



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SOFIA PIMENTEL ARAÚJO

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE TÊXTIL COM ALTO TEOR DE
SULFATO E DE SALINIDADE**

RECIFE

2017

SOFIA PIMENTEL ARAÚJO

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE TÊXTIL COM ALTO TEOR DE
SULFATO E DE SALINIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sávila Gavazza dos Santos Pessôa.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic.

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A663t Araújo, Sofia Pimentel.
Tratamento biológico de efluente têxtil com alto teor de sulfato e de salinidade / Sofia Pimentel Araújo. – 2017.
98 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessôa.
Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. Sulfato. 4. Salinidade. 5. Adição de carbono. I. Pessôa, Sália Gavazza dos Santos. (Orientadora). II. Damianovic, Márcia Helena Rissato Zamariolli. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-286



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

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**“TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE TÊXTIL COM ALTO TEOR DE
SULFATO E DE SALINIDADE”.**

defendida por

Sofia Pimentel Araújo

Considera a candidata APROVADA

Recife, 21 de Julho de 2017

Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa – Orientadora – UFPE

Prof.^a Dr.^a Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic – USP

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa
(Orientadora)

Prof.^a Dr.^a Valéria Del Nery
(Examinadora externa)

Prof.^a Dr.^a Fernanda Magalhães Amaral
(Examinadora interna)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos deuses e aos astros por todas as oportunidades e alegrias que tive até aqui. Aos meus avós, meus pais, meus irmãos e Caio e família pelo apoio de sempre. À equipe do Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco: professores, técnicos, colegas, secretárias, funcionários da limpeza, por todo o conhecimento que adquiri durante os dois anos do mestrado. À professora Sávia Gavazza, pelo exemplo de pesquisadora e educadora, pelas orientações, pela confiança, pelo carinho e por tudo mais e à professora Márcia Damianovic, pela coorientação de extrema importância no desenvolvimento deste trabalho. Aos amigos do grupo têxtil: Fernanda, Carlos, Marcelo, Denise, Sandra, Roberto, Osmar, Rhayssa, Laís, Natanna e Gabriel pelas discussões e conquistas compartilhadas e aos amigos de outros grupos de pesquisa, mas tão importantes (e queridos) quanto: Bárbara, Nathaly, Oucilane, Antônio, Larissa, Poliana, Mariana, Sílvia Mariana, Juliana e Jucélia pela cumplicidade e pelas alegrias vivenciadas no cotidiano. Aos amigos da vida, em especial a Marcus Metri, Vicente, Kamila, Mariana Ursulino, Guilherme, Pedro, Caio Azuirson e Juliana Ramos, por todo apoio e incentivo. Às agências financiadoras de pesquisa CNPq (processo 408420/2016-2), FACEPE (financiamento Pronex APQ 0603-3.07/14) e CAPES. À equipe da indústria têxtil Mamute, principalmente a Edilson, Edmilson, Moisés, Caio José e Leocátia, pelo fornecimento frequente do efluente, pelas informações compartilhadas, pela ajuda e pela solidariedade com que sempre me trataram durante todo o período de experimento.

Obrigada!

RESUMO

As águas residuárias da indústria têxtil são caracterizadas pela diversidade de compostos químicos, que resultam em alto teor de cor, sulfato e salinidade. Sem adequado tratamento, podem causar sérios danos aos corpos d'águas que as recebem. O tratamento biológico deste tipo de efluente ocorre em dois estágios. No primeiro, em ambiente anaeróbio, há a quebra das ligações químicas responsáveis pela coloração do corante e formação de aminas aromáticas, que deverão ser removidas no segundo estágio, aeróbio. Caso a relação DQO:SO₄²⁻ seja menor que a relação teórica de 0,67 para remoção completa da matéria orgânica por vias sulfetogênicas, a adição de uma fonte externa de carbono se faz necessária. Neste estudo, o tratamento de efluente têxtil real com alto teor de sulfato (1000 mg SO₄²⁻.L⁻¹) e alta salinidade (7‰) foi realizado em duas fases. Na primeira fase, três reatores em batelada foram utilizados (reator controle, reator com etanol e reator com melação) para verificar a influência da suplementação das fontes externas de carbono, sob condições anaeróbias. Na segunda fase, o tratamento completo do efluente foi aplicado: fase anaeróbia com adição de melação e fase aerada. Verificou-se que a suplementação de carbono melhorou a eficiência de remoção de sulfato (de 23% para 70%) e forneceu robustez aos reatores quando submetidos a elevada salinidade (12‰). A suplementação não influenciou diretamente na remoção de DQO (máximas entre 68% e 79%) e de cor (máximas entre 85% e 87%). No entanto, em alguns momentos, a adição de matéria orgânica gerou uma DQO residual mais alta do que a DQO originária da água residuária. Entre o etanol e o melação, o teste estatístico indicou que não houve diferença entre os dois doadores de elétrons. Desta forma, para a segunda fase, o melação foi escolhido como doador devido ao menor custo do insumo. Sob regime contínuo, a remoção de DQO e de sulfato foi ainda maior (94% e 82%). A remoção de cor se manteve próxima a 80% no reator anaeróbio e houve formação de aminas aromáticas. Em condições aeróbias, a remoção de sulfato e de cor foi reduzida em muitos dias de análise. A oxidação do sulfeto a sulfato e a autooxidação das aminas aromáticas precisam ser melhor controladas para que não haja perdas na eficiência global do sistema. A grande variabilidade das características da água residuária tratada nesse estudo foi uma barreira para o tratamento biológico. Além da salinidade na fase 1, a presença de surfactantes na água residuária utilizada na fase 2 comprometeu o sistema, ressaltando a necessidade por estudos que abordem as dificuldades de tratamento de efluentes reais.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Sulfato. Salinidade. Adição de carbono.

ABSTRACT

Textile wastewaters are characterized by the diversity of chemical compounds, which results in high color, sulfate and salinity content. When not treated, they can cause serious damage to the receiving water bodies. The biological treatment of this type of wastewater occurs in two stages. In the first stage, under anaerobic conditions, chemical bonds responsible for conferring color to the dye are broken and aromatic amines are formed, which are then removed in the second aerobic stage, under aerobic conditions. If COD: SO_4^{2-} ratio is lower than the theoretical ratio of 0.67 for complete removal of organic matter by sulfidogenic pathways, an addition of an external carbon source may be made. In the present study, the treatment of real textile wastewater with high sulfate content ($1000 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) and high salinity (7‰) was carried out in two phases. In the first phase, three batch reactors were used (control, ethanol and molasses reactor) to verify the influence of the two external carbon sources supplementation under anaerobic conditions. Then, in the second phase, the complete treatment was applied: anaerobic stage with addition of molasses followed by an aerated stage. Carbon supplementation improved the sulfate removal efficiency (from 23% to 70%) and gave robustness to the reactors when they were submitted to high salinity (12‰). The supplementation did not influence the removal of COD (maximums between 68% and 79%) and color (maximums between 85% and 87%). However, in some days, the remaining COD in reactors with supplementation was higher than the original COD in the wastewater. Statistical test indicated there was no difference between ethanol and molasses supplementation. Therefore, for the second phase of experiment, molasses was chosen as donor due to its lower cost. Under continuous regime, in the hybrid UASB reactor, better COD and sulfate removal was achieved (94% and 82%). Color removal was again close to 80% and aromatic amines were formed. Under aerobic conditions, in the submerged biofilter, sulfate and color removal was reduced in many days. Sulfide oxidation and autoxidation of aromatic amine must be better controlled to avoid losses in the overall efficiency of the system. Wide characteristics variation of the wastewater treated in this study was a barrier to biological treatment. In addition to the salinity in phase 1, surfactants in the wastewater used in phase 2 compromised the system, emphasizing the need for studies which address the difficulties of treating real effluents.

