas RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C em função do desempenho na remoção de cor (50,43% e 90,05%, para verdadeira e aparente), pouco expressivo, porém, maior em comparação com o reator preenchido com argila (44,44%, 88,09%). Na etapa seguinte, sistemas de tratamento foram operados por 111 dias, com TDH de 12 horas (RHLF-A), 24 horas (RHLF-B) e 12 horas (RHLF-C). Apesar de RHLF-C ter sido operado com metade do valor do TDH de RHLF-B, o sistema RHLF-A/RHLF-C apresentou comportamento ligeiramente melhor em relação à remoção de DQO filtrada (59,64% e 71,32%, respectivamente, para RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C). No entanto, para cor verdadeira, o sistema de tratamento RHLF-A/RHLF-B apresentou melhor desempenho, com remoção média de 49,13%, comparado com 43,39% observado para RHLF-A/RHLF-C. As aminas aromáticas, intermediárias da degradação anaeróbia de corantes azo, foram detectadas em condições anaeróbias e degradadas em ambos os ambientes aeróbio e anóxico. O efluente da lavanderia apresentou teor elevado de sulfato (média de 522,97 mg SO_4^{2-} /L). No entanto, o sulfato não foi convertido a sulfeto em condições anaeróbias em decorrência da baixa relação $\text{DQO}_{\text{Filtrada}}/\text{SO}_4^{2-}$ (1,22) detectada no efluente têxtil. Para confirmar essa hipótese, amido foi suplementado no afluente do reator anaeróbio (relação $\text{DQO}_{\text{Filtrada}}/\text{SO}_4^{2-} = 1,56$), tendo sido, dessa forma, alcançada eficiência média de remoção de sulfato igual a 76,21%. Finalmente, se considera que o uso de reatores horizontais de leito fixo provou ser uma alternativa que deve ser considerada para tratamento do efluente têxtil. É necessário realizar suplementação de matéria orgânica quando se detecta desbalanceamento na relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$, para remoção de sulfato.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Reator horizontal de leito fixo. Tratamento anaeróbio-aeróbio. Tratamento anaeróbio-anóxico. Corantes azo. Aminas aromáticas.

ABSTRACT

MARCELINO, D. M. S. **Evaluation of color removal, organic matter and sulfate textile effluent by sequential biological reactors.** 2013. 70 p. Dissertation (Masters in Civil and Environmental Engineering) ã Universidade Federal de Pernambuco, Núcleo de Tecnologia, Caruaru, 2013.

In this work horizontal-flow immobilized sludge reactors (HIS) were used to remove color, organic matter and sulfate from textile effluent, in order to contribute to the understanding of the processes involved in the treatment of textile wastewater. The processes anaerobic-aerobic (RHLF-A/RHLF-B reactors) and anaerobic-anoxic (RHLF-A/RHLF-C) were applied. The reactors operation was preceded a two HIS reactors operation under anaerobic condition to choose the support material for biomass immobilization. Polyurethane foam cubic matrices and expanded clay balls were evaluated. Polyurethane foam was chosen as a support material for RHLF-A/RHLF-B and RHLF-A/RHLF-C systems, as a result of the color removal (50.43% and 90.05%, respectively for true and apparent color), inexpressive, but, higher compared with the reactor filled with clay (44.44% and 88.09%, respectively). In the next step, the reactors RHLF-A/RHLF-B and RHLF-A/RHLF-C were essayed during 111 days. The hydraulic retention time applied was 12 h (RHLF-A), 24 h (RHLF-B) and 12 h (RHLF-C). Similar behaviors were found to HIS systems. Although of the RHLF-C operation with half HRT of the RHLF-B HRT the RHLF-A/RHLF-C behavior system was lightly better in relation with the filtered COD (59.64% and 71.32%, respectively for RHLF-A/RHLF-B and RHLF-A/RHLF-C). However, for true color it was observed better removal efficiency for RHLF-A/RHLF-B system with an average of 49.13% in comparison with RHLF-A/RHLF-C (43.39%). The aromatic amines, intermediates of anaerobic azo dye degradation were detected and degraded under both aerobic and anaerobic conditions. High sulfate concentration was detected in the laundry effluent (average of 522.97 mg SO₄²⁻/L). However, the sulfate was not converted to sulfite under anaerobic conditions as a consequence of the low COD_{Filtered}:SO₄²⁻ ratio found (1.22). To support this hypothesis starch was added to the anaerobic reactor influent (COD_{Filtered}:SO₄²⁻ ratio of 1.56). An average of sulfate removal efficiency of 76.21% was found after that. Finally, the use of HIS reactors proved to be a considerable alternative for the textile effluent treatment. It is necessary to add an external source of organic matter for sulfate reduction and the COD:SO₄²⁻ ratio is unbalanced.

Keywords: Textile effluent. Horizontal-flow immobilized sludge reactors. Anaerobic-aerobic treatment. Anaerobic-anoxic treatment; Azo dyes; Aromatic amines.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 ã Localização do pólo de confecções do Agreste de Pernambuco, Brasil	20
Figura 2 ã Disposição de lodo oriundo do tratamento físico-químico da lavanderia em estudo. (a) Lodo acumulado; (b) Lodo separado em sacos para disposição final	23
Figura 3 ã Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APL do Agreste de Pernambuco. (a) Recebimento das peças para lavagem; (b) balança de pesagem das peças; (c) e (d) máquinas de lavagem e centrifugação; (e) e (f) beneficiamento das peças; (g) e (h) acabamento, onde as peças são passadas a ferro; (i) sistema de gradeamento e tanque de equalização e; (j) sistema de gradeamento	24
Figura 4 ã Degradação de corante azo em condição anaeróbia.....	29
Figura 5 ã Reatores RHLF anaeróbios utilizados na segunda fase referente à escolha do meio de suporte para o biofilme utilizado no tratamento. O primeiro contendo espuma de poliuretano e o segundo contendo argila expandida.....	38
Figura 6 ã Reatores RHLF utilizados na terceira fase, referente ao tratamento biológico. O primeiro RHLF é anaeróbio seguido de dois pós-tratamentos, o segundo RHLF aeróbio e o terceiro RHLF anóxico.....	39
Figura 7 ã Efluente coletado diretamente do sistema de gradeamento da lavanderia em estudo (a) e (b).....	39
Figura 8 ã Esquema ilustrativo dos sistemas de tratamento anaeróbio(RHLF- A)/aeróbio(RHLF-B) e anaeróbio(RHLF-A)/anóxico(RHLF-C).....	40
Figura 9 ã Variação de concentração de DQO bruta e filtrada no efluente da lavanderia em estudo de março a novembro de 2012.....	44
Figura 10 ã Variação de concentração de Sulfato no efluente da lavanderia em estudo de março a novembro de 2012	45
Figura 11 ã Variação da concentração de cor verdadeira ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase	47
Figura 12 ã Eficiência de remoção de cor verdadeira ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase	47
Figura 13 ã Variação da concentração de DQO bruta ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase	48
Figura 14 ã Variação de concentração de DQO filtrada ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase	49
Figura 15 ã Equação global para o processo ANAMMOX	53

Figura 16 ã Variação de alcalinidade total ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase.....	53
Figura 17 ã Variação da concentração de DQO bruta ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase	54
Figura 18 ã Variação da concentração de sulfato ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase	56
Figura 19 ã Variação da concentração de cor verdadeira ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento	58
Figura 20 ã Fotografia ilustrativa da aparência dos efluentes ao longo do sistema de tratamento da terceira fase: afluente, efluente de RHLF-A e efluente de RHLF-A/RHLF-B e de RHLF-A/RHLF-C	59

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 ã Parâmetros analisados e frequências de monitoramento	41
Tabela 1 ã Consumo médio de água nas lavanderias de Caruaru, PE	21
Tabela 2 ã Características físico-químicas do efluente da lavanderia em estudo, no período de março a novembro de 2012	43
Tabela 3 ã Valores obtidos na segunda fase referentes à escolha do meio de suporte para o biofilme dos sistemas, aplicado a lavanderia em estudo.....	46
Tabela 4 ã Características dos efluentes observadas durante o período experimental da terceira fase, no afluente e efluente dos reatores anaeróbio (RHLF-A), aeróbio (RHLF-B) e anóxico (RHLF-C), de agosto a novembro de 2012	51
Tabela 5 ã Valores médios de eficiência de remoção de sulfato ao longo dos sistemas de tratamento da terceira fase.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUM ã Associação Brasileira da Indústria Química
ABIT ã Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confeção
AGV ã Ácidos Graxos Voláteis
ANAMMOX ã Anaerobic Ammonium Oxidation
AOX ã Organohalogenados Adsoríveis
APL ã Arranjo Produtivo Local
BAS ã Biofiltro Aerado Submerso
BRS ã Bactérias Redutoras de Sulfato
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV ã Carga Orgânica Volumétrica
CPRH ã Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
CSTR ã Continuous Stirred Tank Reactor
DBO ã Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO ã Demanda Química de Oxigênio
ETE ã Estação de Tratamento de Esgoto
GC ã Gas Chromatography
GC-MS ã Chromatography-Mass Spectrometry
HPLC ã High Performance Liquid Chromatography
IBGE ã Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEMI ã Instituto de Estudo e Marketing Industrial
ITEP ã Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco
LEA ã Laboratório de Engenharia Ambiental
OD ã Oxigênio Dissolvido
PAOs ã Phosphorus Accumulating Organisms
PIB ã Produto Interno Bruto
RHLF ã Reator Horizontal de Leito Fixo
SST ã Sólidos Suspensos Totais
SSV ã Sólidos Suspensos Voláteis
STD ã Sólidos Totais Dissolvidos
TAC ã Termo de Ajustamento de Conduta
TDH ã Tempo de Detenção Hidráulica
UASB ã Upflow Anaerobic Sludge Blanket

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	A indústria têxtil no Brasil e no agreste de Pernambuco	19
3.2	Problemática ambiental.....	21
3.3	Legislação ambiental	26
3.4	Corantes sintéticos	28
3.5	Tecnologias físico-químicas.....	30
3.6	Tecnologias biológicas.....	30
3.6.1	<i>Sistemas de tratamento anaeróbio-aeróbio</i>	32
3.6.2	<i>Sistemas de tratamento anaeróbio-anóxico</i>	34
3.7	Considerações.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Caracterização do efluente têxtil	37
4.2	Reatores e procedimento experimental	38
4.3	Inoculação dos reatores.....	40
4.4	Análises físico-químicas	41
4.5	Avaliação das aminas aromáticas	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Caracterização do efluente da lavanderia em estudo	42
5.2	Escolha do meio de suporte.....	46
5.2.1	<i>Remoção de cor e turbidez</i>	46
5.2.2	<i>Remoção de DQO</i>	48
5.2.3	<i>Degradação do sulfato</i>	49
5.3	Monitoramento dos sistemas de tratamento da terceira fase	50
5.3.1	<i>pH e alcalinidade</i>	52
5.3.2	<i>Remoção de DQO</i>	53
5.3.3	<i>Produção de AGV</i>	55
5.3.4	<i>Degradação de sulfato</i>	56

5.3.5	<i>Remoção de cor</i>	57
5.3.6	<i>Nitrogênio e fósforo</i>	59
5.3.7	<i>Produção de aminas aromáticas</i>	60
6	CONCLUSÕES	61
7	SUGESTÕES	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O Arranjo Produtivo Local (APL) do agreste pernambucano é um importante pólo de confecção de tecidos do Brasil, especializado em ójeansô e conta com aproximadamente 12 mil microempresas, distribuídas nos municípios de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Riacho das Almas. No ano de 2011 o faturamento da cadeia têxtil e de confecção, que recebeu investimento de US\$ 2,5 bilhões, chegou a US\$ 67 bilhões e, com uma produção média de confecção de 9,8 bilhões de peças por ano, garantiu ao Brasil a posição de 5º maior produtor têxtil do mundo (ABIT, 2012). Anualmente, o arranjo movimentou mais de Um bilhão de reais e produz cerca de 700 milhões de peças, gerando 75 mil empregos diretos e 15 mil indiretos, respondendo por 73% da produção do setor em Pernambuco e 3% de arrecadação do PIB do estado, de acordo com a ABIT (2012).

O efluente têxtil é composto por agentes que alteram o pH da água, corantes, matéria orgânica degradável e de difícil degradação, nutrientes, sais e sulfatos, além de substâncias tóxicas ao homem e ao meio ambiente (SEN; DEMIRER, 2003). O impacto ambiental causado pelo efluente têxtil se deve, principalmente, à presença de altas concentrações de corantes, resultantes da não fixação à fibra durante o processo de tingimento.

Os corantes azo são caracterizados por apresentar um ou mais grupos cromóforos do tipo $\text{N}=\text{N}$ ligados a estruturas aromáticas substituídas. Eles constituem a maior classe (cerca de 70%) de corantes aplicados em processos têxteis (VAN DER ZEE, 2002). Nas lavanderias da região 80% dos corantes utilizados são do tipo azo (FERRAZ JR. et al., 2011). Os corantes ácidos, diretos e reativos representam classes basicamente compostas por corantes do tipo azo. O emprego desse tipo de corante associado com o seu nível de fixação baixo (tendo em vista que muitos corantes são visíveis em água a concentrações tão baixas como 1 mg L^{-1}) tem gerado efluentes muito coloridos (TRINDADE et al., 2013).

A descarga destes efluentes não representa apenas um problema estético, mas também pode limitar a fotossíntese em plantas aquáticas, interrompendo ou alterando a autodepuração dos corpos d'água, já que os corantes azo são conhecidos por sua estabilidade química e fotolítica, o que os tornam altamente recalcitrantes em ambientes naturais (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

Outros fatores relevantes são a alta salinidade e as moderadas a altas concentrações de sulfato. Geralmente, o sulfato é adicionado durante o processo de tingimento ou pode ser formado pela oxidação de espécies mais reduzidas de enxofre, como por exemplo, sulfeto de hidrogênio ou hidrossulfito, utilizadas no tingimento (VAN DER ZEE et al., 2003). Dessa

forma, o sulfato pode desempenhar diferentes papéis na redução dos corantes azo. Além de ser o precursor do sulfeto (destacado doador de elétrons em descoloração sob condições sulfato-redutoras), ele pode competir com os corantes pelos elétrons disponíveis, como um aceptor de elétrons (TRINDADE et al., 2013).

Devido ao uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre, grupamentos azoicos, compostos surfactantes, fenóis, solventes aromáticos, cloretos, entre outros, os efluentes têxteis são destacados pela sua toxicidade. Essa toxicidade é uma das questões mais relevantes hoje no âmbito dos impactos ambientais, sendo uma preocupação tanto para os órgãos ambientais quanto para a população que utiliza do corpo d'água receptor.

Normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos de fiscalização ambiental para controle de efluentes coloridos têm despertado o interesse pelas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a redução de impactos ambientais no descarte de efluentes coloridos das indústrias de beneficiamento têxtil (FORGIARINI, 2006).

Dentre as alternativas viáveis economicamente e disponíveis para o tratamento desses efluentes, os sistemas biológicos são reconhecidos por sua capacidade de remover cor e matéria orgânica, garantido a completa mineralização dos compostos intermediários (KHELIFI et al., 2008). A eficiência dos processos biológicos está intrinsecamente ligada às interações existentes entre as diversas espécies de micro-organismos com diferentes capacidades degradativas e a manutenção de uma biomassa adaptada com elevada atividade e resistente a choques (CHERNICHARO, 2007).

A biodegradação de corantes azo é relatada por uma grande variedade de microrganismos, como fungos, leveduras e bactérias (SARATALE et al, 2011; STOLZ, 2001), porém aplicações bem sucedidas têm sido verificadas apenas em sistemas de tratamento combinando culturas bacterianas mistas sob condições anaeróbias e aeróbias (YASAR; CIRIK; ÇINAR, 2012; FORSS; WELANDER, 2011; KARATAS; DURSUN; ARGUN, 2011).

O processo de degradação de corantes azo por bactérias ocorre em dois estágios (VAN DER ZEE et al., 2003). O primeiro envolve a clivagem redutiva das ligações azo ($N=N$) dos corantes, em condições anaeróbias, resultando na formação de aminas aromáticas, que são compostos geralmente isentos de cor, porém ainda potencialmente perigosos. O segundo ocorre a degradação dessas aminas aromáticas na presença de oxigênio livre ou combinado, em ambiente aeróbio ou anóxico.

As aminas aromáticas são compostos potencialmente cancerígenos, que causam problemas à saúde humana, tais como náusea, hemorragia, ulcerações cutâneas e nas

membranas mucosas, e podem causar graves danos aos rins, fígado, sistema reprodutor, cérebro e sistema nervoso central (SARAYU; SANDHYA, 2012). Em relação ao efluente têxtil, os tratamentos biológicos sequenciais anaeróbio-aeróbio e anaeróbio-anóxico são considerados como uma estratégia lógica favorável à completa remoção dos corantes.

Dessa forma, no presente trabalho foram utilizados sistemas anaeróbio-aeróbio e anaeróbio-anóxico para avaliar o comportamento da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil com a finalidade de contribuir para o entendimento dos processos envolvidos no tratamento de efluente têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de reatores biológicos sequenciais quando aplicados a remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar de forma comparativa a influência do uso de diferentes materiais suporte (argila expandida e espuma de poliuretano) no desempenho de reatores horizontais de leito fixo (RHLF), operados sob condições anaeróbias, com tempo de detenção hidráulico de 24 horas;
- Avaliar o desempenho de remoção de cor, matéria orgânica e sulfato no reator RHLF anaeróbio aplicados ao tratamento de efluente têxtil nos tempos de detenção hidráulicos de 12 horas;
- Avaliar a formação das aminas aromáticas como produtos intermediários na degradação de corantes do tipo azo no reator RHLF anaeróbio;
- Avaliar a remoção de aminas aromáticas na presença de diferentes aceptores de elétrons (O_2 e NO_3^-) em reatores RHLF;
- Avaliar a formação de AGVs no reator RHLF anaeróbio.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A indústria têxtil no Brasil e no agreste de Pernambuco

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção, existem no Brasil 30 mil empresas formais de todos os portes instaladas por todo o território nacional. A maior concentração dessas indústrias se localiza na região sul, no estado de Santa Catarina, sudeste, nos estados de São Paulo e Minas Gerais, e nordeste, nos estados de Pernambuco, Bahia e Ceará, gerando 1,7 milhão de empregos diretos e 8 milhões se adicionarmos empregos indiretos e efeito de renda, dos quais 75% são mão de obra feminina. (ABIT, 2012).