Keywords: Textile effluent. Sulfate. Salinity. Carbon addition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 –	Potenciais aminas aromáticas formadas na degradação anaeróbia do corante tetra-azo Direct Black 22.	22
Figura 02 –	Beneficiamento realizado na indústria fornecedora da água residuária.....	29
Figura 03 –	Fluxograma das duas fases experimentais desenvolvidas no estudo.	30
Figura 04 –	Reatores em batelada utilizados na fase 1.....	32
Figura 05 –	Varredura de uma amostra de afluente, com pico de cor no comprimento de onda 570 nm.....	35
Figura 06 –	Fotografia dos reatores e esquema ilustrativo da configuração geral do sistema utilizado na fase 2.	37
Figura 07 –	Fotos da indústria fornecedora da água residuária.....	40
Figura 08 –	Resultados obtidos durante a operação de RC, fase 1, para (a) DQO no afluente (■), DQO no efluente (□) e ORP do efluente (Δ) e (b) eficiência de remoção de cor (●) e sulfato (◆).....	45
Figura 09 –	Resultados obtidos durante a operação de RE (a) e RM (b), fase 1, para DQO no afluente (■), DQO no efluente (□) e ORP do efluente (Δ) e eficiência de remoção de cor (●) e sulfato (◆).....	49
Figura 10 –	Possíveis rotas de degradação por BRS das fontes de carbono etanol e melão.	50
Figura 11 –	Afluente e efluente de RC, RE e RM para os 5 lotes (1, 2, 3, 4 e 5) utilizados no experimento 1.....	53
Figura 12 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 1 (dia 9 de operação), fase experimental 1.	55

- Figura 13 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 2 (dia 25 de operação), fase experimental 1.56
- Figura 14 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 3 (dia 43 de operação), fase experimental 1.57
- Figura 15 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 4 (dia 59 de operação), fase experimental 1.58
- Figura 16 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 5 (dia 73 de operação), fase experimental 1.59
- Figura 17 – Resultados obtidos durante os dois perfis temporais realizados com (a) $DQO:SO_4^{2-} = 0,67$ e (b) $DQO:SO_4^{2-} = 1,5$ e RM, para DQO (■), cor (●) e sulfato (◆) em RE e DQO (□), cor (◊) e sulfato (◇) em RM, em um ciclo de 24h, na fase experimental 1..... 61
- Figura 18 – Valores de DQO no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) e de ORP no efluente de UH (◇) e BA (▲) durante a fase experimental 2. 70
- Figura 19 – Valores de carboidrato no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2..... 71
- Figura 20 – Valores de sulfato no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2. 72
- Figura 21 – Valores de absorbância no pico característico da água residuária no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2. 73
- Figura 22 – Afluente e efluente de UH e de BA para os 3 lotes (6, 7 e 8) utilizados no experimento 2..... 74

Figura 23 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 15 de operação (lote 6) da fase experimental 2.....	75
Figura 24 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 25 de operação (lote 6) da fase experimental 2.....	76
Figura 25 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 45 de operação (lote 6) da fase experimental 2.....	76
Figura 26 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 59 de operação (lote 7) da fase experimental 2.....	77
Figura 27 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 71 de operação (lote 8) da fase experimental 2.....	78
Figura 28 –	Perfil espacial de DQO (—■—), cor (—▲—) e sulfato (—◆—) em UH e BA na fase experimental 2.	82
Figura 29 –	Perfil espacial de Carboidrato (—■—), AGVs totais (—◆—) e ácido acético (—▲—) em UH e BA na fase experimental 2.	82
Figura 30 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis das amostras em PA (—), UH2 (.....), UH3 (-----), UH5 (- - -) e UH6 (— —) do perfil espacial realizado na fase experimental 2.....	84
Figura 31 –	Foto das amostras coletadas nos pontos amostrais indicando a remoção de cor em UH e retorno da coloração em BA no perfil espacial da fase experimental 2.	85
Figura 32 –	Varreduras espectrofotométricas UV-vis das amostras em UH6 (—), BA1 (.....), BA3 (-----) e BA5 (- - -) do perfil espacial realizado na fase experimental 2.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 –	Descrição dos processos realizados dentro da etapa de beneficiamento de uma indústria têxtil.	18
Tabela 02 –	Análises realizadas durante as duas fases experimentais do estudo.	31
Tabela 03 –	Descrição dos processos mais relevantes realizados no beneficiamento do jeans da indústria em estudo.	39
Tabela 04 –	Caracterização dos lotes de águas residuárias utilizados na fase experimental 1.	42
Tabela 05 –	Valores de alcalinidade durante a fase experimental 1.	46
Tabela 06 –	Valores de eficiência máxima atingida para RC, RE e RM durante a fase experimental 1.	51
Tabela 07 –	Médias de remoção e valores p do teste t de student aplicado a RC, RE e RM durante os dias 10 e 43, da fase experimental 1.	59
Tabela 08 –	Valores da constante cinética, ajuste cinético e a ordem cinética aplicados à degradação do sulfato e cor em RE e RM, para os dois perfis, na fase experimental 1.	63
Tabela 09 –	Caracterização dos lotes de águas residuárias utilizados na fase experimental 2.	66
Tabela 10 –	Valores de alcalinidade, OD e pH durante a fase experimental 2.	69
Tabela 11 –	Valores de OD, ORP, pH e alcalinidade do perfil espacial realizado na fase experimental 2.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácido graxo volátil
AI	Alcalinidade intermediária
AP	Alcalinidade parcial
AT	Alcalinidade total
ABS	Absorbância
BA	Biofiltro aerado submerso
BRC	Bactéria redutora de corante
BRS	Bactéria redutora de sulfato
C	Concentração do reagente
C_0	Concentração inicial do reagente
COV	Carga orgânica volumétrica
COL	Carga orgânica aplicada ao lodo
CPRH	Agência Nacional de Meio Ambiente
DB22	Direct black 22
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
k_0	Constante cinética para ajuste de ordem zero
k_1	Constante cinética para ajuste de primeira ordem
LAS	Sulfonato de alquilbenzeno linear
ORP	Potencial de oxirredução
OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
R^2	Correlação de ajuste cinético
RC	Reator controle
RE	Reator com suplementação de etanol
RM	Reator com suplementação de melão
SSV	Sólidos suspensos voláteis
t	Tempo de reação
t_0	Tempo inicial de reação
TDH	Tempo de detenção hidráulico
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
UH	Reator UASB híbrido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Introdução e justificativa	14
1.2	Objetivos	16
1.2.1	<i>Geral</i>	16
1.2.2	<i>Específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	O Polo de Confecções do Agreste e as atividades industriais	17
2.2	O efluente têxtil e sua tratabilidade por processos biológicos	21
2.2.1	<i>Corantes e aminas aromáticas</i>	21
2.2.2	<i>Sulfato</i>	23
2.2.3	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	24
2.2.4	<i>Outros aspectos: salinidade, surfactantes</i>	26
2.3	Normas e padrões de lançamento	26
2.4	Reatores utilizados no tratamento têxtil	27
2.4.1	<i>Reatores em batelada</i>	27
2.4.2	<i>Reatores de fluxo contínuo</i>	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Experimento com reatores em bateladas sequenciais (fase 1)	32
3.1.1	<i>Reatores</i>	32
3.1.2	<i>Lodo do inóculo</i>	32
3.1.3	<i>Água Residuária (afluente do sistema)</i>	33
3.1.4	<i>Análises e monitoramento</i>	34
3.1.5	<i>Perfil temporal</i>	35
3.1.6	<i>Análise estatística</i>	36
3.2	Experimento com reatores contínuos em série (fase 2)	36
3.2.1	<i>Reatores</i>	36
3.2.2	<i>Lodo do inóculo</i>	37
3.2.3	<i>Água Residuária (afluente do sistema)</i>	38
3.2.4	<i>Análises e monitoramento</i>	38
3.2.5	<i>Perfil espacial</i>	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Atividades desenvolvidas na indústria em estudo	39

4.2	Experimento com reatores em bateladas sequenciais (fase 1)	41
4.2.1	Água Residuária (afluente do sistema)	41
4.2.2	Monitoramento dos reatores	43
4.2.3	Análise estatística	59
4.2.4	Perfil temporal e cinética	60
4.2.5	Concentração final do lodo nos três reatores	65
4.3	Experimento com reatores contínuos em série (fase 2)	65
4.3.1	Água Residuária (afluente do sistema)	65
4.3.2	Escolha do doador para a fase 2	67
4.3.3	Monitoramento dos reatores	68
4.3.4	Performance dos reatores contínuo e em batelada	81
4.3.5	Perfil espacial	81
5	CONCLUSÕES	87
5.1	Sugestões	88
REFERÊNCIAS		89

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução e justificativa

As indústrias têxteis produzem uma gama considerável de produtos, como artigos de confecção, cama, mesa e banho, cortinas, tapetes, lonas automotivas, tecidos industriais, jeans, entre outros. Cada artigo produzido está associado a um fluxo produtivo específico. Em geral, pode-se descrever a indústria têxtil como um processo que transforma fibras em artigos de uso cotidiano (CPRH, 2001).

No contexto mundial, a Ásia é responsável por 73% do total do volume produzido no mundo, com destaque para China. Em 2013, apesar do Brasil ocupar a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis, apenas 0,5% do comércio mundial é oriundo do país, o 23º na lista de maiores exportadores (ABIT, 2013).

No Brasil, existem 32 mil empresas no setor têxtil, sendo 80% de pequeno e médio porte, produzindo desde as fibras até a confecção. O ramo emprega de forma direta cerca de 1,7 milhões de brasileiros e representa 6% do valor total da produção da indústria de transformação no país. O mercado nacional é responsável por 97,5% do consumo da produção e 2,5% é destinado às exportações (ABIT, 2013).

Já em Pernambuco, mais precisamente na região do agreste, os municípios de Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Caruaru, Cupira, Riacho das Almas, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama e Vertentes formam o Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco, o segundo maior produtor têxtil e de confecção das regiões Norte e Nordeste e o oitavo principal produtor do Brasil (APL CONFECÇÕES PE, 2015). A atividade confeccionista de peças de vestuário ocupa mais de 100 mil pessoas, 50% do que toda a indústria pernambucana emprega formalmente (SEBRAE, 2013).

Foi nas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe que o polo primeiro se desenvolveu, hoje o PIB das três cidades corresponde a 77% do PIB de todo o polo. Além disso, 77% das empresas e 76% das pessoas ocupadas pelo setor nas dez cidades do polo também estão nos três municípios (SEBRAE, 2013).

Sob condições climáticas adversas para a produção agrícola e pecuária, a confecção de roupas surgiu como uma alternativa de ocupação e renda na região árida do agreste pernambucano (APL CONFECÇÕES PE, 2017). No entanto, a indústria têxtil não está imune às dificuldades de produção impostas pela condição árida da região. O polo enfrenta

sérios problemas de escassez e má qualidade da água, o que torna o uso racional do recurso e o tratamento adequado do efluente ainda mais importantes e urgentes.

O consumo de água na produção têxtil é enorme, sobretudo nas indústrias de beneficiamento, maioria na região do polo, sendo responsáveis por 90% do consumo geral do setor. A produção de tecidos de algodão (mercerização, tingimento e estampagem) pode consumir, em média, 60 m³ de água por tonelada de tecido produzida. Além disso, a geração de efluentes líquidos, gasosos e de resíduos sólidos também é um passivo ambiental significativo para o ramo (CPRH, 2001).

Em geral, o efluente líquido gerado, ou água residuária, é caracterizado por forte coloração, devido aos corantes utilizados nos processos de tingimento, matéria orgânica biodegradável e de difícil biodegradação, alta concentração de sais e de sulfato. Quando lançado sem o devido tratamento, o efluente compromete a qualidade da água dos rios que o recebem.

Segundo dados da CPRH (2001), aproximadamente metade das indústrias dispõem de tratamento físico-químico da água residuária de produção (coagulação/floculação, com separação do lodo formado por flotação ou sedimentação), precedido de unidades preliminares (gradeamento, desarenação, peneiramento, equalização e neutralização). Todavia, como aspecto negativo desse tipo de tratamento, tem-se a geração de grande volume de lodo químico, resíduo que também precisa de tratamento e disposição adequada.

Dessa forma, dada a importância do Polo de Confecções do Agreste para o desenvolvimento socioeconômico da região e considerando os passivos ambientais expostos, o tratamento biológico surge como uma alternativa eficiente e pouco onerosa para tratamento das águas residuárias do processo industrial têxtil, a fim de garantir a qualidade da água dos rios que permeiam o polo.

Grande parte dos estudos de tratamento biológico de efluente têxtil tem sido feito com efluente sintético, nos quais corantes específicos e quantidades conhecidas de corante, sulfato, DQO e outros compostos são utilizadas. Poucos estudos têm sido conduzidos para avaliar a remoção simultânea de cor e sulfato e posterior remoção de aminas (produtos da degradação de corantes tipo azo) em efluentes reais, com características ou compostos que podem representar uma barreira ou prejuízo ao tratamento biológico.