A expansão da indústria têxtil no Brasil se deu devido a quatro aspectos: autossuficiência de algodão, matéria-prima básica em grande quantidade, mão de obra abundante e mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002). De acordo com Coelho (1996), as fibras de algodão são as mais importantes entre as fibras usadas pela indústria têxtil. Suas excelentes características de absorção e o fato de serem agradáveis ao uso, aliadas ao seu preço acessível, contribuem para que o seu mercado se mantenha estável.

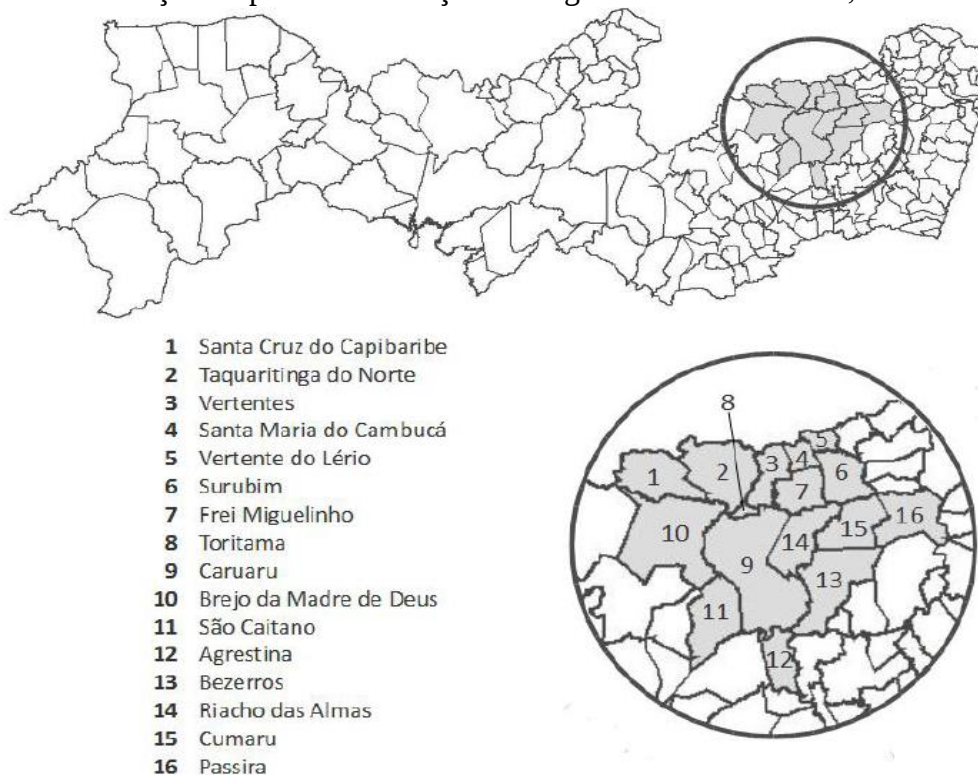
O Brasil é o 5º maior produtor têxtil do planeta, produzindo, em média, 9 bilhões de peças por ano, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação. Isso representa 17,5% dos empregados da indústria de transformação e 5,5% do PIB brasileiro (ABIT, 2012). Em 2011 o faturamento da cadeia têxtil e de confecção no Brasil foi de US\$ 67 bilhões, tendo recebido um investimento de 2,5 bilhões. As exportações do setor nesse mesmo ano foram de 1,42 bilhão contra 1,44 bilhão em 2010, e as importações de US\$ 6,17 bilhões contra 4,97 bilhões em 2010 (ABIT, 2012).

A composição do efluente têxtil é determinada pelo processo empregado, juntamente com os produtos químicos adicionados e a combinação fibra/tipos de corante utilizada. A água residuária gerada pela indústria têxtil é bastante complexa, composta, principalmente, por poluentes orgânicos e geradores de cor. Uma única operação pode usar um grande número de corantes e diferentes classes de produtos químicos (SOMASIRI; LI; CHEN, 2010; CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994).

O agreste de Pernambuco se encontra em pleno desenvolvimento econômico, sendo observado um grande número de indústrias têxteis por toda região. O APL (Arranjo Produtivo Local) da confecção do agreste pernambucano, como é conhecido, é um importante pólo de confecções de tecido do agreste especializado em ójeansô, onde estão inseridos 4 municípios,

dentre os 16 que compõe o agreste do estado de Pernambuco: Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Riacho das Almas (Figura 1).

Figura 1 Localização do pólo de confecções do Agreste de Pernambuco, Brasil



Fonte: Trindade et al. (2013)

De acordo com o IBGE (2012) o número de habitantes de cada município é 314.912 em Caruaru, 87.582 em Santa Cruz do Capibaribe, 35.554 em Toritama e 19.162 em Riacho das Almas, com total de 457.210 habitantes nos quatro municípios. A região é a segunda maior produtora de peças para vestimentas do país, somando um total de 700 milhões por ano. Em 2011 a produção têxtil em Pernambuco foi 5% inferior à observada em 2010. No entanto, essa redução foi menor que a Nacional, que foi 15% inferior à observada em 2010 (ABIT, 2012).

O Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP) registrou a existência de 110 lavanderias de jeans somente no Salgado, um bairro residencial na cidade de Caruaru e 56 unidades da cidade de Toritama. A maioria destes estabelecimentos é de pequeno e médio porte. De acordo com o ITEP (2008) são gerados 5,9 milhões de litros de efluentes por dia nessas lavanderias, o que equivale a cerca de 153 milhões de litros de efluentes por mês.

Apesar dos processos de beneficiamento de jeans promoverem para a região grande crescimento econômico, são observados impactos ambientais relevantes devido à falta de

infraestrutura e planejamento, com ausência de ações de controle e mitigação desses impactos, caracterizando assim, um desenvolvimento insustentável. A utilização de grandes volumes de água, lançamento dos efluentes têxteis nos corpos de água da região, e elevado consumo de energia são impactos observados nas indústrias têxteis do agreste pernambucano.

A Tabela 1 apresenta o consumo de água nas lavanderias de Caruaru, PE.

Tabela 1 ã Consumo médio de água nas lavanderias de Caruaru, PE

Qtde de Peças lavadas por mês	Qtde estimada de lavanderias	% total	Consumo de água bruta (m ³ /dia)
>120.000	3	2	230
80.001 a 90.000	-	-	170
70.001 a 80.000	-	-	150
60.001 a 70.000	3	2	130
50.001 a 60.000	3	2	120
40.001 a 50.000	3	2	100
30.001 a 40.000	3	2	80
20.001 a 30.000	31	29	60
10.001 a 20.000	37	33	40
<10.000	29	26	20
Total	110	100	5.900

Fonte: ITEP (2008)

O rio Capibaribe é a fonte de água mais utilizada para captação de água no agreste pernambucano, de onde se retiram 15.750 m³/mês, enquanto que 17 empresas utilizam 8.860 m³/mês de água do subsolo, por meio de poços. Outra fonte de abastecimento muito utilizada pela maioria das empresas são os veículos transportadores de água que fornecem 112.698 m³/mês, que retiram água de barreiros e de outras captações localizadas nos rios Ipojuca e Capibaribe (AMARAL et al., 2011). Várias empresas utilizam mais de uma fonte de abastecimento de água.

3.2 Problemática ambiental

Devido à grande diversidade e quantidade de corantes utilizados na indústria têxtil, estes são responsáveis por conferir cor aos efluentes têxteis. O impacto ambiental mais relevante é o despejo desses corantes em corpos de água da região através de descargas desses efluentes têxteis, já que muitos desses corantes são de difícil degradação em meio natural.

A presença de cor em meio líquido, seja por fontes naturais ou não, provoca repulsa psicológica devido a fatores estéticos, uma vez que a cor na água sempre estará associada à fonte de contaminação (FERRAZ JR. et al., 2011), interfere na fotossíntese e na concentração

de oxigênio dissolvido. Alguns corantes apresentam baixo grau de fixação (50-80%) em tecidos, o que resulta em altas cargas nas águas residuais (VAN DER ZEE, 2002).

Para adquirir a cor desejada, uma mistura de diferentes corantes, pertencentes a diferentes grupos cromogênicos pode ser utilizada no processo de tingimento, o que dificulta o tratamento do efluente têxtil. Os corantes podem ser detectados em concentrações a partir de 1,56 mg/L em cursos de água, porém, em concentração acima de 0,005 mg/L pode ser visível em águas límpidas (BANAT et al., 1996).

Os corantes sintéticos utilizados nas indústrias têxteis são definidos como substâncias coloridas que ao serem aplicadas às fibras, conferem a este material uma cor permanente, resistente a exposição à luz, água e muitos produtos químicos, incluindo agentes oxidantes, e também ao ataque microbiano (RAI et al., 2005). Eles são retidos às fibras por adsorção, solução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (ABIQUIM, 2012).

Sem o tratamento adequado do efluente têxtil, os corantes podem permanecer no meio ambiente por longos anos. Sendo assim, o tratamento desses efluentes é um desafio para os cientistas e órgãos ambientais, devido à falta de tecnologia e infraestrutura adequada a fim de minimizar tais impactos.

Além de corantes, vários sais e produtos químicos são importantes fontes de metais pesados em águas residuais (FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005; AHMED et al., 2010). Sedimentos, sólidos suspensos e dissolvidos são importantes fontes de toxicidade, cor e metais pesados em águas naturais, causando rápido esgotamento de oxigênio dissolvido na água (ALI; HAMEED; AHMED, 2009). Outro problema é a alta salinidade do efluente têxtil, visto que o cloreto de sódio é utilizado para auxiliar a fixação dos corantes às fibras de celulose, e o período que mais se consome sal está entre maio e junho, devido às festividades juninas na cidade de Caruaru, chegando a 4.987 kg em lavanderias de médio porte (SANTOS, 2006).

Quanto ao sulfato, o efluente têxtil geralmente contém de moderada a alta concentração de sulfato (AMARAL et al., 2011). De acordo com esses autores, a presença de sulfato provoca alterações das rotas metabólicas no reator anaeróbio porque ocorre competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos. Para Chernicharo (1997), esta competição está relacionada com os valores de pH do meio e a relação da concentração de matéria orgânica (DQO) e o teor de sulfato na água residuária. A competição é resultado de problema termodinâmico, pois o sulfato é aceptor preferencial de elétrons. O sulfato é precursor do

sulfeto, destacado doador de elétrons na descoloração em condições sulfato-redutoras, como também pode competir com os corantes pelos elétrons disponíveis, comoceptor final de elétrons.

A produção de lodo nas lavanderias de jeans do Agreste de Pernambuco oriundo do tratamento físico-químico também é uma problemática ambiental (Figura 2). O tratamento produz efluente que não atende ao padrão de emissão estabelecido pela legislação brasileira. É composto por um pré-tratamento, com uso de grades para reter fiapos e material particulado de maior tamanho, seguido pelo tratamento físico-químico, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

Figura 2 Disposição de lodo oriundo do tratamento físico-químico da lavanderia em estudo. (a) Lodo acumulado; (b) Lodo separado em sacos para disposição final



Fonte: Elaboradas pelo autor

Segundo Ferraz Jr. et al. (2011), os processos que ocorrem normalmente nas indústrias têxteis do APL de confecção do agreste de Pernambuco são: recepção, desengomagem, lavagem, tingimento, amaciamento, secagem, acabamento e expedição.

Os processos de desengomagem (eliminação da goma do tecido aplicada na engomagem), lavagem e tingimento são os responsáveis por um efluente têxtil misto com as seguintes características, segundo Bitencourt (2002): cor intensa, devido à grande quantidade de corantes não fixados; concentração de matéria orgânica equivalente a de esgoto doméstico; altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), sulfitos e metais pesados, encontrados nos alvejantes e halógenos, enxofre ou metais, que se encontram presentes muitas vezes nos corantes; altas temperaturas, devido ao emprego destas, em algumas etapas do

processamento e; grande quantidade de DQO refratária devido a corantes de alta massa molecular.

A Figura 3 apresenta imagens da lavanderia de jeans, de médio porte, do APL da confecção do agreste pernambucano, cujo efluente foi objeto de estudo do presente trabalho.

Figura 3 ã Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APL do Agreste de Pernambuco. (a) Recebimento das peças para lavagem; (b) balança de pesagem das peças; (c) e (d) máquinas de lavagem e centrifugação; (e) e (f) beneficiamento das peças; (g) e (h) acabamento, onde as peças são passadas a ferro; (i) sistema de gradeamento e tanque de equalização e; (j) sistema de gradeamento



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)

Fonte: Elaboradas pelo autor

3.3 Legislação ambiental

A preservação do meio ambiente é hoje entendida como sendo de grande relevância para o crescimento econômico e social. Porém, quando se trata de crescimento, por muito tempo o meio ambiente não foi considerado. Dessa forma, a exploração acelerada dos recursos naturais agravou-se com o despertar do desenvolvimento. Os desequilíbrios ecológicos são decorrentes do processo de industrialização e comercialização de bens e serviços, ocasionados pela globalização.

Como os regulamentos estão se tornando cada vez mais rigorosos, há uma necessidade de buscas por tratamentos tecnicamente viáveis e economicamente aplicáveis (SARATALE et al., 2011). Normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos de fiscalização ambiental para controle de efluentes coloridos têm despertado o interesse pelas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a redução de impactos ambientais no descarte de efluentes coloridos das indústrias de beneficiamento têxtil (FORGIARINI, 2006).

A resolução CONAMA 430/11 dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores de efluentes. No artigo 24 do capítulo IV cita que *“Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”*.

De acordo com o parâmetro de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Resolução CONAMA (357/05 e 430/11) estabelece em 5 mg O₂/L, para corpos hídricos de água doce, classe II, que representa a maioria dos corpos hídricos brasileiros. Complementarmente, alguns estados estabelecem metas de remoção de matéria orgânica (medida como Demanda Química de Oxigênio ou DQO) para efluentes industriais, como os têxteis (CONAMA 357/05).

Os efluentes líquidos para serem lançados devem atender também a legislação estadual, apresentando pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C e cor visivelmente ausente (NT-202. R-10 - CPRH, CONAMA 357/05 e 430/11). O nível mínimo de eficiência na redução da DQO exigido varia entre 70 e 90% dependendo da carga orgânica total gerada pela atividade poluidora. Para a indústria têxtil a redução deve ser de 80% (NT-202. R-10 - CPRH).

O órgão responsável pela execução da política estadual de meio ambiente e de recursos hídricos é a CPRH, e tem como objetivo exercer a função de órgão ambiental

estadual, com atuação na proteção, conservação e pesquisa aplicada às atividades do controle ambiental, para o aproveitamento dos recursos naturais do Estado de Pernambuco.

No município de Caruaru, em agosto de 2004, a promotoria de Defesa do Meio Ambiente da comarca de Caruaru convocou os proprietários das lavanderias para uma audiência pública sobre os agravantes da atividade sem os cuidados com o meio ambiente. Mais de 70 lavanderias do município lançavam uma grande quantidade de poluentes gerados na lavagem das peças de jeans. Ao final da audiência, os proprietários assinaram o Termo de Ajustamento de Conduta, em que se comprometeram a cumprir as exigências feitas pelo Ministério Público. O procedimento consiste em os donos de lavanderias solicitarem o licenciamento ambiental à CPRH e, quando o projeto for aprovado, implantarem os sistemas antipoluentes.

Também no município de Caruaru, em julho de 2012, a promotoria de Defesa do Meio Ambiente convocou uma nova audiência pública com os proprietários das lavanderias, sobre a instalação dessas lavanderias em área apropriada, como no distrito industrial, de forma individual ou regime comunitário, obrigando os proprietários assinarem o TAC.

As principais vantagens do distrito industrial seriam: otimização da utilização dos recursos naturais (principalmente reaproveitamento de água), implantação do tratamento secundário de efluentes; fiscalização efetiva; possibilidade de utilização do gás natural como matriz energética, e retirada desses empreendimentos com características eminentemente industriais dos bairros residenciais, estando eles atualmente próximos a residências, escolas, unidades de saúde, etc., possuindo espaço físico insuficiente para desenvolvimento da atividade e com dificuldade de ampliação. O não cumprimento do TAC acarreta, aos empresários, multas diárias e possibilidade de fechamento dos estabelecimentos.

A Lei Ambiental Federal 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, em seu artigo 3º e parágrafo único relaciona-se ao encontro dos ditames constitucionais com o *caput* do referido artigo destacando que *as pessoas jurídicas serão responsabilizadas administrativa, civil e penalmente conforme o disposto nesta Lei, nos casos em que a infração seja cometida por decisão de seu representante legal ou contratual, ou de seu órgão colegiado, no interesse ou benefício da sua entidade*. Essa lei determina que as empresas que colocarem em risco as pessoas e ao meio ambiente, por conta de sua atividade, serão punidas. A lei tem o principal objetivo de não permitir impunidades ambientais, causadas pelos administradores das empresas, através da cobrança de multas.

De acordo com o artigo 22, da Lei Ambiental, as penalidades dadas à pessoa jurídica em caso de danos ambientais podem ser:

- Suspensão parcial ou total de atividades;
- Interdição temporária de estabelecimento, obra ou atividade;
- Proibição de contratar com o Poder Público, bem como dele obter subsídios, subvenções ou doações.

Dessa forma, o desenvolvimento de uma tecnologia eficaz para o tratamento de efluentes têxteis tem sido de grande interesse aos empresários nos últimos anos devido ao maior rigor e aplicação das leis ambientais, destacando o tratamento biológico por ser uma alternativa de baixo custo às lavanderias de jeans do agreste de Pernambuco.

3.4 Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos geralmente são oriundos do carvão mineral e de produtos petroquímicos. São usualmente compostos aromáticos e heterocíclicos constituídos por mais de 500 intermediários, pedras que se constroem os corantes, e por umas doze conversões químicas (VYAS; MOLITORIS, 1995). O baixo custo de síntese, a estabilidade e a variedade de cores são fatores que tornam favorável o uso dos corantes sintéticos em detrimento dos naturais por diversas indústrias, que incluem principalmente, a têxtil, a alimentícia e a de cosméticos (GONG et al., 2005; CHAGAS; DURRANT, 2001).