Dentre os estudos conduzidos pelo grupo de pesquisa de tratamento do efluente têxtil, sintético e real, do Laboratório de Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), os trabalhos de Ferraz Jr *et al.* (2011) e Amaral *et al.* (2014) já abordam a aplicabilidade do tratamento biológico de águas residuárias geradas na produção têxtil do

polo do agreste pernambucano sob condições anaeróbias e aeróbias. Ferraz Jr *et al.* (2011) não relatam altas concentrações de sulfato (média de 21 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) nem a salinidade como um interferente no tratamento, já na pesquisa de Amaral *et al.* (2014), concentrações de sulfato maiores que 300 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e salinidade maior que 4,4‰ foram prejudiciais ao tratamento biológico.

Neste contexto, como continuação dos estudos já realizados pelo grupo, este estudo pretendeu avaliar a aplicabilidade de processos biológicos (anaeróbio e aeróbio) para tratamento da água residuária gerada nos processos de beneficiamento de tecidos, sobretudo do jeans, de uma indústria têxtil localizada na cidade de Toritama, inserida no Polo de Confecção do Agreste do estado de Pernambuco, com concentrações de sulfato entre 529 e 1569 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e salinidade entre 3,7 e 12,6‰. Além disso, a presença de surfactantes também foi observada, até então não relatados como interferentes no tratamento têxtil.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Avaliar a aplicabilidade das tecnologias anaeróbia e aeróbia para tratamento de efluente industrial têxtil real com alta salinidade e alto teor de sulfato

1.2.2 Específicos

- a) Avaliar a influência da relação DQO: SO_4^{2-} sobre a remoção anaeróbia de cor e de sulfato do efluente têxtil real;
- b) Avaliar a influência do uso dos doadores externos de elétrons etanol e melão sobre a remoção anaeróbia de cor e de sulfato;
- c) Avaliar a produção e degradação de aminas aromáticas em reatores anaeróbios em batelada e em reatores contínuos em série anaeróbio e aeróbio;
- d) Avaliar a interferência do sulfato sobre a remoção de cor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Polo de Confeccões do Agreste e as atividades industriais

O Polo de Confeccão do Agreste surgiu da Feira da Sulanca, no final dos anos 40, em Santa Cruz do Capibaribe, com a venda de retalhos (subprodutos de fábricas de tecidos) e confeccão de cobertas e roupas a preços populares, chegando ao atual cenário de produção nos anos 90, com fabricação de moda feminina, jeans, moda íntima, moda esportiva, moda praia, roupas profissionais e moda festa (APL CONFECÇÕES PE, 2017).

É enorme a variedade de etapas realizadas dentro da indústria têxtil, gerando uma elevada diversificação de fluxos produtivos, matérias-primas e produtos químicos utilizados. Dentre as etapas, estão a fiação, a tecelagem, o beneficiamento, a estampagem, o corte e a confeccão (CPRH, 2001). O beneficiamento se destaca como uma das etapas que requer mais atenção do ponto de vista de consumo de água e geração de passivos ambientais e é uma das atividades predominantes no polo do agreste. Essa etapa, em geral, inclui diversos processos, que podem acontecer de forma independente, como descrito na Tabela 01.

Tabela 01 – Descrição dos processos realizados dentro da etapa de beneficiamento de uma indústria têxtil.

Processos	Descrição / produtos utilizados	Resíduos
Pré-tratamento		
Purga, cozimento e pré-alveijamento	Eliminação de cascas, matérias pécticas, ceras, graxas e óleos presentes nos materiais têxteis, com o objetivo de aumentar sua hidrofiliidade. A purga é um pré-tratamento simples; o cozinhamento é um processo um pouco mais apurado; e o pré-alveijamento é ainda mais apurado. O pré-tratamento de purga é empregado, geralmente, para posterior tingimento de cores escuras, enquanto o cozimento é destinado a tecidos com cores médias e o pré-alveijamento para cores claras. Produtos utilizados: tensoativos, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio.	Água residuária com alta concentração de agentes químicos agressivos (NaOH, LAS, oxidantes residuais, etc.) e impurezas das fibras.
Mercerização e Caustificação	Tratamento físico-químico que envolve a impregnação do material têxtil, sob tensão, com soluções alcalinas em condições de temperatura e concentração rigorosamente controladas. Seu objetivo é o aumento do brilho e da absorção de água e de corantes, além da melhoria da resistência à tração e da estabilidade dimensional. A caustificação é o mesmo processo, porém com efeitos mais suaves. Produtos utilizados: hidróxido de sódio, amônia líquida, hidróxido de potássio.	Água residuária com alta concentração de hidróxido de sódio e sais.
Desengomagem	Consiste na eliminação de gomas aplicadas durante as operações de preparação de fio de urdume para a tecelagem de tecidos planos. Pode ser feito por enzimas, hidrólise ácida ou por oxidação (com o alveijamento). Produtos utilizados: α -Amilase e tensoativos a uma temperatura de 25 a 70° C, ácidos minerais a temperatura de 20 a 50° C, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio.	Água residuária com alta carga orgânica, advinda do amido utilizado no processo de engomagem e outros sais.

Tabela 01 – Descrição dos processos realizados dentro da etapa de beneficiamento de uma indústria têxtil (continuação).

Processos	Descrição / produtos utilizados	Resíduos
Tratamento		
Tingimento	É o processo de coloração dos substratos têxteis, de forma homogênea, mediante a aplicação de corantes em banho quente. Produtos utilizados: corantes, fixadores, sais (cloreto de sódio, sulfato de sódio).	Água residuária com alta concentração de corantes, produtos auxiliares e sais, principalmente cloreto de sódio
Alvejamento	É descrito como um tratamento químico empregado na descoloração de materiais têxteis que se deseje branquear. Produtos utilizados: hipoclorito de sódio; clorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio (oxidação) e hidrossulfito de sódio, formaldeído sulfoxilado de sódio, bissulfito de sódio, dióxido de tiuréia (redução).	Água residuária com alta concentração de agentes químicos agressivos.
Lavagem	Lavagem dos artigos alvejados ou tingidos. Produtos utilizados: detergentes, sabões, sequestrantes, neutralizantes.	Água residuária com alta concentração de corantes e produtos auxiliares.

Tabela 01 – Descrição dos processos realizados dentro da etapa de beneficiamento de uma indústria têxtil (continuação).

Processos	Descrição / produtos utilizados	Resíduos
Pós-tratamento:		
Amaciamento/ Hidroextração	Adição de amaciantes e retirada da água em excesso em equipamento específico. Produtos utilizados: Amaciantes.	Água residuária com resíduos de banho de amaciamento (surfactantes).
Centrifugação	Extração de água por processo mecânico, realizado em centrífugas.	Água residuária limpa que pode ser reaproveitada em outros processos.
Secagem	A secagem de artigos têxteis tem por finalidade a remoção da umidade restante dos processos úmidos anteriores.	Emissões gasosas
Acabamentos	Alisamento, obtenção de estabilidade dimensional, eliminação das fibras protuberantes na superfície de materiais têxteis e efeito tátil agradável.	Resíduos sólidos; Emissão de gases e água residuária limpa

Fonte: CPRH, 2001. Modificada pela autora.