Os corantes são constituídos por cromóforos, sistemas conjugados de ligações duplas com elétrons deslocalizados, responsáveis pela cor, e por auxocromos, grupos funcionais que modificam a capacidade de absorção de luz do cromóforo, alterando o comprimento de onda e a intensidade da absorção (TRINDADE et al., 2013). Os cromóforos mais importantes são: azo ($N=N$), carbonila ($C=O$), metil ($CH=$), nitro (NO_2) e grupos quinônicos.

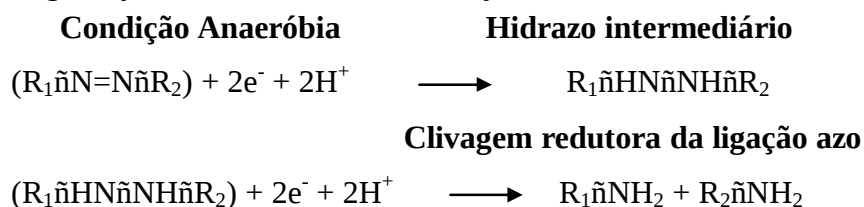
Os grupos quantitativamente mais importantes, classificados de acordo com a composição química, incluem os corantes azo, antraquinônicos, ftalocianinos e triarilmetanos. Os demais grupos são indigóide, nitro, polimetina, estilbeno, sulfuroso, trifenilmetano e corantes heterocíclicos, que incluem diversos subgrupos com sistemas heterocíclicos (BROADBENT, 2001).

Os corantes azo são o maior e mais importante grupo de corantes principalmente devido a sua síntese simples. Estes são usados para colorir tecidos, plásticos, alimentos, produtos farmacêuticos, tintas e vernizes. Sua estrutura química é caracterizada por um ou mais grupos azo ($N=N$). O grupo azo é ligado, principalmente, a anéis benzênicos ou naftalênicos, que podem conter muitos substituintes como cloro (Cl), metila ($-CH_3$), nitro (NO_2), amina (NH_2), hidroxila (OH) e carboxila ($COOH$). Um substituinte comumente

encontrado em corantes azo é o grupo ácido sulfônico (SO_3H). Os corantes azo contendo este substituinte também são chamados de azo sulfonados (SILVA et al., 2012).

Esses corantes são fabricados para resistir ao ataque aeróbio, sendo facilmente degradados em condições anaeróbias. Em geral a degradação envolve a clivagem redutiva das ligações ($\text{N}=\text{N}$) com ajuda de azoredutases em condições anaeróbias e envolve a transferência de quatro elétrons. Este processo ocorre em duas fases (Figura 4). Em cada fase dois elétrons são transferidos para o corante azo que atua como acceptor final de elétrons resultando na descoloração do corante e geração de intermediários (CHANG; LIN 2000; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; SARATALE et al., 2011).

Figura 4 Degradação de corante azo em condição anaeróbia



Fonte: Adaptado Dos Santos; Cervantes; Van Lier (2007)

A descoloração anaeróbia de corantes azo é um processo relativamente simples e não específico que ocorre em condições de potencial redox de ($<50\text{mV}$) (BROMLEY-CHALLENGER et al., 2004; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Os metabólitos intermediários gerados são degradados em condições aeróbias (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004) e anóxicas.

Os corantes do tipo azo apresentam maior toxicidade, pois o meio redutor se apresenta como um ambiente propício para a clivagem redutiva dos anéis aromáticos e consequente formação de aminas aromáticas com potencial carcinogênico e mutagênico (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004), e compõem a maior e mais versátil classe de corantes, com mais de 3.000 tipos (CHANG; CHEN; LIN, 2004), tais como os corantes Reactive Black 5, Direct Red 28, Direct Black 38, Direct Brown 2 e Direct Yellow 12. Estima-se que, durante a fabricação e a aplicação desses corantes, cerca de 10 a 15% seja liberado ao meio ambiente através, principalmente, dos despejos de efluentes.

3.5 Tecnologias físico-químicas

Os tratamentos físico-químicos promovem mudanças na qualidade dos efluentes através de reações químicas (SANTOS, 2006). Nesses tratamentos são empregadas certas substâncias para degradar a matéria orgânica, transformando-a em compostos mais estáveis. As principais substâncias utilizadas são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cal hidratada, cloreto férrico e sulfato férrico (METCALF; EDDY, 1991).

Os principais métodos físico-químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação, eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; WANG; FAN; CHANG, 2009; SARATALE et al., 2011).

A floculação-coagulação é um dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis em diversos países como Alemanha e França, podendo ser utilizado também como pré ou pós-tratamento (SARATALE et al., 2011). Os métodos conhecidos como tecnologia de membranas (osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração) têm se tornado muito atrativos devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os efluentes têxteis tratados por processos físico-químicos têm sua cor bastante reduzida e baixo teor de material em suspensão ou coloidal, sólidos suspensos com redução de 80 a 90%; a DBO de 40 a 70%; e a DQO de 30 a 60% e 90% das bactérias podem ser removidas por precipitação química (HASSEMER; DALSAMOS; SENS, 2001). Tais processos são considerados caros, e mesmo com a remoção do corante, ocorrerá um problema de tratamento de resíduos, com elevada produção e acumulação de lodos concentrados. Os métodos físicos e químicos são caros e, em geral, menos eficientes que os métodos biológicos (CHEN et al., 2005).

3.6 Tecnologias biológicas

Os micro-organismos apresentam organização celular simples, são unicelulares e multicelulares. Estes desempenham papel importante na reciclagem dos nutrientes no meio ambiente. Sendo assim, do ponto de vista da tecnologia ambiental, os micro-organismos

asseguram a degradação de inúmeros poluentes nos processos biológicos de tratamento de efluentes.

Para o tratamento de efluentes são utilizados três tipos de processos biológicos, aeróbio, anaeróbio e anóxico. O tratamento aeróbio apresenta altas velocidades de consumo de substrato, ou melhor, de despoluição, acompanhadas de produção expressiva de biomassa, cujo processamento e destino ainda apresentam grandes problemas e desafios.

O tratamento anaeróbio de águas residuárias tem sido estudado, principalmente, como uma alternativa de tratamento de baixo consumo de energia e custo operacional, em substituição aos processos de custos mais elevados, como o sistema de lodos ativados ou, ainda, para diminuir áreas destinadas ao tratamento por sistema de lagoas.

Por muito tempo acreditou-se que a aplicação de processos anaeróbios não seria boa alternativa para o tratamento de águas residuárias. Os sistemas de tratamento anaeróbio passaram a ser uma alternativa econômica e tecnicamente viável para o tratamento de águas residuárias, principalmente em países de clima quente, como é o caso do Brasil (CHERNICHARO, 1997).

As vantagens dos processos anaeróbios são: baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; baixo consumo de energia, usualmente associado a uma elevatória de chegada. De acordo com Chernicharo (1997), isso faz com que o sistema tenha custos operacionais muito baixos; baixa demanda de área; baixa demanda de implantação; produção de metano; possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator por vários meses; tolerância a elevadas cargas orgânicas; aplicabilidade em pequena e grande escala; baixo consumo de nutrientes.

A grande motivação dos pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é expressa pela busca contínua de micro-organismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional (KUNZ et al., 2002). A eficácia de diferentes sistemas de tratamento anaeróbio para a degradação de uma ampla variedade de corantes sintéticos tem sido reportada (FORGAS; CSERHÁTI; OROS, 2004; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; KHELIFI et al., 2008; WANG; FAN; CHANG, 2009; BONAKDARPOUR; VYRIDES; STUCKEY, 2011).

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

Alguns sistemas são capazes de remover a cor, porém, não promovem degradação completa da molécula, necessitando de um tratamento posterior para mineralizar os metabólitos intermediários. Logo, o uso de processos combinados tem sido sugerido como forma de solucionar as desvantagens dos processos unitários (LIN; PENG, 1996; FORGAS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Como as aminas aromáticas não absorvem luz no espectro visível, a redução do corante azo representa o processo de descoloração.

Os sistemas anóxicos se caracterizam pelo processo de desnitrificação dos compostos nitrogenados que já passaram pelo processo de nitrificação em condições aeróbias ou que teve o nitrato inserido no processo biológico. Este processo proporciona a redução de compostos nitrogenados (nitrato e nitrito) a compostos mais simples, como o nitrogênio gasoso (N_2).

No tratamento sequencial com sistemas anaeróbio seguido de anóxico e anaeróbio seguido de aeróbio, os corantes azo são degradados no sistema anaeróbio e as aminas aromáticas degradadas nos sistemas anóxico ou aeróbio, garantindo completa remoção da cor do efluente.

A presença de sulfato durante o tratamento anaeróbio apresenta diferentes atuações na redução de corantes azo (CERVANTES et al., 2007). Primeiro, o sulfato pode competir com os corantes como aceptor de elétrons, pelos elétrons disponíveis, dependendo da concentração de BRS e de sulfato no inoculo, a fim de realizar a sulfatorredução; segundo, os elétrons equivalentes podem ser gerados durante a redução de sulfato, e os cofatores reduzidos envolvidos na redução do sulfato desempenham papel na redução dos corantes azo; e terceiro, a geração de sulfeto, via redução de sulfato, também pode desempenhar papel importante na descoloração dos corantes azo através da redução química dos compostos (AMARAL et al., 2011).

Na competição pelos elétrons, a sulfatorredução pode inibir o desenvolvimento da redução do corante azo, ou vice-versa. Os fatores que poderão influenciar esta competição incluem principalmente o potencial redox, a complexidade da estrutura química do corante, a fonte doadora de elétrons, a concentração de sulfato no efluente e a diversidade da comunidade microbiana (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

3.6.1 Sistemas de tratamento anaeróbio-aeróbio

Novas configurações de reatores vêm sendo estudadas com o intuito de se obter sistemas mais eficientes, pelo melhor aproveitamento do volume útil reacional, com a consequente diminuição do volume total, pela melhoria da estabilidade e facilidade de

operação. Uma das tentativas nesse sentido consiste em se desenvolver reatores anaeróbios com células imobilizadas que permita uma maior retenção de biomassa no sistema (CABRAL; ZAIAT; FOREST, 1998).

Os estudos com efluente da indústria têxtil usando sistema sequencial anaeróbio-aeróbio para o tratamento de águas residuárias indicaram que a aeração fornece melhora na remoção de DQO e age como importante complemento à remoção anaeróbia de cor (FERRAZ JR. et al., 2011; AMARAL et al., 2011).

Amaral et al. (2011) avaliaram a remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil em reator tipo UASB seguido do BAS, como também avaliou a toxicidade do efluente do sistema. O melhor desempenho para cor e DQO foi obtido com eficiência média de remoção igual a 96% e 71%, respectivamente, para o sistema, com TDH de 12 horas no UASB e 9 horas no BAS. O acetato foi o principal AGV formado nos reatores. A partir dele, a sulfetogênese e a metanogênese devem ter sido as rotas metabólicas utilizadas no reator UASB.

Ferraz Jr. et al. (2011) avaliaram o desempenho do tratamento biológico na biodegradabilidade do efluente têxtil, formado por um reator também pelos reatores UASB seguido do BAS. O melhor desempenho para cor e DQO foi alcançado com remoção média de 86% e 77%, respectivamente, para o sistema, com TDH de 24 horas.

Isik e Sponza (2008) mostraram que o tratamento sequencial anaeróbio (reator tipo UASB), seguido de aeróbio (reator CSTR) pode ser aplicado para a biodegradação completa e descoloração de diversos corantes azo mistos, como, Reactive Black 5, Direct Red 28, Direct Black 38, Direct Brown 2 e Direct Yellow 12.

Kadpan e Alparslan (2005) estudaram o tratamento de efluente real em reator anaeróbio empacotado, seguido de lodos ativados, com TDH de 48h, onde para o efluente têxtil, acrescido de glicose e nutrientes, se atingiu remoção de DQO e cor de 90 e 85%, respectivamente. Sem adição de nutrientes a remoção de cor decresceu para 60%.

Tunussi e Além Sobrinho (2003) objetivaram a remoção de cor e nitrogênio de uma tinturaria têxtil, com grande utilização de corantes azo, em reator UASB seguido de lodo ativado por aeração prolongada. Para um despejo com cor de 1.100 a 1.700 mg Pt-Co/L, N-NTK = 30 a 40 mg N/L, DQO de 800 a 1.000 mg O₂/L e DBO de 200 a 300 mg O₂/L, com 10 horas de detenção no reator UASB e idade do lodo de 25 dias no sistema de lodo ativado, o efluente final apresentou cor de 15 a 30 mg Pt/L, N-amoniacoal ~ 1,0 mg-N/L, DQO de 60 a 120 mg O₂/L e DBO filtrada < 7. Cerca de 82% da cor foi removida no reator UASB. Para o

sistema de lodo ativado da indústria, o efluente final apresentou cor de 500 a 800 mg Pt-Co/L e DQO de 140 a 260 mg O₂/L.

Diversos sistemas têm sido eficientes no processo de descoloração dos corantes azo associado à biodegradação das aminas aromáticas (JONSTRUP et al., 2011; KARATAS; DURSUN; ARGUN, 2011; ALBUQUERQUE et al., 2005; ISIK; SPONZA, 2004). No entanto, a fase anaeróbia ainda é a etapa limitante no processo de degradação destes corantes, devido às restrições referentes à transferência de elétrons (por exemplo, a competição pelos elétrons disponíveis com outros possíveis aceptores de elétrons) e a toxicidade a qual o lodo anaeróbio é submetido, o que leva, geralmente, a necessidade de longos tempos de detenção hidráulica (TRINDADE et al., 2013).

Os sistemas de tratamento anaeróbio seguido de aeróbio apresenta-se como uma boa alternativa tecnológica para remoção de cor, matéria orgânica, sulfato, nitrogênio, entre outros compostos, quando comparados aos sistemas de tratamento físico-químicos.

3.6.2 Sistemas de tratamento anaeróbio-anóxico

A nitrificação e a desnitrificação são os principais processos envolvidos na remoção biológica de nitrogênio. A desnitrificação corresponde ao processo de transformação do nitrato em nitrogênio gasoso com formação de vários intermediários, com decrescente grau de oxidação. Os agentes desse processo são bactérias facultativas heterotróficas, que atuam em meios praticamente desprovidos de oxigênio dissolvido, em condições anóxicas (SANTÖANNA JR., 2010).

No contexto do tratamento de efluentes a desnitrificação convencional é conduzida predominantemente por bactérias heterotróficas, anaeróbias facultativas, que utilizam o nitrato e também o nitrito, ao invés do oxigênio, comoceptor final de elétrons, em ambientes anóxicos (SANTÖANNA JR., 2010). Tal processo assume grande importância no tratamento de águas residuárias, removendo o nitrogênio principalmente da forma de nitrato, contribuindo para mitigar os problemas de eutrofização nos corpos d'água receptores.

A maioria das bactérias desnitrificantes é capaz de utilizar o nitrito (NO₂⁻) substituindo o nitrato (NO₃⁻) comoceptor final de elétrons, além de usar também compostos orgânicos diferentes como doadores de elétrons ou fonte de energia (WIESMAN, 1994). Metcalf e Eddy (2003) apresentam como bactérias desnitrificantes os seguintes gêneros: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*. Mateju et al. (1992) citam, além dessas:

Azospirillum, *Beggiatoa*, *Chromobacterium*, *Clostridium*, *Dessulfovibrio*, *Erythrobacter*, *Galionella*, *Helobacterium*, *Halomonas*, *Hypomicrobium*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Thiobacillus*, *Thiosphaera*, *Vibrio* e *Xanthomonas*.

Segundo Mateju et al. (1992), bactérias do gênero *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Thiosphaera* e outros podem efetuar desnitrificação autotrófica com uso de CO₂ ou bicarbonato, compostos de hidrogênio e de enxofre, como também ferro como fonte de energia.

Alguns fatores ambientais afetam a taxa de desnitrificação, como: temperatura, pH e concentração de OD. A desnitrificação ocorre em temperaturas na faixa de 10°C a 30°C. O pH ótimo está na faixa de 6,5 a 8,0 (METCALF; EDDY, 2003). A velocidade de desnitrificação é reduzida em valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 9,0 (SURAMPALLI et al., 1997), principalmente devido ao aumento da produção de óxidos nítricos que são inibidores do processo. Em valores de pH abaixo de 7, pode haver aumento da produção de N₂O como produto final da desnitrificação (HENZE et al., 1997). A presença de oxigênio inibe o processo de desnitrificação em concentrações superiores a 1 mg O₂/L (SURAMPALLI et al., 1997).

A concentração de oxigênio, considerada de maior efeito, é a que está dentro dos flocos ou biofilmes e não a que é medida na fase líquida (HENZE et al., 1997). Quando a fonte de energia é orgânica, a água residuária a ser desnitrificada deve conter carbono orgânico suficiente para promover a conversão de nitrato (NO₃⁻) a N₂ gasoso pela bactéria. O requerimento de carbono pode ser provido por meio de fonte interna (recirculação de parte da água residuária, material celular) ou externa (aminoácidos, etanol, acetato, succinato, acetona, glicose, óleo de oliva e benzoato) (METCALF; EDDY, 2003; HENZE et al., 1997).

A desnitrificação pode ser conduzida em diferentes tipos de reatores e tem sido conduzida com êxito com efluentes ricos em nitrato. Glass e Silvestein (1998) utilizaram um reator batelada sequencial (RBS) alimentado com efluente que continha 8.200 mg N-NO₃⁻/L. Para atingir uma taxa de desnitrificação de 0,46 g N/g SSV.d, o lodo foi gradualmente aclimatizado. Foi observado que a operação com alimentação menos concentrada de nitrato (2.700 mg N-NO₃⁻/L) levou a uma taxa de 2,6 vezes maior.

A descoloração de diversos tipos de pigmentos por microorganismos aeróbios e anaeróbios facultativos sob condições anóxicas tem sido relatada (KAPDAN; ALPARSLAN, 2005; CHEN et al., 2005). Embora muitos destes organismos sejam capazes de crescer sob condições aeróbias, a descoloração é alcançada apenas sob condições anóxicas (SARAYU; SANDHYA, 2012). Consórcios de bactérias, tais como, *P. luteola*, *A. hydrophila*, *Bacillus*

subtilis, *Pseudomonas sp.*, e *Proteus mirabilis* são capazes de descolorir corantes azo sob condições anóxicas (SANDHYA et al., 2005).

Assim como no sistema anaeróbio-aeróbio, o sistema de tratamento anaeróbio-anóxico pode ser aplicado para o tratamento de efluente têxtil na remoção de diversos compostos, como cor, matéria orgânica, sulfato, nitrogênio, entre outros. Na remoção de cor, no primeiro estágio ocorrerá a descoloração do corante azo, com a formação das aminas aromáticas como produtos intermediários, com maior toxicidade. O segundo estágio se refere à degradação das aminas aromáticas, utilizando o nitrato comoceptor final de elétrons.

3.7 Considerações

A revisão da literatura buscou apresentar conceitos e tecnologias já desenvolvidas para o tratamento biológico de efluente têxtil, tendo como tema central a remoção de cor, matéria orgânica e sulfato. Atualmente, há necessidade de produzir efluentes industriais mais limpos, visando à preservação do meio ambiente, através do emprego de tecnologias mais eficientes, de fácil operação e de baixo custo. Os reatores horizontais de leito fixo são caracterizados por possuírem alta concentração de biomassa, alto tempo de retenção celular, baixo consumo de energia e baixa formação de lodo. As pesquisas a cerca de efluentes industriais demonstram o sucesso das tecnologias biológicas para a descoloração, remoção de matéria orgânica e sulfato.

A escolha dos sistemas anaeróbio-aeróbio e anaeróbio-anóxico para o tratamento de efluentes têxteis se deu devido à degradação e mineralização dos corantes azo, já que 80% dos corantes utilizados nas lavanderias do agreste de Pernambuco são do tipo azo. Sob condições anaeróbias se esperava ocorrer degradação redutiva dos corantes azo com a formação de intermediários, as aminas aromáticas. Sob condições aeróbia e anóxica, a degradação das aminas aromáticas seria alcançada resultando em água, gás carbônico e compostos nitrogenados.

Outro fator importante para a escolha do tratamento foram as altas concentrações de sulfato encontradas nos efluentes das lavanderias da região, visto que tais concentrações interferem na descoloração dos corantes azo, seja pela relação DQO/Sulfato desfavorável ou pela competição entre o corante e o sulfato como aceptores finais de elétrons.

Assim se concebeu a presente pesquisa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do Núcleo de Tecnologia do Campus de Caruaru da UFPE.

O efluente têxtil utilizado no experimento foi coletado na lavanderia Nova Geração, localizada em Caruaru-PE. A lavanderia caracteriza-se por fazer o reuso da água, passando por um processo de tratamento físico-químico; o consumo mensal de água varia de 1.800 a 2.000 m³ e a produção média é de 60.000 peças de jeans por mês, aumentando esse número nas datas de festividade da cidade.

A pesquisa foi dividida em três fases, direcionando desta forma os experimentos:

- 1) Caracterização do efluente da lavanderia, feita de forma contínua. Têm como objetivos conhecer o efluente a ser tratado, apontar as diferenças nos efluentes resultantes do processo de lavagem, identificar os principais compostos formados nos processos de tingimento e lavagem de peças de jeans;
- 2) Determinar o material a ser usado como meio de suporte para o biofilme, de acordo com os resultados obtidos na eficiência de tratamento quanto à remoção de matéria orgânica, de cor e turbidez;
- 3) Aplicação efetiva do tratamento biológico, onde foi avaliada a formação das aminas aromáticas como produtos intermediários da degradação dos corantes azo em reator anaeróbio, e mineralização das mesmas em reatores aeróbio e anóxico.

4.1 Caracterização do efluente têxtil

A caracterização do efluente da lavanderia foi realizada por meio da coleta de amostras sucessivas de forma contínua, durante todo período operacional, como forma de garantir maior representatividade. O período de caracterização correspondeu ao período de baixa, média e alta demanda de produção, permitindo avaliar a variabilidade do efluente da lavanderia em estudo.

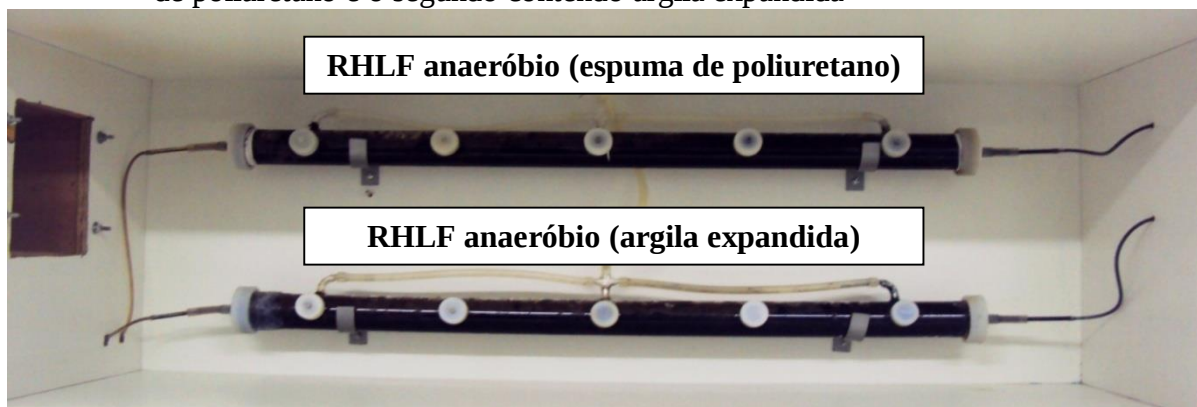
Os parâmetros analisados foram os seguintes: temperatura, pH, cor (verdadeira e aparente), turbidez, sólidos totais dissolvidos (STD), sólido suspensos totais (SST), condutividade, salinidade, alcalinidade total e parcial, ácidos graxos voláteis (AGV), sulfato, sulfeto, DQO (bruta e filtrada), nitrogênio total e amoniacal e fósforo. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com os métodos propostos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).

4.2 Reatores e procedimento experimental

Os reatores, com volume útil reacional de 550 mL, foram confeccionados com tubos de acrílico de 5 centímetros de diâmetro e 1 metro de comprimento, com 5 coletores de 4 centímetros de diâmetro, com fluxo descendente. As mangueiras utilizadas em conexões eram flexíveis e compostas de silicone, material escolhido por ser inerte e impermeável a gases. Após inoculação, os reatores foram mantidos em ambiente escuro, em sala com temperatura próxima a 30°C.

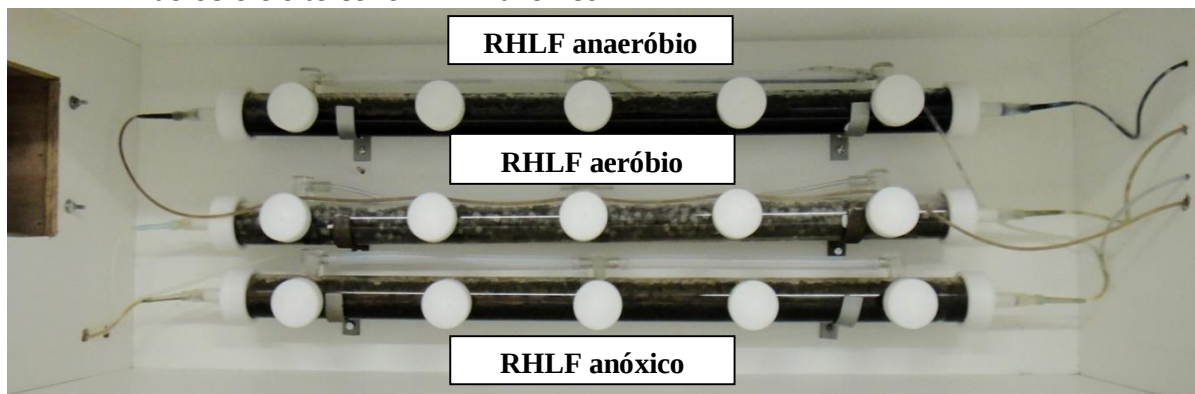
Os reatores da segunda atividade foram operados durante 73 dias com TDH de 24 horas. O primeiro preenchido com cubos de espuma de poliuretano e um segundo preenchido com argila expandida (Figura 5). Os reatores da terceira atividade foram preenchidos com espuma de poliuretano e operados por 111 dias, com TDH de 12 horas no reator anaeróbico (RHLF-A), cujo efluente foi conduzido a dois pós-tratamentos: um aeróbico (RHLF-B), com TDH de 24 horas, e um anóxico (RHLF-C), com TDH de 12 horas. No afluente a RHLF-C foi introduzida uma solução de nitrato de sódio com concentração de 20 mg de NO_3^-/L , a fim de atuar comoceptor final de elétrons para promover a degradação das aminas aromáticas (Figura 6).

Figura 5 ã Reatores RHLF anaeróbios utilizados na segunda fase referente à escolha do meio de suporte para o biofilme utilizado no tratamento. O primeiro contendo espuma de poliuretano e o segundo contendo argila expandida



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 6 ã Reatores RHLF utilizados na terceira fase, referente ao tratamento biológico. O primeiro RHLF é anaeróbio seguido de dois pós-tratamentos, o segundo RHLF aeróbio e o terceiro RHLF anóxico



Fonte: Elaborada pelo autor

Na lavanderia em estudo os efluentes gerados em todas as etapas de beneficiamento de jeans são encaminhados para um sistema de gradeamento e posteriormente para um tanque de equalização. O efluente não foi coletado no tanque de equalização devido ao uso de hidróxido de sódio e cal hidratado para ajustes do pH e tratamento para o reuso da água, tendo sido o efluente coletado diretamente do sistema de gradeamento (Figura 7).

Figura 7 ã Efluente coletado diretamente do sistema de gradeamento da lavanderia em estudo (a) e (b)

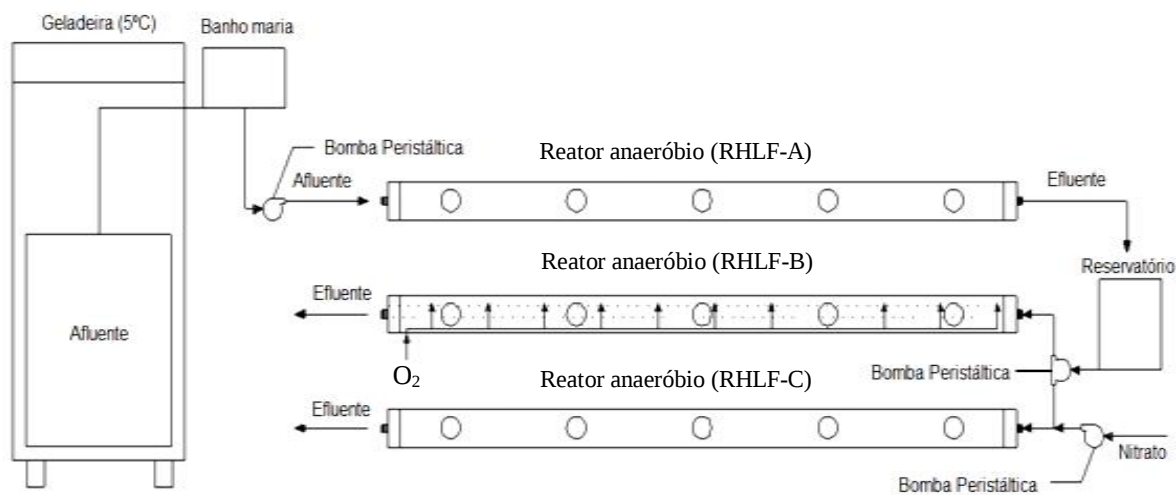


Fonte: Elaboradas pelo autor

Após ser coletado, o efluente foi armazenado na geladeira a uma temperatura de 5°C, com agitação constante. A partir daí, foi conduzido ao óbanho mariaô, para atingir uma temperatura média de 25°C antes de entrarem nos reatores. Em seguida, por bombeamento, o efluente têxtil foi encaminhado aos sistemas de tratamento anaeróbio(RHLF-

A)/aeróbio(RHLF-B) e anaeróbio(RHLF-A)/anóxico(RHLF-C). Os reatores foram mantidos câmara climatizada a temperatura de 30°C (Figura 8).

Figura 8 ã Esquema ilustrativo dos sistemas de tratamento anaeróbio(RHLF-A)/aeróbio(RHLF-B) e anaeróbio(RHLF-A)/anóxico(RHLF-C)



Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Inoculação dos reatores

Os reatores anaeróbios da segunda fase e os reatores anaeróbio e anóxico da terceira fase foram inoculados com lodo anaeróbio floculento, proveniente de um reator-piloto tipo UASB, com volume útil de 250L, alimentado por efluente gerado por uma lavanderia de jeans situada no município de Caruaru, Pernambuco (AMARAL et al., 2011). Trindade et al. 2013, utilizaram o mesmo lodo e com a análise de sólidos, o lodo apresentou 0,108 g SSV g⁻¹ de peso úmido.

Este lodo de inóculo foi escolhido por estar adaptado à presença de corantes têxteis, visto que foi oriundo de reator alimentado por efluente têxtil. Os micro-organismos existentes no lodo eram provenientes de ambiente contendo sulfato e sulfeto, tendo em vista as condições anaeróbias associadas às elevadas concentrações de sulfato encontradas no efluente da lavanderia (>300 mg L⁻¹). Logo, os micro-organismos já estariam adaptados à presença deste composto tóxico.

4.4 Análises físico-químicas

Os reatores foram monitorados por meio da análise dos parâmetros apresentados no Quadro 1, com suas respectivas frequências de análises. Destaca-se, no entanto, que os parâmetros, fósforo, nitrogênio total e amoniacal e nitrato foram monitorados com a citada frequência somente na terceira fase.

Quadro 1 Parâmetros analisados e frequências de monitoramento

Parâmetros	Frequências de monitoramento					Método analítico
	Diária	3x semana	2x semana	1x semana	2x por mês	
Vazão	x					-
pH	x					Potenciométrico ^[1]
Potencial Redox		x				Potenciométrico ^[1]
Temperatura	x					-
Condutividade	x					Condutivimétrico ^[1]
Salinidade	x					Condutivimétrico ^[1]
Turbidez		x				Turbidimétrico ^[1]
Cor verdadeira e aparente		x				Colorimétrico 2122 C ^[1]
DQO bruta e filtrada		x				Colorimétrico 5220 D. ^[1]
Alcalinidade total e parcial			x			Titulométrico ^[2]
AGV			x			Titulométrico ^[2]
Nitrogênio total					x	Titulométrico 4500 ^[1]
Nitrogênio amoniacal					x	Titulométrico 4500 C. ^[1]
Nitrato					x	Merck Nitrate test.
Sulfato				x		Gravimétrico 4500 E.
Sulfeto				x		Titulométrico ^[1]
Fósforo				x		Colorimétrico ^[1]
Série de Sólidos					x	Gravimétrico 2540 B.; D.; E. ^[1]

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

[2] Dillalo e Albertson, 1961.

4.5 Avaliação das aminas aromáticas

A varredura dos efluentes foi realizada com as amostras do afluente e efluente dos reatores anaeróbio, aeróbio e anóxico, filtradas em membrana de 0,45 μ m, com o intuito de avaliar qualitativamente a rota metabólica de degradação dos corantes. De acordo com

Pinheiro, Touraud e Thomas (2004), as aminas aromáticas apresentam absorção de luz na faixa de 288 a 300 nm, faixa que pode ser considerada, de acordo com os autores, livre de interferentes comumente presentes em águas residuárias têxteis e de subprodutos da degradação anaeróbia da matéria orgânica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente da lavanderia em estudo

A caracterização do efluente da lavanderia em estudo se refere à primeira fase, que tem como finalidade conhecer o efluente a ser tratado e identificar os principais compostos formados nos processos de tingimento e lavagem de peças de jeans. Os efluentes têxteis são caracterizados por flutuações extremas em diversos parâmetros, tais como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, cor e salinidade (AMARAL et al., 2011). A composição das águas residuárias dependerá dos diferentes compostos orgânicos de base, produtos químicos e corantes utilizados na indústria nas etapas de beneficiamento (TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001; DOS SANTOS et al., 2006). A Tabela 2 apresenta os parâmetros de análises e os valores médios, máximos e mínimos encontrados no período de março a novembro de 2012, em um período de 184 dias.

Tabela 2 Características físico-químicas do efluente da lavanderia em estudo, no período de março a novembro de 2012

Parâmetro	Valores			
	máximo	médio e desvio padrão	mínimo	permitidos
pH	8,85	-	6,71	5,0 a 9,0 ^{[1][2]}
Salinidade (%)	5,9	-	0,6	Ô0,5 ^[1]
Condutividade (mS/cm)	11	-	1,54	-
Temperatura (°C)	28	-	25	< 40 ^{[1][2]}
Turbidez (NTU)	824	141,83 ± 92,3	15,2	Ô100 ^[1]
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	1.415	307,17 ± 252,27	50	Ô75 ^[1] e ausente ^[2]
Cor Aparente (mg Pt-Co/L)	8.830	2.288,55 ± 1.931,36	99,1	-
DQO Bruta (mg O ₂ /L)	1.699,36	675,67 ± 266,59	313,03	-
DQO Filtrada (mg O ₂ /L)	840,1	351,74 ± 174,82	91,33	Remoção de 80% ^[2]
Sulfato (mg SO ₄ ⁻² /L)	909,22	518,69 ± 215,98	123,48	-
Sulfeto (mg S ⁻² /L)	0	0	0	-
Fósforo Total (mg P-PO ₄ ⁻³ /L)	12,73	7,9 ± 3,5	4,49	0,030 a 0,050 ^[1] e 1,0 ^[2]
NTK (mg N/L)	32,01	29,78 ± 2,42	27,20	1,27 a 2,18 ^[1] e 10,0 ^[2]
N-Amoniacal (mg N-NH ₄ /L)	18,9	14,74 ± 5,39	8,65	-
Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)	524	321,98 ± 137,44	33,4	-
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	655	398,47 ± 146,9	103	-
AGV (mg HAc/L)	174	62,9 ± 36,91	24	-
STD (mg/L)	8,0	4,18 ± 1,83	2,2	Ausentes
SST (mg/L)	4,0	2,76 ± 0,63	2,12	Ausentes

Nota: [1] Valores permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 e 430/11 para corpos hídricos para lançamento de efluentes líquidos de água doce, classe II.