2.2 O efluente têxtil e sua tratabilidade por processos biológicos

As águas residuárias geradas no processo industrial têxtil são caracterizadas, em geral, por alta coloração e salinidade e algumas vezes por níveis elevados de sulfato, principalmente por causa dos processos de tratamento incluídos na etapa de beneficiamento dos tecidos descritos anteriormente, gerador de grande parte da água residuária da indústria. Grandes variações para diversos parâmetros são comumente reportadas, como para Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), pH, cor, sulfato e salinidade (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

2.2.1 Corantes e aminas aromáticas

A coloração na água residuária têxtil é resultado de corantes não fixados nas diferentes etapas industriais, como o tingimento, alvejamento e lavagem (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; KÖCHLING *et al.*, 2016). Como potencial poluente dos corpos hídricos, dentre outros problemas, os corantes geram danos estéticos e podem prejudicar a transparência das águas (SOMASIRI *et al.*, 2008). Além disso, esses produtos são tóxicos para a vida aquática (CHUNG; STEVENS, 1993) e alguns produtos de sua redução são carcinogênicos e/ou mutagênicos (BROWN; DE VITO, 1993).

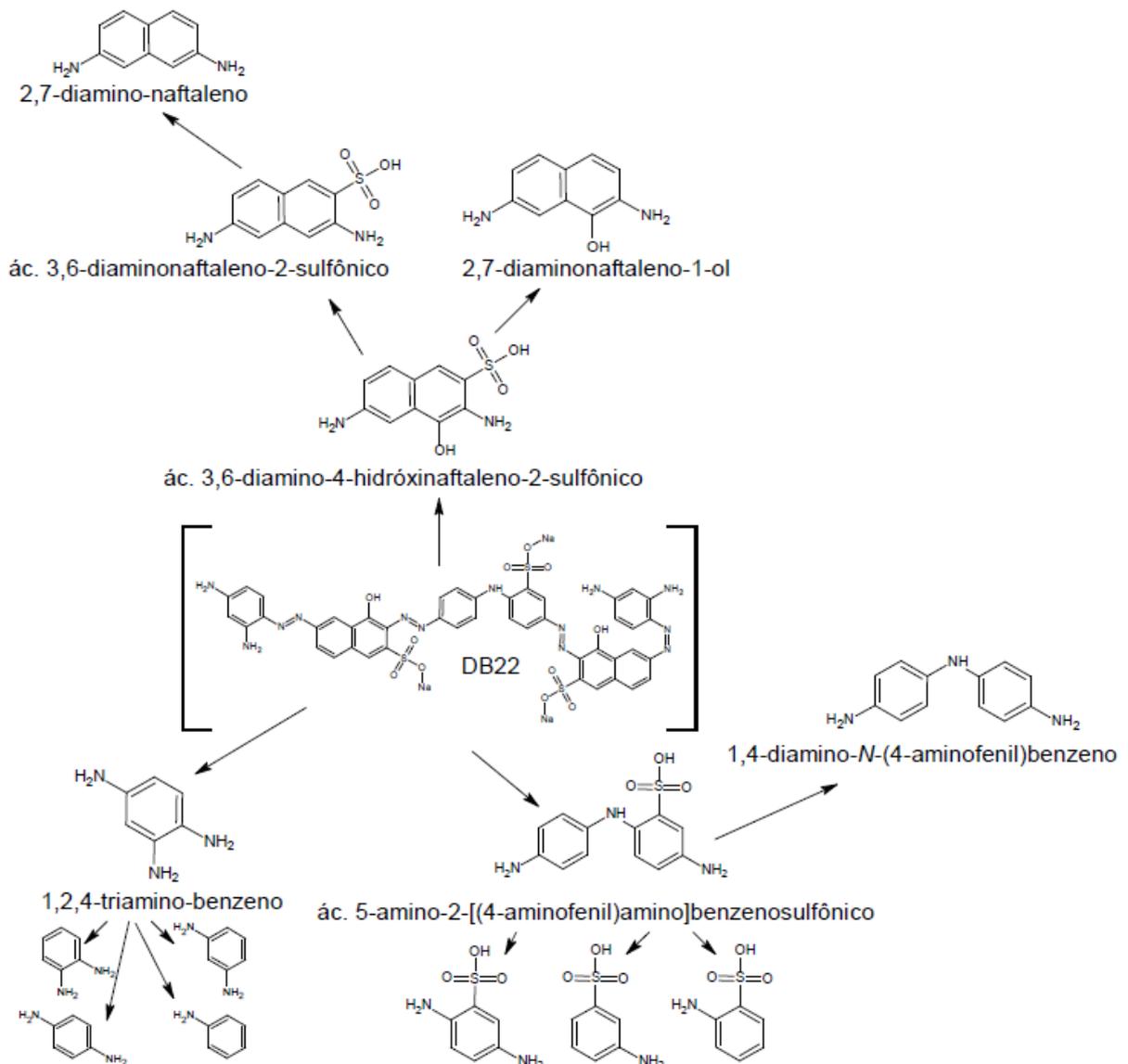
Os corantes são substâncias químicas que conferem cor às fibras, através de forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. O grupo cromóforo é a estrutura da molécula do corante responsável por conferir cor, podendo ser do tipo azo (-N=N-), carbonilo (-C=O), metino (-CH), entre outros (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Os corantes do tipo azo representam a classe de corantes mais utilizada na indústria têxtil e cerca de 50% do que é adicionado no processo produtivo segue para os corpos d'água através do efluente industrial despejado (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; SUDHA *et al.*, 2014).

Sob condições aeróbias, o oxigênio prevalece como acceptor de elétrons e a remoção de corante é dificultada. Por outro lado, a remoção de cor sob condições anaeróbias é decorrente da redução do corante: a quebra da ligação dupla de nitrogênio no corante azo envolve a transferência de 4 elétrons, sendo o corante o acceptor dos mesmos (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Sob essas condições, os corantes reduzidos podem gerar diversos tipos de aminas aromáticas, com potencial tóxico e recalcitrantes para o tratamento

anaeróbio. Portanto, a descoloração anaeróbia representa apenas uma primeira etapa de degradação dos corantes (SINGH; ARORA, 2011; CARLIEL *et al.*, 1998). O corante tetra-azo Direct Black 22 (DB22) e algumas potenciais aminas aromáticas formadas a partir da quebra das ligações azo sob condições anaeróbias são apresentados na Figura 01 (DA SILVA, 2016).

Figura 01 – Potenciais aminas aromáticas formadas na degradação anaeróbia do corante tetra-azo Direct Black 22.



Fonte: Da Silva, 2016.

De acordo com Pinheiro, Touraud e Thomas (2004), as aminas aromáticas são compostos químicos que contem um ou mais anéis aromáticos e agrupamento amino na sua estrutura molecular. Elas variam desde a anilina mais simples até moléculas altamente complexas. Os autores destacam ainda em sua revisão que diversas são as aminas aromáticas passíveis de tratamento aeróbio. Dessa forma, a degradação dos corantes azo no tratamento biológico requer condições anaeróbias e aeróbias, podendo ocorrer de forma sequencial ou simultânea, no mesmo reator em períodos diferentes ou em reatores distintos (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007).