[2] Valores permitidos pela legislação estadual (NT-202. R-10 ã CPRH) para lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos de água doce, classe II.

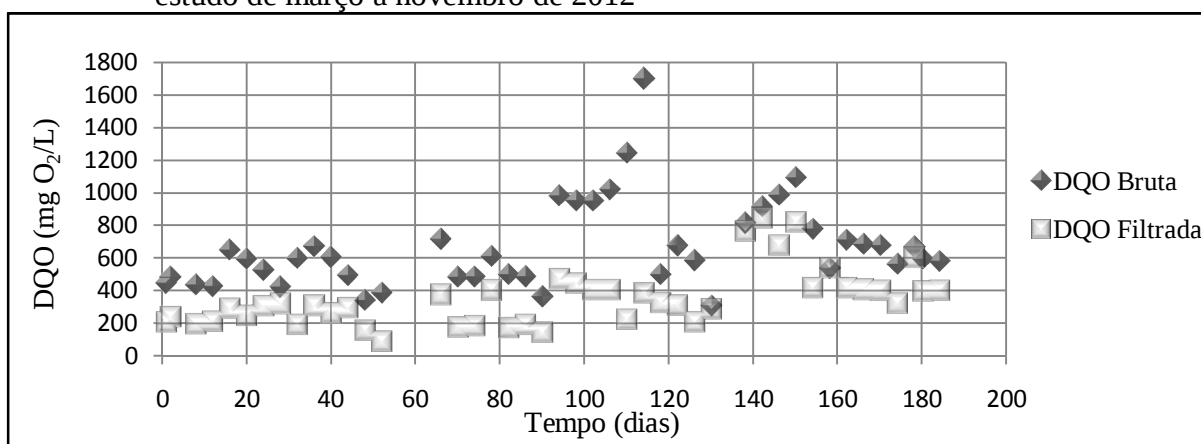
Os valores de pH variaram de 6,71 a 8,85, indicando variação na quantidade de íons de hidrogênio. Os efluentes líquidos para serem lançados devem atender também a legislação estadual, apresentando pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C e cor visivelmente ausente (NT-202. R-10 ã CPRH, CONAMA 357/05 e 430/11). Os valores para temperatura variaram de 25 a 28°C, atendendo ao padrão de lançamento. Os valores de salinidade do efluente resultantes do beneficiamento de jeans variaram de 0,6 a 5,9 % de sais, sendo considerada água salobra e salina, de acordo com a Resolução CONAMA 357/05 e 430/11.

Os parâmetros de cor e turbidez estão relacionados diretamente à presença de corantes não fixados a fibra de jeans nos processos de beneficiamento das peças e materiais em suspensão. As oscilações de cor e turbidez são decorrentes da utilização de diferentes concentrações de corantes feitas pela indústria. Sendo assim, os valores de cor verdadeira foram de 50 a 1.415 mg Pt-Co/L e de cor aparente 99,1 a 8.830 mg Pt-Co/L. Para turbidez os

valores encontrados foram de 15,2 a 824 NTU. Tais valores evidenciam a variação de concentração de corantes no processo de beneficiamento em que as peças são submetidas.

Estudos realizados nas lavanderias do APL do agreste de Pernambuco indicaram valores médios de DQO de 1.143 mg O₂/L (AMARAL et al., 2011), 763 mg O₂/L (FERRAZ JR. et al., 2011), 481,89 mg O₂/L (CHAGAS, 2009), e 1.135 mg O₂/L (SANTOS, 2006). No presente estudo os valores de DQO filtrada oscilaram de 91,33 a 840,01 mg O₂/L, com média de 351,74 mg O₂/L, e para DQO bruta de 313,03 a 1.699,36 mg O₂/L, com média de 675,67 mg O₂/L. As oscilações nos valores da DQO do efluente têxtil são decorrentes da utilização das diferentes concentrações de corantes e amido nos processos de beneficiamento das peças de jeans (Figura 9).

Figura 9 Variação de concentração de DQO bruta e filtrada no efluente da lavanderia em estudo de março a novembro de 2012

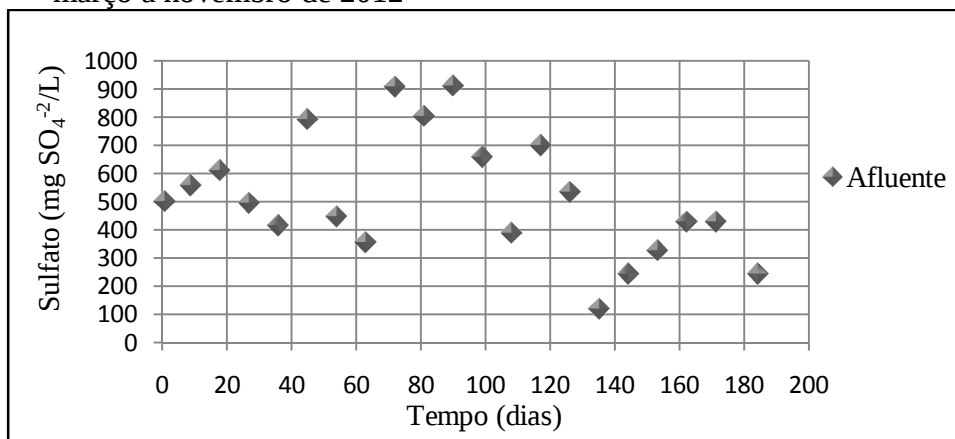


Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de sulfato foram elevados e variaram de 123,48 a 909,22 mg SO₄⁻² /L. Esse fato se dá devido à presença do sulfato em aditivos ou pode ser formado pela oxidação das espécies mais reduzidas de enxofre utilizados no processo de tingimento, como sulfureto, hidrossulfeto e ditionito (VAN DER ZEE et al., 2003). Já o sulfeto não foi detectado no efluente da lavanderia em estudo, visto que não houve redução do sulfato a sulfeto devido à renovação constante do efluente no tanque de equalização e gradeamento.

A Figura 10 apresenta a variação de sulfato do efluente da lavanderia em estudo em um período de 184 dias.

Figura 10 Variação de concentração de Sulfato no efluente da lavanderia em estudo de março a novembro de 2012



Fonte: Elaborada pelo autor

Em virtude do uso de produtos químicos como detergentes e sabões, a análise de fósforo apresentou valores que variaram de 4,49 a 12,73 mg P-PO₄⁻³/L, de nitrogênio total de 27,2 a 32,01 mg N/L, e de nitrogênio amoniacal de 8,65 a 18,9 mg N-NH₄/L. Dessa forma, observou-se que houve excesso nutricional, apresentando relação DQO:N:P igual a 44,43:3,76:1, cuja relação recomendada para o sucesso do tratamento biológico é de 500:5:1 (METCALF; EDDY, 2003). Nitrogênio e fósforo devem ser removidos dos efluentes de modo a evitar o lançamento excessivo nos corpos d'água da região. O excesso de nutrientes promove a eutrofização de lagoas, lagos, baías, rios, com alteração das propriedades da água, diminuição da lâmina líquida devido ao acúmulo de lodo no leito desses corpos d'água (FRICK, 2011).

Para alcalinidade parcial, os valores variaram de 33,4 a 524 mg CaCO₃/L, e a total de 103 a 655 mg CaCO₃/L, sendo a primeira a capacidade de neutralização na presença de ânions de ácidos fracos e a segunda, devido à alcalinidade intermediária, a capacidade de neutralização na presença de ânions de ácidos orgânicos.

Os valores encontrados para ácidos graxos voláteis variaram de 24 a 174 mg de HAc/L, indicando a presença de ácidos, mesmo antes deste atingir o tanque de equalização. Os ácidos utilizados no processo de beneficiamento das peças são os ácidos acético e oxálico. Provavelmente, o efluente têxtil permanece no sistema de gradeamento da empresa tempo suficiente para a degradação anaeróbia, com consequente produção de ácidos. Outro fato relevante é a provável utilização de corantes ácidos no processo de tingimento das peças. De acordo com Fewson (1988), aproximadamente 80% dos corantes ácidos e reativos são do tipo azo e geralmente solúveis em água.

5.2 Escolha do meio de suporte

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes à segunda fase com o período de 74 dias de operação (março a junho de 2012), com TDH de 24 horas para ambos os reatores anaeróbios.

Tabela 3 ã Valores obtidos na segunda fase referentes à escolha do meio de suporte para o biofilme dos sistemas, aplicado a lavanderia em estudo

Parâmetro	Afluente	RHLF-1	RHLF -2
pH	7,12 ã 8,36	7,7 ã 8,83	7,6 ã 8,56
Salinidade (%)	3,0 ã 3,2	2,9 ã 3,2	2,9 ã 3,2
Condutividade (mS/cm)	3,4 ã 3,6	3,0 ã 3,2	3,2 ã 3,3
Temperatura (°C)	25,5	24	23
Turbidez (NTU)	117,77 ± 26,57	12,56 ± 25,8	14,72 ± 16,12
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	400,81 ± 285,64	198,67 ± 57,52	222,67 ± 43,31
Cor Aparente (mg Pt-Co/L)	2.824,14 ± 1.266,54	280,95 ± 217,04	323,65 ± 96,38
DQO Bruta (mg O ₂ /L)	582,47 ± 190,24	155,51 ± 64,43	172,8 ± 53,96
DQO Filtrada (mg O ₂ /L)	269,07 ± 102,68	122,34 ± 56,06	134,72 ± 52,6
Sulfato (mg SO ₄ ⁻² /L)	522,97 ± 134,03	476,2 ± 135,5	534,64 ± 137,58
Sulfeto (mg S ⁻² /L)	0	3,35 ± 2,28	4,05 ± 3,06
Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)	398,05 ± 63,29	316,15 ± 104,83	330,55 ± 71,21
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	462,9 ± 66,65	357,7 ± 110,82	386,3 ± 76,2
AGV Titulométrico (mg HAc/L)	42,54 ± 26,83	33,36 ± 17,16	34,32 ± 15,79
STD (mg/L)	4,49 ± 1,99	3,66 ± 2,09	3,78 ± 2,28
SST (mg/L)	2,69 ± 0,7	2,04 ± 0,3	1,97 ± 0,34

Nota: Afluente = Valores médios do afluente.

RHLF-1 = Valores médios e desvio padrão do reator horizontal de leito fixo com espuma de poliuretano, operado sob condição anaeróbia.

RHLF-2 = Valores médios e desvio padrão do reator horizontal de leito fixo com argila expandida, operado sob condição anaeróbia.

Para a escolha do meio de suporte para o biofilme dos sistemas de tratamento foram levados em consideração quatro parâmetros analisados durante o período operacional do sistema: cor, turbidez, DQO e sulfato. De acordo com a Tabela 4, os principais parâmetros serão discutidos a seguir.

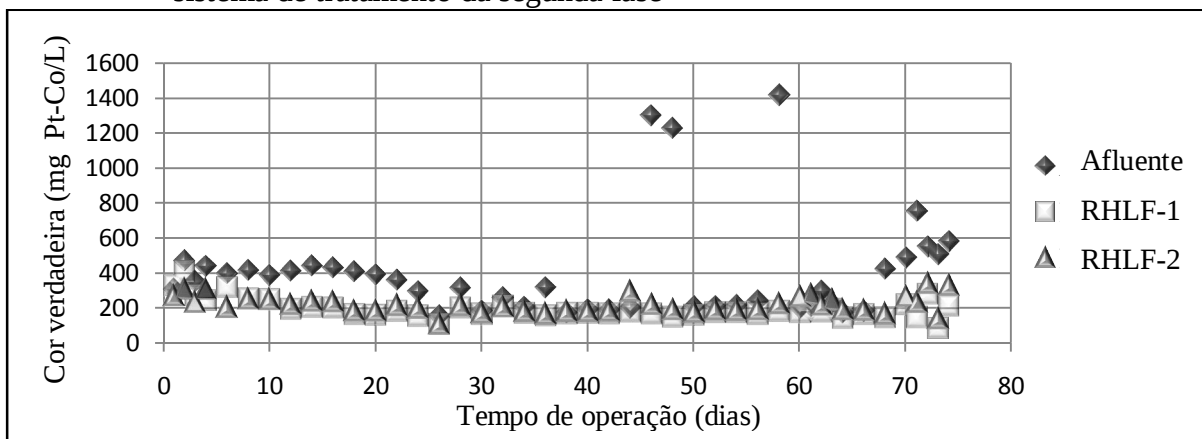
5.2.1 Remoção de cor e turbidez

De acordo com os resultados obtidos, os dois materiais suportes não diferem significativamente entre si, sendo observada apenas uma pequena porcentagem que sugere que a espuma foi melhor material suporte para o crescimento da biomassa no reator RHLF anaeróbio, tanto para cor verdadeira, quanto para cor aparente e turbidez.

Os resultados obtidos para cor verdadeira estão apresentados na Figura 11. A cor verdadeira média do afluente foi igual a 400,81 mg Pt-Co/L. Para os efluentes de RHLF-1 e

RHLF-2 os valores correspondentes foram iguais a 198,67 e 222,67 mg Pt-Co/L, respectivamente, correspondendo a respectivas eficiências médias de 50,43% e 44,44%.

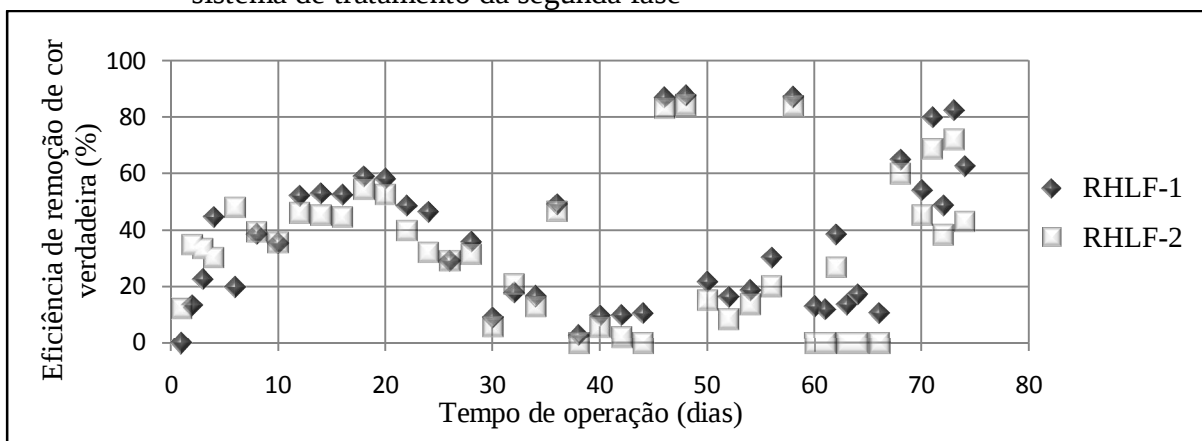
Figura 11 ã Variação da concentração de cor verdadeira ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase



Fonte: Elaborada pelo autor

Do 30º a 45º dia de operação dos reatores foi observada redução na eficiência de remoção de cor verdadeira do efluente têxtil, provavelmente, pela baixa concentração de corantes. A Figura 12 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção de cor verdadeira ao longo do período operacional do sistema.

Figura 12 ã Eficiência de remoção de cor verdadeira ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase



Fonte: Elaborada pelo autor

Para cor aparente o afluente apresentou média de 2.824,14 mg Pt-Co/L. Para os efluentes de RHLF-1 e RHLF-2 os valores correspondentes foram de 280,95 e 323,65 mg Pt-

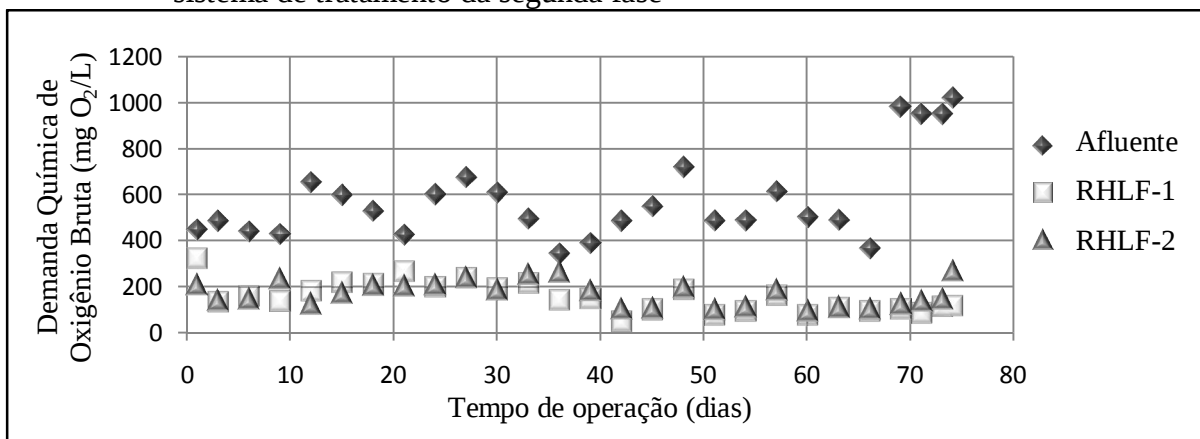
Co/L, respectivamente. Os valores de eficiência média foram maiores para cor aparente, apresentando 90,05% em RHLF-1 e 88,54% em RHLF-2.

Valores elevados de cor aparente e turbidez estão relacionados à presença de corantes não fixados a fibra do jeans e materiais em suspensão no efluente da lavanderia em estudo. O valor médio da turbidez para o efluente da lavanderia foi de 117,77 NTU. Para os efluentes de RHLF-1 e RHLF-2 os valores correspondentes foram de 12,56 e 14,72 NTU, respectivamente, com correspondentes eficiências médias de 89,34% e 87,50%.

5.2.2 Remoção de DQO

Os resultados obtidos para DQO bruta estão apresentados na Figura 13. A DQO bruta média do afluente foi igual a 582,47 mg O₂/L. Para os efluentes de RHLF-1 e RHLF-2 foram obtidos 155,51 e 172,80 mg O₂/L, com correspondentes eficiências médias de remoção de 73,3% e 70,33%, com máximas de 90,55% e 86,79%, respectivamente. Amaral et al. (2011) e Ferraz Jr. et al. (2011), operando reatores UASB com argila expandida para o tratamento de efluente têxtil, apresentaram valores médios de remoção de 43% e 69%, respectivamente.

Figura 13 Variação da concentração de DQO bruta ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase

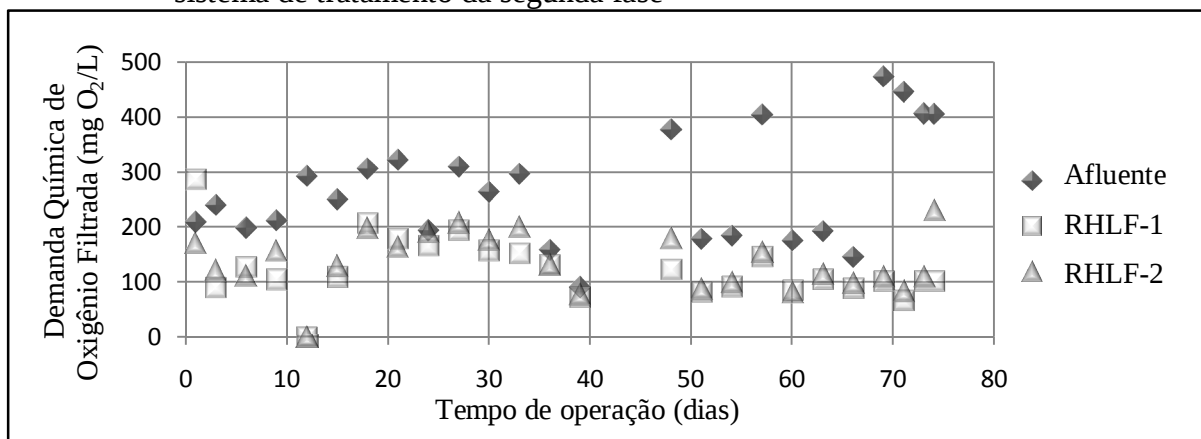


Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados obtidos para DQO filtrada estão descritos na Figura 14. O valor médio da DQO filtrada no afluente (269,07 mg O₂/L) é baixo quando comparado com outros autores, como Amaral et al. (2011) e Ferraz Jr. et al. (2011) com valores iguais a 587 mg O₂/L e 728 mg O₂/L, respectivamente. Por essa razão, as eficiências médias de remoção de DQO filtrada em RHLF-1 e RHLF-2 foram baixas (54,53% e 49,93%, respectivamente para RHLF-1 e RHLF-2). As eficiências máximas foram melhores (valores correspondentes para RHLF-1 e

RHLF-2, iguais a 85,04% e 81,28%), mas são valores pontuais. É comum se ter baixa eficiência de remoção quando se trata de efluentes muito diluídos, como é o caso do efluente da indústria em estudo. Esse efluente apresenta o agravante de ter seu efluente também composto por diversos produtos químicos, além de alto teor de sal e sulfato.

Figura 14 Variação de concentração de DQO filtrada ao longo do período operacional do sistema de tratamento da segunda fase



Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os resultados discutidos acima, o reator com espuma de poliuretano (RHLF-1) apresentou valores de eficiência de remoção dos parâmetros de DQO bruta e DQO filtrada acima dos valores do reator com argila expandida (RHLF-2), porém, houve diferença pouco significativa entre os dois materiais suportes.

Os principais componentes da DQO do efluente têxtil são os corantes e o amido, provenientes respectivamente das etapas de tingimento e desengomagem, ambas do processo de beneficiamento do jeans. O nível mínimo de eficiência de remoção de DQO exigido pela legislação ambiental para efluente têxtil, em Pernambuco deve ser de 80% (NT-202. R-10 ã CPRH). Esse nível foi atingido momentaneamente nessa etapa do trabalho e indica que o efluente produzido por ambos os reatores ainda demanda uma etapa de pós-tratamento para atingir o padrão de emissão estabelecido para DQO.

5.2.3 Degradação do sulfato

O efluente da lavanderia em estudo apresenta teores elevados de sulfato (valor médio no afluente igual a 522,97 mg SO₄²⁻/L). Espera-se que o sulfato seja convertido a sulfeto em condições anaeróbias. Apesar disso, não se observou resultados satisfatórios na remoção de sulfato em ambos os reatores anaeróbios. Tal ocorrido se deu, provavelmente, pelo fato de não

haver matéria orgânica suficiente para promover a remoção de sulfato, sendo necessária a suplementação por uma fonte externa de carbono.

A DQO filtrada média do afluente é de $269,07 \pm 102,68$ mg/L e a média de sulfato é de $522,97 \pm 134,03$ mg SO_4^{2-} /L, com relação DQO/ SO_4^{2-} de 0,51, sendo para alguns autores o valor 0,67 a razão teórica entre essas variáveis recomendada para o sucesso da sulfetogênese. Neste caso pode ocorrer uma relação sintrófica entre os micro-organismos acidogênicos, metanogênicos e sulfetogênicos (VOSSOUGH; SHAKERI; ALEMZADEH, 2003).

5.3 Monitoramento dos sistemas de tratamento da terceira fase

A Tabela 4 se refere ao tratamento biológico aplicado ao efluente da lavanderia em estudo. É composto por um reator anaeróbio (RHLF-A) como primeira etapa de tratamento, com TDH de 12 horas (1,603 kg DQO/L.dia) e dois pós-tratamentos, um reator aeróbio (RHLF-B) com TDH de 24 horas (0,243 kg DQO/L.dia), e um reator anóxico (RHLF-C) com TDH de 12 horas (0,3768 kg DQO/L.dia). Os três reatores foram preenchidos com espuma de poliuretano e operados durante 111 dias, no período de agosto a novembro de 2012.

Tabela 4 – Características dos efluentes observadas durante o período experimental da terceira fase, no afluente e efluente dos reatores anaeróbio (RHLF-A), aeróbio (RHLF-B) e anóxico (RHLF-C), de agosto a novembro de 2012

Parâmetro	Afluente	RHLF-A	RHLF-B	RHLF-C
pH	6,71 ã 8,84	7,06 ã 8,35	7,71 ã 8,62	6,78 ã 8,24
Salinidade (%)	0,6 ã 5,9	0,6 ã 6,4	0,6 ã 6,3	0 ã 4,1
Condutividade (mS/cm)	1,54 ã 2,44	1,58 ã 2,69	1,56 ã 3,41	1,5 ã 1,78
Temperatura (°C)	27	26	26	26
Turbidez (NTU)	171,90 ± 130,17	21,79 ± 30,48	3,18 ± 4,07	14,55 ± 24,05
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	181,34 ± 113,41	107,59 ± 75,47	92,25 ± 57,47	60,91 ± 53,02
Cor Aparente (mg Pt-Co/L)	1716 ± 2626,45	169,48 ± 164,44	108,77 ± 88,12	416,16 ± 920,76
DQO Bruta (mg O ₂ /L)	801,5 ± 334,68	234,32 ± 130,41	188,14 ± 111,24	130,1 ± 32,78
DQO Filtrada (mg O ₂ /L)	462,99 ± 197,53	219,02 ± 140,5	186,86 ± 114,78	132,77 ± 51,55
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	496,83 ± 259,32	413,66 ± 290,23	50,86 ± 326,36	318,48 ± 254,24
Sulfeto (mg S ²⁻ /L)	0	74,77 ± 112,2	42,15 ± 104,57	176,21 ± 134,33
Fósforo (mg P-PO ₄ ⁻³ /L)	7,9 ± 3,5	5,7 ± 1,96	4,08 ± 1,94	1,15 ± 0,67
NTK (mg N/L)	29,78 ± 2,42	28,34 ± 3	27,49 ± 3,09	27,96 ± 3,57
N-Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	14,74 ± 5,39	16,81 ± 5,01	5,68 ± 1,37	5,36 ± 0,63
N-Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	1,74 ± 0,98	2,24 ± 0,43	3,0 ± 1,41	2,37 ± 1,78
Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)	237,46 ± 149,2	215,81 ± 102,18	188,68 ± 68,15	91,19 ± 62,67
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	326,88 ± 178,03	268,5 ± 113,86	236,01 ± 76,56	118,24 ± 81,28
AGV (mg HAc/L)	78,53 ± 41,46	42,28 ± 19,77	39,28 ± 16,53	31,73 ± 13,88
STD (mg/L)	3,92 ± 1,82	3,17 ± 1,63	2,73 ± 1,74	1,97 ± 0,81
SST (mg/L)	2,82 ± 0,63	2,5 ± 0,24	2,53 ± 0,39	2,53 ± 0,47

Nota: Afluente = Valores médios do afluente

RHLF-A = Valores médios e desvio padrão do RHLF anaeróbio

RHLF-B = Valores médios e desvio padrão do RHLF aeróbio

RHLF-C = Valores médios e desvio padrão do RHLF anóxico

A temperatura se manteve em 27°C no efluente da lavanderia durante quase toda fase experimental, nos reatores se manteve a 26°C. Em relação ao Potencial Redox, o efluente da lavanderia já apresentava efluente com potencial redox típico de ambiente que contém sulfato (-287,1 mV) (GERARDI, 2003). O efluente de RHLF-A também indicava presença de ambiente sulfatorredutor (-277,7 mV), indicando que o sulfato não foi reduzido no reator anaeróbio, conforme indicado pelos resultados de sulfato detectados no efluente de RHLF-A. Já no efluente de RHLF-B detectou valor médio igual +100,2 mV, indicando a ocorrência das condições oxidativas esperadas. Já no efluente de RHLF-C o potencial redox indicava a predominância de ambiente anóxico, pela presença de nitrato (-102,3 mV).

5.3.1 pH e alcalinidade

O pH do efluente da lavanderia piloto oscilou entre 6,71 e 8,84. O valor no efluente do reator RHLF-A esteve entre 7,06 a 8,35. De acordo com Khelifi et al. (2008) o aumento de pH do processo anaeróbio em comparação com o pH do afluente pode indicar ocorrência de biodegradação dos corantes e a presença de novos compostos como as aminas aromáticas que apresentam características alcalinas. Os valores RHLF-B e RHLF-C apresentaram oscilações de 7,71 a 8,62 e 6,78 a 8,24, respectivamente, com médias de $8,23 \pm 0,27$ e $7,49 \pm 0,34$, respectivamente. A Resolução CONAMA 357/05 e 430/11 preconiza valor de lançamento para pH entre 5 e 9. Dessa forma, os efluentes dos sistemas se encontram enquadrados no padrão de emissão quanto ao pH.

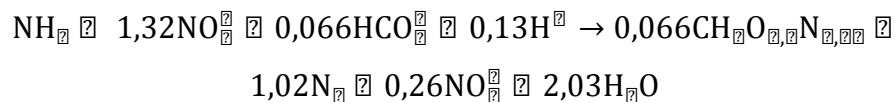
O valor da alcalinidade parcial do afluente variou de 33,40 a 460 mg CaCO_3/L (média igual a 237,46 mg CaCO_3/L), enquanto a alcalinidade total variou de 103 a 655 mg CaCO_3/L (media igual a 326,88 mg CaCO_3/L). Os valores de alcalinidade total no efluente de RHLF-A estiveram entre 65 a 400,4 CaCO_3/L . Não se observou produção de alcalinidade no reator RHLF-A (média de 215,81 mg CaCO_3/L no efluente de RHLF-A), que poderia ser proveniente do processo de amonificação, visto que quase não houve amonificação em RHLF-A. Igualmente não se observou importante consumo de alcalinidade em RHLF-A, provavelmente como consequência do não acúmulo de AGVs nesse reator.

Consumo de alcalinidade era esperado de ocorrer em RHLF-B (alcalinidade parcial no efluente igual a 188,68 mg CaCO_3/L), em virtude da ocorrência do processo de nitrificação (remoção de 62,14% de N-amoniacoal em RHLF-B). Para nitrificação de 11,13 mg/L de N-amoniacoal, se esperava um consumo de 61,83 mg de CaCO_3/L . No entanto, o processo ocorreu com consumo detectável de 26,5 mg de CaCO_3/L .

Por outro lado, no reator RHLF-C, se esperava obter produção de alcalinidade parcial. O processo de desnitrificação produz 1 mol de alcalinidade (50 mg CaCO_3) por mol de N desnitrificado. Considerando-se que no afluente de RHLF-C havia 36,81 mg N/L, sendo 16,81 mg N na forma de N-amoniacoal e 20 mg N na forma de N-nitrato. No efluente de RHLF-C havia 5,36 mg N-amoniacoal/L, o que indica conversão ou utilização de N-amoniacoal nesse reator. Ainda nesse efluente foi detectado o valor de 27,96 mg N-NTK/L. Isso indica que 8,85 mg N-nitrato foram provavelmente desnitrificados nesse reator. E, finalmente, que 11,45 mg N-amoniacoal foram nitrificados ou utilizados. A via de nitrificação é pouco provável de ter ocorrido, apesar do consumo de alcalinidade parcial observado nesse reator (92,19 mg CaCO_3/L), em virtude da não disponibilização de oxigênio molecular em RHLF-C.

De acordo com a Figura 15, 1 mol de N-amoniacoal (18g) produz 0,26 mol de N-nitrato (16,12 g). Considerando que 11,45 mg de N-amoniacoal foram nitrificados, seriam produzidos 10,25 mg de N-nitrato. Entretanto, só foram detectados 2,37 mg de N-nitrato no RHLF-C, o que faz compreender que houve desnitrificação de 7,88 mg de N-nitrato, resultado aproximado ao valor citado acima.

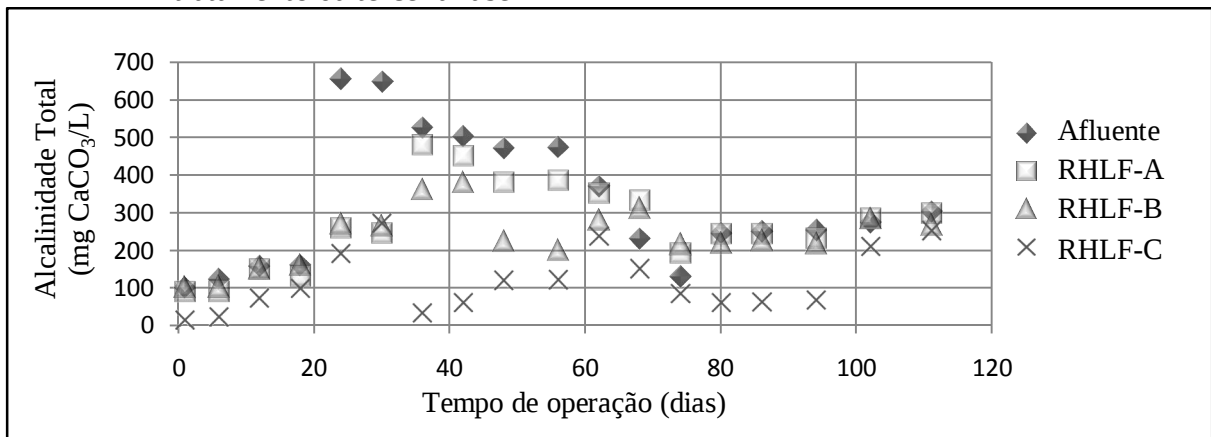
Figura 15 Equação global para o processo ANAMMOX



Fonte: Ahn (2006)

A Figura 16 apresenta a variação temporal da alcalinidade ao longo dos sistemas de tratamento.

Figura 16 Variação de alcalinidade total ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase



Fonte: Elaborada pelo autor

5.3.2 Remoção de DQO

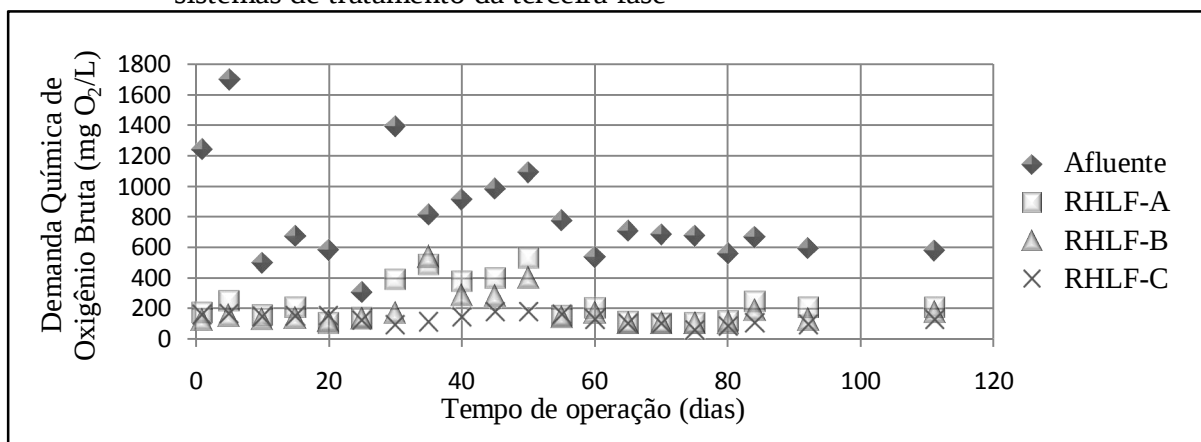
O valor médio de DQO no afluente bruto foi de $801,5 \pm 334,68$ mg O₂/L, com valores máximo e mínimo, respectivamente, iguais a 1.699,36 e 313,03 mg O₂/L. Esses resultados demonstram a variabilidade da qualidade do efluente. Três grandes picos no valor da DQO do afluente foram evidenciados. O primeiro no 3º dia de operação, com valor igual a 1.239,8 mg O₂/L, o segundo no 8º dia, com valor igual a 1.699,36 mg O₂/L, e o terceiro no 48º dia, com valor igual a 1.388,64 mg O₂/L. Isso pode ser consequência dos diferentes tipos de lavagens e quantidades de produtos químicos utilizados nos processos de beneficiamento do jeans, mas

também pode ser resultado do local de coleta de efluente na indústria. Os efluentes foram coletados no canal afluente a ETE e, dessa forma, se coletava o que estava afluindo à ETE naquele momento. Não se coletava uma mistura do efluente equalizado, visto que não foi possível coletar no tanque de equalização.