No entanto, sob condições aeróbias, as aminas podem ser autoxidadas e novos compostos podem ser formados. Nesse processo, o oxigênio reage quimicamente com os produtos aromáticos através de radicais livres (TAN *et al.*, 2000). Os compostos formados, por sua vez, são bastante recalcitrantes e difíceis de serem degradados biologicamente, além disso, possuem alto peso molecular e absorvem cor no espectro visível (BARSING *et al.*, 2011; JONSTRUP *et al.*, 2011), prejudicando a medição da remoção de cor da água residuária. A autooxidação das aminas aromáticas pode ocorrer mais rapidamente do que a degradação biológica (TAN *et al.*, 1999; JONSTRUP *et al.*, 2011).

Para a etapa aerada, a microaeração tem sido estudada e pode representar economia financeira significativa para as indústrias, com resultados de remoção das aminas aromáticas semelhantes aos da aeração (DE MENEZES, 2017). Reatores contínuos anaeróbios e microaerados tem sido utilizados para o tratamento completo do efluente têxtil (remoção de DQO, sulfato, cor e aminas aromáticas) (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005). Dessa forma, o tratamento anaeróbio seguido de uma etapa microaerada surge como uma opção para o tratamento completo das águas residuárias com alto teor de corante azo.

2.2.2 Sulfato

Como já descrito, o sulfato é um aditivo de banhos de corantes ou pode ser formado pela oxidação/redução de espécies de enxofre utilizadas na etapa de beneficiamento. Quando despejado de forma inadequada em cursos d'água, em condições de anaerobiose, as bactérias reduzem o sulfato a sulfeto, composto potencialmente tóxico aos micro-organismos. Além disso, o íon pode provocar efeitos laxativos em seres humanos, no caso de água para consumo, incrustações em caldeiras e trocadores de calor em águas industriais e corrosão em coletores de rede de esgoto.

No ciclo bioquímico do enxofre, o sulfato, acceptor de elétrons, é convertido a sulfeto (forma mais reduzida) pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) em ambiente anaeróbio (Equação 1). Na presença do oxigênio, o sulfeto gerado pode retornar à forma mais oxidada (SO_4^{2-}).



Além dos substratos metanogênicos diretos (hidrogênio, formiato, acetato e metanol), as BRS também podem usar o propionato, butirato, lactato, etanol e alcoóis superiores, fumarato, succinato, maleato e compostos aromáticos. Algumas BRS são capazes de oxidar completamente os ácidos graxos voláteis (AGVs) para CO_2 e sulfeto como produtos finais, outras realizam uma oxidação incompleta formando acetato e sulfeto. *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* são gêneros comuns de BRS (SCHAECHTER, 2009).

A presença de sulfato no tratamento anaeróbio, etapa necessária para remoção de cor, pode gerar uma competição pelos doadores de elétrons nos reatores (DAMIANOVIC; FORESTI, 2007). No contexto do efluente têxtil, corantes e sulfato são ambos aceptores de elétrons e podem competir pelos elétrons disponíveis nos compostos orgânicos.

Por outro lado, o sulfeto, gerado a partir da redução do sulfato, pode também contribuir para a redução química dos azocorantes (PRATO-GARCIA; CERVANTES; BUITRÓN, 2013). Kalyuzhnyi, Yemashova e Fedorovich (2006) observaram o aumento das constantes de degradação de 4 corantes tipo azo (Acid Orange 6, Acid Orange 7, Methyl Orange e Methyl Red) devido à abundância de sulfeto quando o ambiente sulfetogênico foi predominante. Apesar de todos esses fatores, há poucos relatos na literatura que descrevem o papel da redução de sulfato em processos de descoloração (CERVANTES *et al.*, 2007). Por fim, a geração de sulfeto por meio de redução do sulfato pode também causar toxicidade a diferentes grupos de bactérias, em diferentes concentrações (CHEN, CHENG e CREAMER, 2008), comprometendo o meio ambiente aquático e também o tratamento biológico.

2.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

No beneficiamento, o processo de desengomagem das peças é responsável pela presença de amido no efluente da etapa em estudo, representando grande parcela da DQO presente no efluente e sendo, também, uma fonte de carbono e elétrons para a degradação anaeróbia no tratamento biológico.

A presença de doadores de elétrons é essencial para o tratamento biológico de águas residuárias ricas em sulfato (CAO *et. al.*, 2012). Como descrito por Lens *et al.* (1998), a relação DQO:SO₄²⁻ de 0,67 é necessária para remoção completa da material orgânica via redução do sulfato. No caso de valores mais altos, outros aceptores de elétrons devem ser reduzidos para a completa remoção da matéria orgânica, como corantes. De acordo com Liamleam e Annachatre (2007), para redução completa do sulfato, doadores de elétrons e fonte de carbono devem ser adicionados em efluentes com altas concentrações de sulfato e baixos valores de DQO.

Amaral *et al.* (2014) reportaram uma predominância da redução do sulfato sobre a redução do corante no tratamento anaeróbio de efluente real têxtil, assim, a suplementação de uma fonte externa de elétrons e carbono pode ser uma estratégia para alcançar a remoção simultânea dos dois poluentes. A avaliação de diferentes fontes de elétrons para superar esta competição no tratamento anaeróbio de águas residuais têxteis reais ainda é escassa. Hao *et al.* (2014) sugerem que diferentes doadores de elétrons podem gerar diferentes benefícios e prejuízos ao processo, e a escolha pelo melhor doador dependerá dos requisitos impostos pela reação desejada. Os doadores de elétrons comumente utilizados para tratamento de efluente com alto teor de sulfato são hidrogênio, metanol, etanol, acetato, lactato, propionato, butirato, açúcar e melão e sua escolha gera um impacto substancial na taxa de redução de sulfato (CAO *et. al.*, 2012).

Liamleam e Annachatre (2007) destacaram em sua revisão o etanol como um doador de elétrons atrativo para a redução do sulfato e que a completa oxidação do etanol a CO₂ apenas por bactérias redutoras de sulfato (BRS) já foi reportada. O melão, outra possível fonte de elétrons e carbono, contém principalmente açúcar, quando fermentado a lactose, pode também ser consumido pelas BRS. Além disso, no contexto agrícola em que o estado de Pernambuco está inserido, o melão representa um insumo de baixo custo e fácil obtenção.

O melão da cana-de-açúcar, cuja produção é significativa no estado de Pernambuco, é um subproduto das indústrias canavieiras que produzem principalmente álcool e açúcar. O caldo da cana, quando submetido ao processo de evaporação, gera o material rico em açúcares diversos e sacarose, que posteriormente é fermentado para produção de etanol e outros produtos.

2.2.4 Outros aspectos: salinidade, surfactantes

Outros aspectos que devem ser levados em consideração na caracterização do efluente têxtil e sua tratabilidade por processos biológicos são a presença de sais e sabão. Além dos fixadores específicos para cada corante, altas concentrações de sais, como sulfato de sódio, nitrato de sódio e cloreto de sódio são utilizados para auxiliar na máxima fixação dos corantes às fibras (CARLIEL *et al.*, 1998). A alta salinidade do efluente pode causar efeitos negativos às bactérias e prejudicar o tratamento biológico (WOOLARD; IRVINE, 1995). O efeito inibitório da presença de cloreto de sódio na remoção de DQO é esperado tanto no tratamento anaeróbio quanto no aeróbio (VYRIDES; BONAKDARPOUR; TUCKEY, 2014).

Além da salinidade, a presença de surfactantes e seus subprodutos, advindos dos processos de amaciamento, podem prejudicar o tratamento biológico, causando efeitos indesejáveis sobre a vida aquática e ecossistemas microbianos (MOTTERAN *et al.*, 2017). Dos surfactantes aniônicos utilizados no mercado, o sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) é um dos mais comuns, presente em produtos de limpeza como detergentes, sabão em pó, líquido e outros (HERA, 2013).

2.3 Normas e padrões de lançamento

Para ser despejado de forma adequada nos corpos d'água, o tratamento do efluente industrial têxtil deve alcançar os padrões de lançamento exigidos pelo órgão ambiental competente. Para as indústrias têxteis de Pernambuco, o lançamento deve estar de acordo com os requisitos exigidos pela Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) e também com as resoluções nº 20/1986, nº 357/2005 e nº 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Para a indústria têxtil, a CPRH (2001) indica alguns parâmetros de qualidade de efluentes finais factíveis de alcance, como:

DQO = 200 mg O₂.L⁻¹ (ou 80% CPRH, 2003)

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) = 93% (eficiência de remoção);

Cor = 75 mg.L⁻¹ PtCo (aparente)

A CPRH (2001) afirma, no entanto, que além dos padrões de lançamento, as reais necessidades do corpo receptor devem ser sempre consideradas para resguardar as suas

características de uso exigidas. Isto quer dizer que, embora a indústria têxtil possa oferecer padrões de emissão dentro das especificações previstas, é preciso restringi-las e/ou adequá-las em favor da qualidade do corpo receptor. Recomenda-se, ainda, utilizar os padrões constantes na resolução n.º 357 do CONAMA, que estabelece, por exemplo, o limite máximo de 250 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato, 75 mg.L⁻¹ Pt-Co para cor verdadeira e até 5 mg O₂.L⁻¹ de DBO como parâmetros que devem ser mantidos para rios de classe 2.

Além desses parâmetros, a CPRH ainda destaca a necessidade de se monitorar também a presença de surfactantes, para medição de excessos de detergentes, e de hidrocarbonetos, para o caso de indústrias de estamparia.

2.4 Reatores utilizados no tratamento têxtil

2.4.1 *Reatores em batelada*

O reator em batelada pode ser considerado um compartimento de degradação com biomassa suspensa e separação de líquido-sólido (METCALF; EDDY, 2003), não necessitando de decantadores para retenção da biomassa, graças às etapas de enchimento, reação, sedimentação e esvaziamento que ocorrem no mesmo. Neste tipo de reator, os substratos são adicionados no compartimento com agitação onde a reação ocorrerá. O tempo de reação depende de vários fatores, como característica do substrato, qualidade requerida para o efluente tratado, concentração da biomassa, etc. (SPEECE, 1996).

Para a indústria, esta configuração é aplicável para vazões pequenas e por permitir ajustes no tempo de tratamento de acordo com a produção de efluente, além de demandar menos área. Os reatores em batelada oferecem vantagens, ainda, para os estudos de cinética (SPEECE, 1996), pois são um dispositivo de simples instalação em laboratórios, necessitando pouco equipamento ou instrumento auxiliar e fornecendo bons resultados de cinéticas homogêneas (LEVENSPIEL, 1974). Configurações similares a estes reatores tem sido frequentemente utilizadas para avaliar a taxa de remoção de corantes, sulfato e diferentes fontes de carbono em ambiente anaeróbio (VAN DER ZEE; LETTINGA; FIELD, 2001; OYEKOLA; VAN HILLE; HARRISON, 2010; CAO *et al.*, 2012;).

2.4.2 *Reatores de fluxo contínuo*

Dos diversos tipos de reatores anaeróbios contínuos, o *Upflow Anareobic Sludge Blanket* (UASB) é o mais comumente utilizado. Três aspectos são importantes no reator: o afluente é inserido na parte inferior do reator e seu fluxo é ascendente, o separador de gás e sólidos e a saída do efluente. Ademais, algumas modificações em sua estrutura já foram sugeridas, como a adição de um tanque de sedimentação na saída do reator com recirculação dos sólidos ou o uso de meio suporte na parte superior do reator para melhorar a retenção da biomassa (METCALF; EDDY, 2003). Para Speece (1996) o UASB com meio suporte na parte superior do reator é chamado de reator híbrido e representa uma configuração vantajosa para superar os problemas de perda de lodo do UASB quando este produz lodo pouco denso, propício a desintegração e flotação.

Os reatores contínuos são usualmente empregados no estudo da cinética de reações heterogêneas, para reações difíceis de acompanhar, de cinética complicada, que dão origem a diversos produtos, reações muito rápidas ou em fase gasosa, etc. (LEVENSPIEL, 1974).

Para águas residuárias com alto nível de salinidade, Vyrides e Stuckey (2009) destacam ainda, que a saída constante dos solutos compatíveis, gerados pelas células como estratégia de sobrevivência para equilibrar a pressão osmótica entre o citoplasma e o meio, é uma vantagem fornecida por essa configuração em relação aos reatores em batelada. No estudo realizado pelos autores, quando o tratamento do efluente salino foi feito em reatores em batelada, os solutos compatíveis excretados pelas células eram removidos a cada esvaziamento e, a cada enchimento, a biomassa consumia o substrato para a produção de novos solutos, resultando em menor produção de metano. Já em reator contínuo, os solutos compatíveis não removidos abruptamente facilitaram a manutenção do equilíbrio osmótico e o sistema apresentou melhor desempenho.

No tratamento das águas residuárias da produção têxtil, o reator UASB tem sido utilizado para a remoção da cor, como primeira etapa do tratamento, seguido de um biofiltro submerso aerado de fluxo ascendente para remoção das aminas aromáticas, completando o tratamento (FERRAZ JR *et al.*, 2011; DA SILVA *et al.*, 2012; AMARAL *et al.*, 2014; VYRIDE; BONAKDARPOUR; TUCKEY, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado no presente estudo foi fornecido por uma indústria localizada na cidade de Toritama, inserida no Polo de Confecção do Agreste de Pernambuco. A indústria tem como principal atividade o beneficiamento de peças de jeans e alguns dos processos realizados são: desengomagem, alvejamento, corrosão, tingimento, amaciamento, entre outros. A Figura 02 mostra o resultado do beneficiamento típico realizado na indústria, em que uma peça de jeans bruto (blue jeans ou índigo jeans) é transformada em jeans com coloração alaranjada.

Figura 02 – Beneficiamento realizado na indústria fornecedora da água residuária.