Em amostras brutas, as eficiências médias nos sistemas RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C foram, respectivamente, de 76,53% e 83,77%, alcançando 90,80% e 93,22% como correspondentes eficiências de remoção máximas. Os valores médios para os efluentes finais foram iguais a $188,14 \pm 111,24$ mg O₂/L e $130,1 \pm 32,78$ mg O₂/L, respectivamente para RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C. A eficiência média observada em RHLF-A foi de 70,76%, o que indica que a maior parte da matéria orgânica foi removida no reator anaeróbio.

A Figura 17 apresenta a variação de concentração de DQO bruta ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento.

Figura 17 Variação da concentração de DQO bruta ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase



Fonte: Elaborada pelo autor

Em amostras filtradas, a eficiência média de RHLF-A diminuiu para 52,69 %. Para os sistemas de tratamento RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C os valores médios de remoção obtidos foram de 59,64% e 71,32%, atingindo valores de 76,01% e 88,17%, como eficiências de remoção máximas, respectivamente. Os valores médios nos dois sistemas para DQO filtrada encontrados durante o período de operação foram iguais a $186,86 \pm 114,78$ mg O₂/L em RHLF-A/RHLF-B, e $132,77 \pm 51,55$ mg O₂/L em RHLF-A/RHLF-C.

Em trabalhos desenvolvidos por Ferraz Jr. et al. (2011) e Amaral et al. (2011), ambos usando uma combinação de processos anaeróbios/aeróbios para o tratamento de efluente têxtil no agreste de Pernambuco, as eficiências máximas verificadas para remoção de matéria

orgânica foram de 69% e 71%, respectivamente, o que mostra a compatibilidade entre aqueles e os presentes resultados.

Khelifi et al. (2008) utilizaram reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de efluente têxtil real com variação de TDH entre 120 e 24 horas obtendo valores de remoção de DQO de 70%, com valor de COV igual a $1,7 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$ e TDH de 24 horas. Sen e Demirer (2003) operaram reator anaeróbio de leito fluidizado e obtiveram remoção de DQO igual a 68% sob TDH de 24 horas e COV de $1 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$.

A baixa eficiência de remoção observada do 1º dia até o 34º dia de operação do RHLF-A/RHLF-C pode ser explicada devido à fase de adaptação da biomassa ao tratamento, visto que nesse período os reatores apresentavam excesso de lodo, e com isso ocorria desprendimento das partículas deste lodo no efluente. Já para o sistema RHLF-A/RHLF-B provavelmente obteve baixas eficiências de remoção do dia 1º ao 59º dia devido a não inoculação de lodo no reator aeróbio (RHLF-B).

5.3.3 *Produção de AGV*

Durante o período operacional dos dois sistemas houve redução nos teores de ácidos graxos voláteis nos efluentes de todos os reatores. Os valores médios do afluente e RHLF-A para AGV titulométrico foram de $78,53 \pm 41,46 \text{ mg HAc/L}$ e $42,28 \pm 19,77 \text{ mg HAc/L}$, respectivamente. Para os sistemas RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C os valores médios foram de $39,28 \pm 16,53 \text{ mg HAc/L}$ e $31,73 \pm 13,88 \text{ mg HAc/L}$, respectivamente.

Observa-se assim, que é maior a concentração de ácidos no reservatório de alimentação (afluente) devido a sua produção. Tanto em RHLF-A como reatores RHLF-B e RHLF-C houve consumo desses ácidos ao longo de todo o período operacional, isso indica que as populações microbianas, bem como o equilíbrio termodinâmico, estavam bem estabelecidas nos sistemas de tratamento.

Dessa forma, micro-organismos aeróbios e anóxicos consumidores de ácidos estavam presentes, ou foram se adaptando às características do efluente têxtil em estudo, no RHLF-B e no RHLF-C, conferindo aos efluentes finais de RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C valores de eficiências médias de remoção de 50% e 59,60%, respectivamente.

5.3.4 Degradação de sulfato

No primeiro momento não houve resultados significativos na redução da concentração de sulfato na unidade RHLF-A. Tais resultados são decorrentes do baixo teor de matéria orgânica biodegradável presente no efluente industrial (relação média de $DQO_{Bruta}/SO_4^{2-} = 1,87$ e $DQO_{Filtrada}/SO_4^{2-} = 1,22$), o que exerce grande influência para a redução de sulfato.

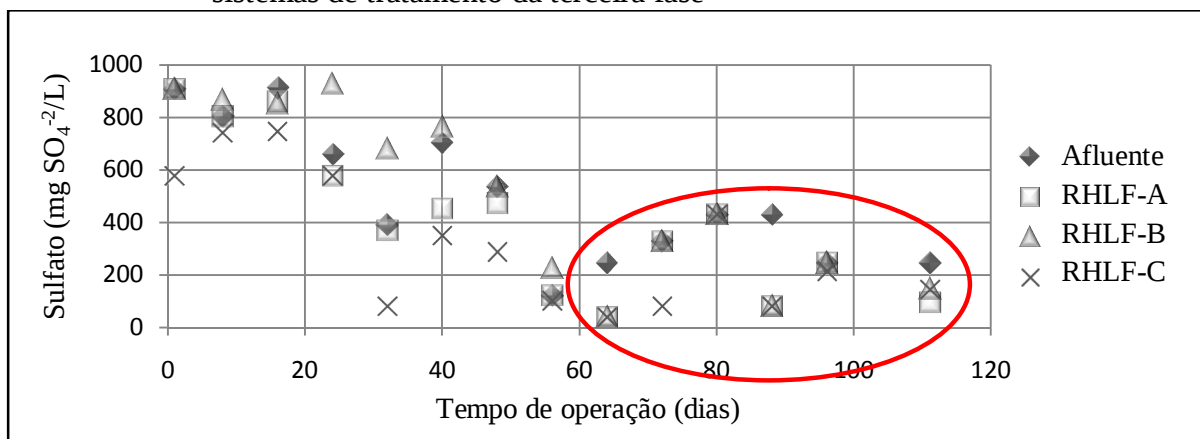
A fim de alcançar maior relação DQO/SO_4^{2-} , uma solução de amido foi adicionada ao efluente no 65º dia de operação. A relação média passou a permitir que a eficiência de remoção de sulfato de 76,21% fosse alcançada em RHLF-A (relação média de $DQO_{Bruta}/SO_4^{2-} = 2,32$ e $DQO_{Filtrada}/SO_4^{2-} = 1,56$). O teor médio de RHLF-A passou de 506,5 mg SO_4^{2-}/L , antes da suplementação, para 73,27 mg SO_4^{2-}/L , após a suplementação. As eficiências de remoção alcançadas pelos sistemas foram iguais a 70,6% e 70,96% para RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 Valores médios de eficiência de remoção de sulfato ao longo dos sistemas de tratamento da terceira fase

Suplementação	Eficiência de remoção (%)			Relação DQO/SO_4^{2-}	
	RHLF-A	RHLF-A/RHLF-B	RHLF-A/RHLF-C	Bruta	Filtrada
Sem amido	7,63	0	24,79	1,87	1,22
Com amido	76,21	70,6	70,96	2,32	1,56

Pode-se observar que mesmo após suplementação, em alguns casos, a remoção de sulfato não foi alcançada (Figura 18).

Figura 18 Variação da concentração de sulfato ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento da terceira fase



Fonte: Elaborada pelo autor

Na unidade RHLF-A o valor médio de sulfeto foi de 27,2 mg S^{2-} /L, antes da suplementação, e 104,5 mg S^{2-} /L, após suplementação. Para o sistema RHLF-A/RHLF-B, o valor médio subiu de 8,0 mg S^{2-} /L para 45 mg S^{2-} /L. Já o sistema RHLF-A/RHLF-C apresentava valores mais altos de sulfeto, com média de 129,6 mg S^{2-} /L, antes, e 205,33 mg S^{2-} /L, após suplementação.

Águas residuárias com relação DQO/Sulfato = 0,67, significa que, teoricamente, há sulfato disponível para remover completamente a matéria orgânica via sulfetogênese. Segundo Ren et al. (2007), um aumento da relação DQO/sulfato aumenta a taxa de remoção de sulfato, mas diminui a relação entre a quantidade de matéria orgânica necessária para remoção de sulfato e a quantidade de matéria orgânica reduzida no sistema, indicando que a matéria orgânica pode ser consumida por uma rota diferente da realizada pelas BRS, como ocorreu na presente pesquisa. Neste caso pode ocorrer uma relação sintrófica entre os micro-organismos acidogênicos, metanogênicos e sulfetogênicos (VOSSOUGH; SHAKERI; ALEMZADEH, 2003).

Speece (2008) relata que a completa remoção de sulfato foi alcançada quando relação DQO/ SO_4^{2-} foi igual a 1,7. Harada et al. (1994) conduziu experimento variando relação DQO/ SO_4^{2-} entre 7,5 e 10, e concluiu que concentrações de 30, 150 e 600 mg/L de sulfato resultaram em 5; 30; e 40-75% na eficiência de remoção de DQO. Já na pesquisa desenvolvida por Ferraz Jr. et al. (2012), a relação DQO/ SO_4^{2-} foi de 50,5; 36; e 35,7 para diferentes tempos de detenção hidráulica, respectivamente, valores bem acima dos ideais para via sulfetogênese. Os valores médios de sulfato obtidos por Amaral et al. (2011) foram superiores aos de Ferraz Jr. et al. (2011) e inferiores ao presente trabalho, iguais a 464 e 269 mg SO_4^{2-} /L, em TDHs diferentes, com respectivas remoções de 41% e 54%.

A remoção de sulfato deve ter ocorrido predominantemente por redução biológica a sulfeto, quando foi realizada a suplementação. O sulfato voltou a ser formado por reoxidação em condições aeróbicas, não ocorrendo o mesmo em condições anóxicas. Quando a relação DQO/sulfato em águas residuárias é maior que 0,67, a completa remoção de matéria orgânica só pode ser alcançada se além da remoção de sulfato ocorrer também a metanogênese (LENS et al., 1998).

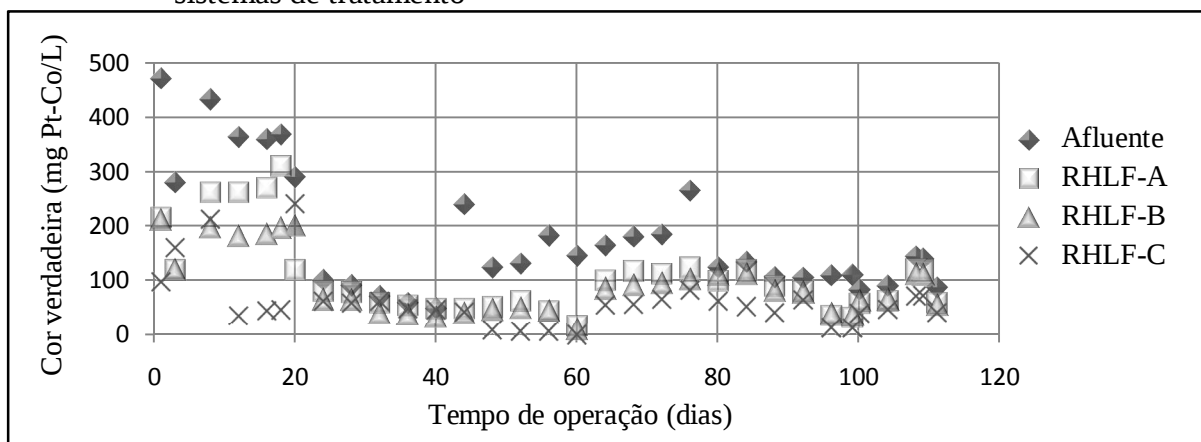
5.3.5 Remoção de cor

As características do efluente em estudo variam de acordo com o processo de beneficiamento através da qual as unidades são submetidas. Por conseguinte, a eficácia do

tratamento sofre influência significativa devido à variabilidade das características do efluente. Os valores médios de cor aparente e verdadeira encontrado durante o período de funcionamento foram, respectivamente, $1.716,17 \pm 2.626$ mg Pt-Co/L e $181,34 \pm 113,41$ mg Pt-Co/L. Do 1º ao 20º dia de operação a cor aparente apresentou valores altos devido a presença de corantes não fixados a fibra do jeans e partículas em suspensão no efluente da lavanderia em estudo.

As eficiências médias de remoção da cor verdadeira obtida nos sistemas de tratamento de RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C foram, respectivamente, 49,13% e 43,39%, apresentando respectivas eficiências máximas de 93,15% e 100% para a cor verdadeira. A eficiência média de RHLF-A foi igual a 42,32%, com valor máximo igual a 88,6%, o que torna possível afirmar que a remoção de cor ocorreu basicamente em condições anaeróbias. A Figura 19 descreve a variação de concentração de cor verdadeira ao longo do período operacional dos sistemas.

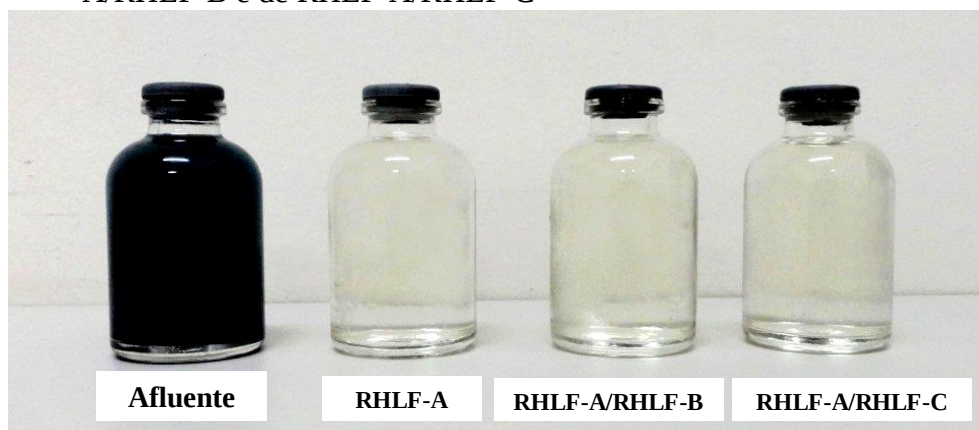
Figura 19 Variação da concentração de cor verdadeira ao longo do período operacional dos sistemas de tratamento



Fonte: Elaborada pelo autor

Em relação à cor aparente, os resultados foram satisfatórios, conforme ilustra a Figura 20. Tais resultados apontam para uma eficiência média de 93,66% para o sistema RHLF-A/RHLF-B e de 75,76% para o sistema RHLF-A/RHLF-C, com valores máximos de 97,28% e 96,05%, respectivamente. Em RHLF-A a eficiência média de remoção foi de 90,13%. Do 12º ao 20º dia de operação foi observado o desprendimento de lodo no RHLF-C, conferindo ao efluente resultante do tratamento coloração amarela e diminuindo, consequentemente, a remoção média de cor aparente no sistema RHLF-A/RHLF-C.

Figura 20 ã Fotografia ilustrativa da aparência dos efluentes ao longo do sistema de tratamento da terceira fase: afluente, efluente de RHLF-A e efluente de RHLF-A/RHLF-B e de RHLF-A/RHLF-C



Fonte: Elaborada pelo autor

Em relação à turbidez, o efluente gerado na lavanderia apresentou valor médio de $171,90 \pm 130,17$ NTU. O reator RHLF-A foi bem eficiente em remover turbidez, muito provavelmente por ter sua biomassa estruturada em leito fixo. O valor no efluente de RHLF-A foi igual a $21,79 \pm 30,48$ NTU, com valores muito baixos nos efluentes de RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C iguais a $3,18 \pm 4,07$ NTU e $14,55 \pm 24,05$ NTU, respectivamente, evidenciando que o sistema de tratamento RHLF-A/RHLF-B apresentou melhor eficiência de remoção de turbidez.

5.3.6 Nitrogênio e fósforo

Fósforo e nitrogênio são encontrados nas lavanderias de jeans devido ao uso de detergentes e sabões. A descarga de grandes quantidades desses nutrientes tende a causar sério desequilíbrio ecológico aos corpos de água receptores, fenômeno este chamado de eutrofização.

Em relação ao fósforo, o valor médio encontrado no efluente da lavanderia em estudo foi igual a $7,9 \text{ mg P-PO}_4^{-3}/\text{L}$, com valor máximo de $12,73 \text{ mg P-PO}_4^{-3}/\text{L}$. No reator RHLF-A a eficiência média de remoção foi baixa (27,87%), enquanto nos sistemas RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C, as eficiências médias foram iguais a 48,36% e 85,49%, respectivamente.

A não liberação de fósforo e até mesmo absorção deste na unidade RHLF-A deve-se provavelmente as baixas concentrações de ácidos voláteis quantificados no reator (média igual a $42,28 \text{ mg HAc}/\text{L}$). No sistema RHLF-A/RHLF-B a concentração de OD foi favorável

a remoção de fósforo, permanecendo na faixa de 2,0 a 3,0 mg/L. Concentrações na faixa de 2,5 a 3,0 mg/L parecem favorecer a abundância de PAOs (OEHMEN et al., 2007).

Em relação ao nitrogênio total, o valor médio encontrado na lavanderia foi de $29,78 \pm 2,42$ mg N-NTK/L, com valor máximo de 32,01 mg N-NTK/L. O valor médio encontrado para nitrogênio amoniacal foi igual a $14,74 \pm 5,39$ mg N-NH₄⁺/L. E para nitrato, o valor médio encontrado foi igual a $1,74 \pm 0,98$ mg N-NO₃/L.

É possível verificar que quase não houve amonificação em RHLF-A, passando de uma média de 14,74 para 16,47 mg NH₄⁺/L, e valor médio de nitrato de 2,24 mg N-NO₃/L. Já nas unidades RHLF-A e RHLF-C verifica-se os processos de nitrificação e desnitrificação. O RHLF-B apresentou remoção (conversão) média de 62,14% de N-NH₄⁺/L (nitrificação), conferindo ao efluente final valor médio igual a 5,68 mg N-NH₄⁺/L. No RHLF-C ocorreu a desnitrificação de 8,85 mg N-NO₃/L, ressaltando que o RHLF-C era alimentado com 20 mg N-NO₃/L, e 11,45 mg N-NH₄⁺/L foram nitrificados ou utilizados no sistema, conferindo ao efluente final valor médio igual a 5,36 mg de N-NH₄⁺/L e 2,37 mg N-NO₃/L.

5.3.7 Produção de aminas aromáticas

Apesar da importância de métodos analíticos para detecção, identificação e quantificação de aminas aromáticas, em nível de μ g/L, seja reconhecida, custos operacionais e de instrumentação limitam sua determinação. Tais fatores restringem o uso de metodologias por meio de HPLC, GC e GC-MS (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Sendo assim, o presente trabalho não quantificou diretamente esses compostos.

De acordo com Pinheiro et al. (2004) as aminas aromáticas apresentam estruturação de absorção de luz na faixa de 288 a 300 nm, faixa que pode ser considerada livre de interferentes comumente presentes em águas residuárias têxteis e de subprodutos da degradação anaeróbia da matéria orgânica, porém, a formação e degradação das aminas aromáticas foram observadas na faixa de absorção de 200 a 230 nm, desaparecendo em seguida, fato justificado devido a baixa formação desses compostos e alta degradação das mesmas, não sendo possível verificar em gráfico.

Sendo assim, através da varredura do efluente têxtil foi verificada a presença de aminas aromáticas e a degradação destas em ambiente aeróbio e anóxico. Porém, o RHLF-B apresentou melhor desempenho na degradação das aminas aromáticas em relação à RHLF-C.

6 CONCLUSÕES

Não houve diferença significativa entre os dois materiais suporte (espuma de poliuretano e argila expandida) para aderência da biomassa anaeróbia. Esse fato também foi evidenciado através dos valores de eficiência de remoção média obtidos em RHLF-1 (50,43%, 90,05% e 89,34%, de cor verdadeira, cor aparente e turbidez, respectivamente), sendo um pouco superiores aos obtidos para o reator RHLF-2 (44,44%, 88,09% e 87,5%).

O mesmo ocorreu na remoção de matéria orgânica, sendo adequada a processos anaeróbios, não tendo sido observada diferença significativa entre os reatores preenchidos com espuma e com argila expandida. A eficiência média de remoção de DQO obtida pelos dois reatores foi igual a 73,30% e 70,33%, em RHLF-1 e RHLF-2, respectivamente.

Nos sistemas de tratamento RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C também apresentaram boa eficiência na remoção de DQO e cor. A eficiência média de remoção de DQO filtrada dos sistemas obtiveram valores iguais a 59,64% e 71,32%, atingindo valores máximos iguais a 76,01% e 88,17%, respectivamente, em RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C. Para a DQO bruta os valores obtidos foram iguais a 76,53% e 83,77%, com valores máximos iguais a 90,80% e 93,22%, respectivamente, em RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C.

Em relação à cor verdadeira, o sistema de tratamento RHLF-A/RHLF-B difere significativamente do sistema de tratamento RHLF-A/RHLF-C, sendo o sistema de tratamento RHLF-A/RHLF-B a apresentar melhor desempenho no tratamento biológico, com eficiência média de 49,13% e máxima de 93,15%. Esse fato pode ser explicado devido a diferença de TDH entre os sistemas de tratamento, já que o pós-tratamento RHLF-B apresentou maior TDH (24h), sendo favorável para acontecer as reações biológicas dentro da unidade.

Para cor aparente, os dois sistemas apresentaram desempenhos similares, com valores médios de remoção iguais a 93,66% e 75,76%, e máximos de 97,28% e 96,05%, respectivamente em RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C. A remoção de corantes no reator anaeróbio (RHLF-A) deve ter ocorrido via formação de aminas aromáticas, sendo posteriormente removidas nos reatores aeróbio (RHLF-B) e anóxico (RHLF-C).

O efluente da lavanderia apresentou teores elevados de sulfato (valor médio de 522,97 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$), porém o sulfato não foi convertido a sulfeto em condições anaeróbias, tanto na escolha do material suporte para o biofilme na segunda fase, como no tratamento biológico da terceira fase. Tal ocorrido é justificado por não haver matéria orgânica suficiente para

promover a remoção de sulfato. O sulfato apenas foi removido quando houve suplementação do efluente têxtil (relação média $DQO_{Filtrada}/Sulfato = 1,56$), alcançando remoção média de 76,21%.

Não foi observada produção de ácidos graxos voláteis nos efluentes dos reatores da segunda e terceira fase. O valor médio do afluente foi igual a 62,9 mg HAc/L. No tratamento biológico os valores médios do afluente e RHLF-A para AGV titulométrico foram de 78,53 mg HAc/L e 42,28 mg HAc/L, respectivamente. Para os sistemas RHLF-A/RHLF-B e RHLF-A/RHLF-C os valores médios foram de 39,28 mg HAc/L e 31,73 mg HAc/L, respectivamente. Dessa forma, é maior a concentração de ácidos no reservatório de alimentação (afluente) devido a sua produção. Tanto em RHLF-A como nos reatores RHLF-B e RHLF-C houve consumo desses ácidos ao longo de todo o período operacional.

Dessa forma, as configurações de reatores e materiais suporte para aderência da biomassa utilizados na presente pesquisa, são adequados ao tratamento de efluente industrial têxtil, já que atende aos padrões de emissão estabelecidos pela legislação vigente. Nível de redução de DQO para indústria têxtil de 80% (NT-202. R-10 - CPRH) e cor visivelmente ausente (NT-202. R-10 ã CPRH, CONAMA 357/05 e 430/11).

7 SUGESTÕES

As sugestões apresentadas a seguir são colocadas com visando aperfeiçoar o sistema de tratamento proposto para efluentes têxteis:

- Investigar a eficiência dos sistemas de tratamento de efluente têxtil, em escala piloto, instalados em uma lavanderia da região.
- Realizar a medição dos gases gerados no reator RHLF sob condição anaeróbia, com o intuito de melhor entendimento das vias sulfetogênica e metanogênica.
- Avaliar a degradação dos compostos azo e geração de intermediários por cromatografia, buscando identificar os subprodutos da rota de degradação.
- Aprofundar o conhecimento da comunidade microbiana envolvida na redução de corantes por meio de técnicas de biologia molecular.
- Estudar melhor a remoção de fósforo, a fim de compreender a possibilidade de remoção em ambiente anóxico.

REFERÊNCIAS

ABIQUM - Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes e pigmentos: aplicações. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acessado em 22 agosto de 2012.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. 4º Modavil leva informações sobre negócios da moda de Caruaru. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acessado em 22 de novembro de 2012.

AHMED, B. C., SOLOMAN, P. A., VELAN, M., MIRANDA, L. R., BALASUBRAMANIAN, N., SIVA R. Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent, *Journal Hazard. Mater.* (176): 154-164, 2010.

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review, *Process Biochemistry*, 41, 1709-1721, 2006.

ALI, N., HAMEED, A., AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. *Journal of Hazardous Materials* (164): 322-328, 2009.

ALBUQUERQUE, M. G. E., LOPES, A. T., SERRALHEIRO, M. L., NOVAIS, J. M., PINHEIRO, H. M. Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme Microb Tech.* 36: 790-799, 2005.

AMARAL, F. M., KATO, M. T., FLORÊNCIO, L., BARROS, K. K., GAVAZZA, S. Jeans laundry effluent treatment by anaerobic and aerobic process (in portuguese). In: *Proceedings of the 10th Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion*. IWA, Ouro Preto, Brazil, 2011.

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

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial of textile dye containing effluents: a review. *Bioresour Technol.* (58): 217-227, 1996.

BITENCOURT, M. P. Reaproveitamento do Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (Tingimento e Lavagem). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2002.

BRASIL. Lei Federal nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.

BROADBENT, A. D. Basic Principles of Textile Coloration. England: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BROMLEY-CHALLENGER, K. C. A., KNAPP, J. S., ZHANG, Z., GRAY, N. C. C., HETHERIDGE, M. J., EVANS, M. R. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Res.* 34: 4410-4418, 2000.

BONAKDARPOUR, B., VYRIDES, I., STUCKEY, D. C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic-aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo, 2011.

DOS SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. Impactos dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. *Eng Sanit Ambient.* 12: 102-108, 2007.

CABRAL, A. K. A., ZAIAT, M., FOREST, E. Desempenho e estabilidade de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), submetido à variações na concentração afluente e carga de choque orgânica. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 26 (AIDIS 98). APIS, 1998.

CERVANTES F. J., ENRÍQUEZ J. E., GALINDO-PETATAÁN E., ARVAYO H. , RAZO-FLORES E. , FIELD J. A. Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions *Chemosphere* (68): 1082-1089, 2007.

CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 10: 125-137, 2011.

CHAGAS, E. P., DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. *Enzyme and microbial technology*, v. 29, p.473-477, 2001.

CHAGAS, M. A. Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químicos e biológico. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2009.

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

CHANG J. S., CHEN B. Y., LIN Y. C. Stimulation of bacterial decolorization of an azo dye by extracellular metabolites from *Escherichia coli* strain NO3. *Bioresource Technology* (91): 243-248, 2004.

CHEN X., SHENZ., ZHU X., FANY., WANG W. Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration, *Water SA* (31): 127-132, 2005.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. DESA/UFMG, Belo Horizonte, 1997.

_____. *Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte: Politécnica, 379 p., 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicado no D.O.U. nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63.

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

COELHO, C. *A Questão Ambiental Dentro das Indústrias de Santa Catarina: Uma Abordagem para o Segmento Industrial Têxtil*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. Dissertação na Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1996.

CORREIA, V. M., STEPHENSON, T., JUDD, S. J. Characterization of textile wastewaters: a review. *Environ Technol.* 15: 917-929, 1994.

CPRH - Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. Roteiro Complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. Recife, 2001. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>.

DOS SANTOS A. B., TRAVERSE J., CERVANTES F. J., VAN LIER J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnol. Bioeng.* (89): 42-52, 2005.

DOS SANTOS, A.B., MADRID, M. P., DE BOK, F. A. M., STAMS, A.J.M., VAN LIER, J. B., CERVANTES, F. J. The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by thermophilic anaerobic consortium. *Enzyme Microb. Tech.* (39): 38-46, 2006.

DILLALO, R., ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 3: 356–365, 1961.

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

FEWSON, C. A. Biodegradation of xenobiotics and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends Biotechnol.* (6): 148–153, 1988.

FIGUEIREDO S. A., LOUREIRO J. M., BOAVENTURA, R. A. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. *Water Res.* (39): 4142–4152, 2005.

FORGAS, E., CSERHATI, T., OROS, G. Removal of synthetic dyes wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953–971, 2004.

FORGIARINI, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase (HRP), Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2006.

FORSS, J., WELANDER, U. Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. *Int Biodeter Biodegr.* 65: 227–237, 2011.

FRICK, J. M. Estudo do monitoramento de efluentes líquidos industriais de frigoríficos no Rio Grande do Sul. Trabalho de diplomação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, 2011.

GERARDI, M. H. The microbiology of anaerobic digesters. *Wastewater Microbiology Series*. John Wiley & Sons, Inc., EUA, 2003.

GLASS, C.; SILVESTEIN, J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation, *water research*. 32 (3), 831–839, 1998.

GUARATINI, C. C., ZANONI, M. V. B. Textile dyes. *Quimica Nova*, São Paulo, v. (23):71–78, 2000.

GONG, R., SUN, Y., CHEN, J., LIU, H., YANG, C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes Pigments*. 67: 175–181, 2005.

HARADA, H., UEMURA, S., MOMONOI, K. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. *Water Research*, v.28, p. 355–367, 1994.

HASSERMER M. E. N.; DALSAÑO, R. L.; SENS, M. L. Processo físico-químico para indústria têxtil. Revista Saneamento Ambiental, n.81, p. 28-34, out, 2001.

HENZE, M., HARREMOËS, P., JANSEN, J. L. C., ARVIN, E. Wastewater treatment, 2.ed. Germany, Springer, 1997.

IBGE - Instituto Brasileiro Disponível em: de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/municipios/dados.php?tab=b5&codmun=0410&uf=26&descricao=Caruaru>. Acessado em 30 de janeiro de 2012.

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

ISIK, M., SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. Separation and Purification Technology (60): 64-72, 2008.

ITEP - Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco. 2008. Publicação bimestral da Associação Nacional das Empresas de Lavanderia - ano 32 - nº 186 - março/abril 2009-05-25. Disponível em: <http://www.itep.br/>.

JONSTRUP, M., KUMAR, N., MURTO, M., MATTIASSON, B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: decolourisation and amine degradability. Desalination. 280: 339-346, 2011.

KAPDAN, I. K., ALPARSLAN, S. Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile Wastewater for color and COD removal. Enzyme and Microbial Technology (36): 373-379, 2005.

KARATAS, M., DURSUN, S., ARGUN, M. E. Methane production from anaerobic-aerobic sequential system treatment of azo dye Reactive Red 24. Environ Prog Sustain Energy. 30: 50-58, 2011.

KHELIFI E., GANNOUN H., TOUHAMI Y., BOUALLAGUI H., HAMDY M. Aerobic decolorization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors. Journal of Hazardous Materials 152, 683-689, 2008.

LENS P., VISSER A., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA G. Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. Biotechnol. Bioeng. (57): 676-685, 1998.

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

MATEJU, V., CIZINSKA, S., KREJCI, J., JANOCH, T. Biological water denitrification - A review. Enzyme Microbiology Technology. New York, v.14, p. 170-83, 1992.

MÉNDEZ-PAZ D, OMIL F, LEMA J. M. Anaerobic treatment of azo dye acid orange 7 under fedbatch and continuous conditions. *Water Res.*, 39: 771–778, 2005.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and reuse*. 3^o ed., 1334 p., 1991.

_____. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. 4^o ed. Nova York, 2003.

OEHMEN A., LEMOS P. C., CARVALHO G., YUAN Z., KELLER J., BLACKALL L. L., REIS M.A.M. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale, *Water Res.* 41, 2271–2300, 2007.

PANDEY A., SINGH P., IYENGAR L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *Int. Biodeter. Biodegrad.* (59): 73–84, 2007.

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

RAI, H., BHATTACHARYA, M., SINGH, J., BANSAL, T. K., VATS, P., BANERJEE, U. C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit rev environ sci technol.* 35: 219–238, 2005.

REN, N., XING, D., RITTMAN, B., ZHAO, L., XIE, T., ZHAO, X. Microbial community structure of ethanol type fermentation in bio-hydrogen production. *Environmental microbiology*, v. 9, n^o 9, n^o 5p. 1112–1125, 2007.

SANDHYA, C., A. SUMANTHA, G. SZAKACS, A. PANDEY. Comparative evaluation of neutral protease production by *Aspergillus oryzae* in submerged and solid state fermentation. *Proc. Biochem.*, 40: 2689–2694, 2005.

SARATALE, R. G., SARATALE, G. D., CHANG, J. S., GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 42: 138–157, 2011.

SARAYU, K., SANDHYA, S. *Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater – A Review*, 2012.

SANT'ANNA JR, G. *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Interciência, 418 p., 2010.

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

SEN, S., DEMIRERB, G. N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a Fluidized Bedreactor, *Water Reseach*. 37, 1868ñ1878, 2003.

SILVA, M. C., CORRÊA, A. D., TORRES, J. A., AMORIM, M. T. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestre*). *Quim. Nova*, 35(5), 889ñ894, 2012.

SOMASIRI, W., LI, X-F., CHEN, J. Effect of organic load on decolorization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J Hazard Mater*. 177: 792ñ798, 2010.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl Microbiol Biot*. 56: 69ñ80, 2001.

SPEECE, R. E. *Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries*. 2. ed. Nashville, USA: Archae Press. 586 p., 2008.

SURAMPALLI, R. Y., TYAGI, R. D., SCHEIBLE, O. K., HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, p. 151ñ157, 1997.

TALARPOSHTI, A. M., DONNELLY, T., ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research* (35): 425ñ432, 2001.

TRINDADE, B., KATO, M.T., FLORENCIO, L., GAVAZZA, S. Effect of starch and ethanol as electron donors, and sulfate on the reductive decolourisation of azo dye Direct Black 22. 13th World Congress on Anaerobic Digestion. Santiago de Compostela. Spain, 2013.

TUNUSSI, J. L., ALÉM SOBRINHO, P. Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio. In: XXVIII Congresso da Associação Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (AIDIS), Cancún, México, 2003.

VAN DER ZEE, F. Anaerobic azo dye reduction. *Environmental Technology*. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

VAN DER ZEE, F. P., BISSCHOPS I. A. E., LETTINGA G., FIELD J. A. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes, *Environ. Sci. Technol*. (37): 402ñ408, 2003.

VOSSOUGH, M., SHAKERI, M., ALEMZADEH, I. Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO₄ ratios. *Chem Eng Process*.42: 811–816, 2003.

VYAS, B. R. M., MOLITORIS, H. P. Involvement of an Extracellular H₂O₂- Dependent ligninolytic activity of the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in the decolorization of Remazol Brilliant Blue R. *Applied And Environmental Microbiology*. 61(11): 3919–3927, 1995.

WANG R. C., FAN K. S., CHANG J. S. Removal of Acid Dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-Immobilized Granular Activated Carbon under Visible Light Irradiation in a Recycle Liquid–Solid Fluidized Bed, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.* (40): 533, 2009.

WIESMAN, U. Biological nitrogen removal from wastewater. In: *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, A. Fiechter(ed). Berlin, NY: Springer-Verlag. V.51, p.113–154, 1994.

YASAR, S., CIRIK, K., ÇINAR, Ö. The effect of cyclic anaerobic-aerobic conditions on biodegradation of azo dyes. *Bioproc Biosyst Eng.* 35: 449–457, 2012.