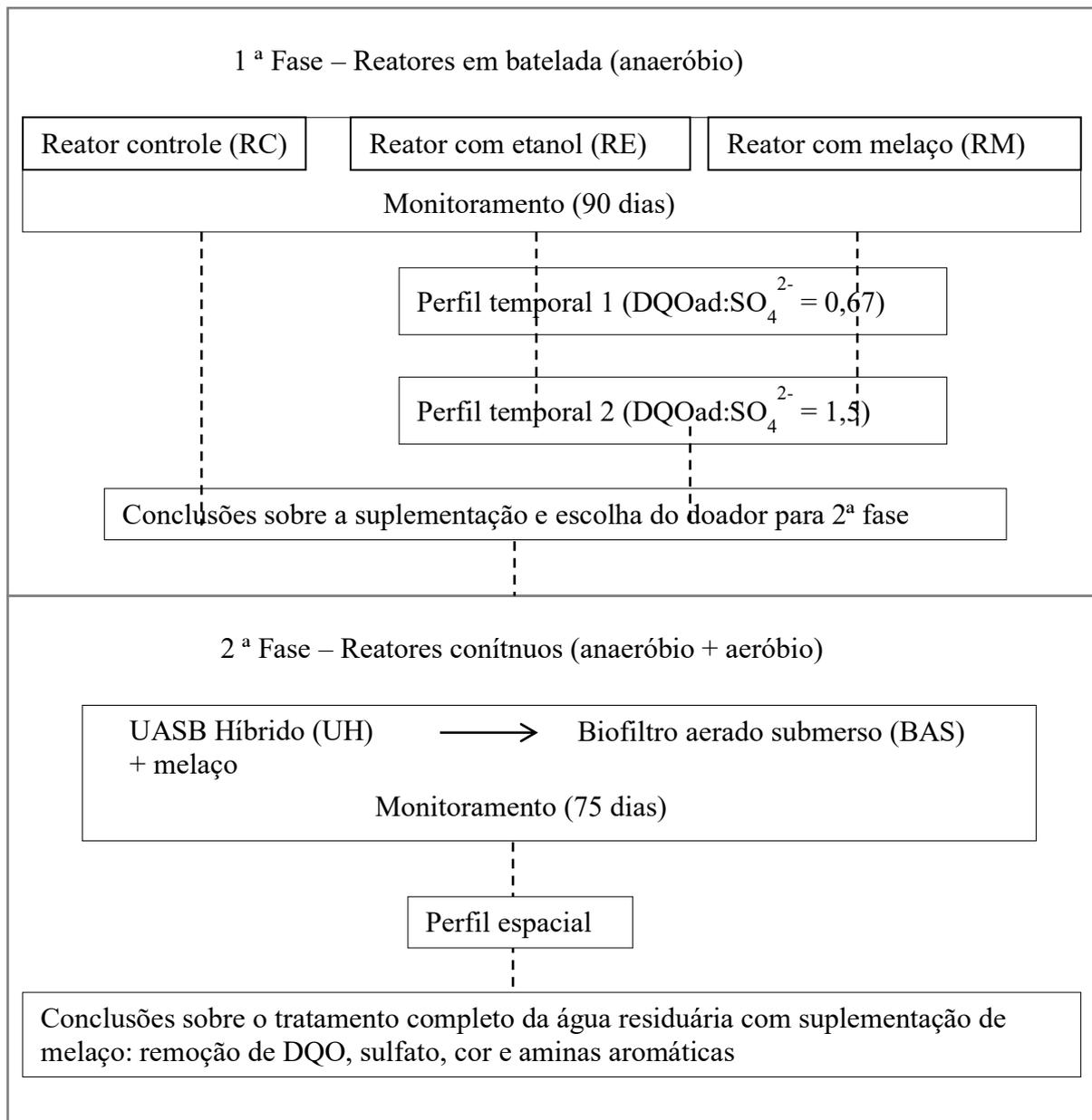
Fonte: Elaborada pela autora.

O efluente gerado na indústria é armazenado em um tanque de equalização antes de seguir para o tratamento físico-químico. O efluente utilizado no estudo era coletado, aproximadamente, a cada 15 dias para a fase 1 e mensalmente durante a fase 2, sempre da saída do tanque de equalização, e armazenado sob 4° C durante toda sua utilização na pesquisa. A partir daqui, o efluente da indústria coletado para a pesquisa será chamado apenas de água residuária. Os termos afluente e efluente serão utilizados apenas quando referente ao sistema de tratamento da pesquisa, entrada e saída dos reatores, respectivamente. O afluente era filtrado em peneira nº 200 de abertura 0,075 mm - 200 mesh para retirada das fibras de jeans presentes na água residuária.

O estudo consistiu de duas fases de experimento (Figura 03). Na primeira fase do estudo, foram utilizados 3 reatores em bateladas sequenciais para avaliar a influência das fontes externas de elétrons e carbono, etanol e melão, na remoção do sulfato e da cor proveniente da mistura de diferentes corantes utilizados no processo industrial. O experimento durou cerca de 90 dias.

Na segunda fase do estudo, foram utilizados 2 reatores contínuos em série (UASB híbrido e um biofiltro aerado submerso - BAS) para avaliar o tratamento completo da água residuária com a suplementação do melão, doador escolhido a partir da fase 1, para remoção de cor, sulfato (ambos no UASB híbrido, primeiro reator) e das aminas aromáticas (BAS – microaerado, segundo reator). O experimento durou cerca de 75 dias.

Figura 03 – Fluxograma das duas fases experimentais desenvolvidas no estudo.



Fonte: Elaborada pela autora.

As análises realizadas durante os dois experimentos estão descritas na Tabela 02. Mais detalhes acerca de cada fase e suas respectivas análises serão dados nos próximos tópicos.

Tabela 02 – Análises realizadas durante as duas fases experimentais do estudo.

Parâmetro	Frequência	Método
OD	3 x (semanal 2ª fase)	Hach – Modelo sc200
Salinidade	3 x (semanal)	
pH	3 x (semanal)	Hach – Modelo HQ40d
ORP	3 x (semanal)	
DQO	2 x (semanal)	SM 5220D
Carboidratos	2 x (semanal 2ª fase)	Yemm e Willis (1954)
Sulfato	2 x (semanal)	SM 4500SO ₄ ²⁻ E
Sulfeto	2 x (semanal)	SM 4500S ²⁻ F
Cor (ABS)	2 x (semanal)	ABS no pico máximo visível
Aminas aromáticas	2 x (semanal)	Pinheiro <i>et. al.</i> (2004)
Alcalinidade	2 x (semanal)	SM 2320B
DBO _{5,20}	Por lote	SM 5210BODB
Nitrogênio NTK	Por lote	SM 4500N _{org} B
Nitrogênio amoniacal	Por lote	SM 4500N-NH ₃ C
Fósforo total	Por lote	SM 4500P D
Cloretos	Por lote	SM 4500Cl D
LAS	Por lote	Cromatográfico
AGVs	Perfil 2ª fase	Cromatográfico
Sólidos	Início e final da 1ª fase	SM 2540

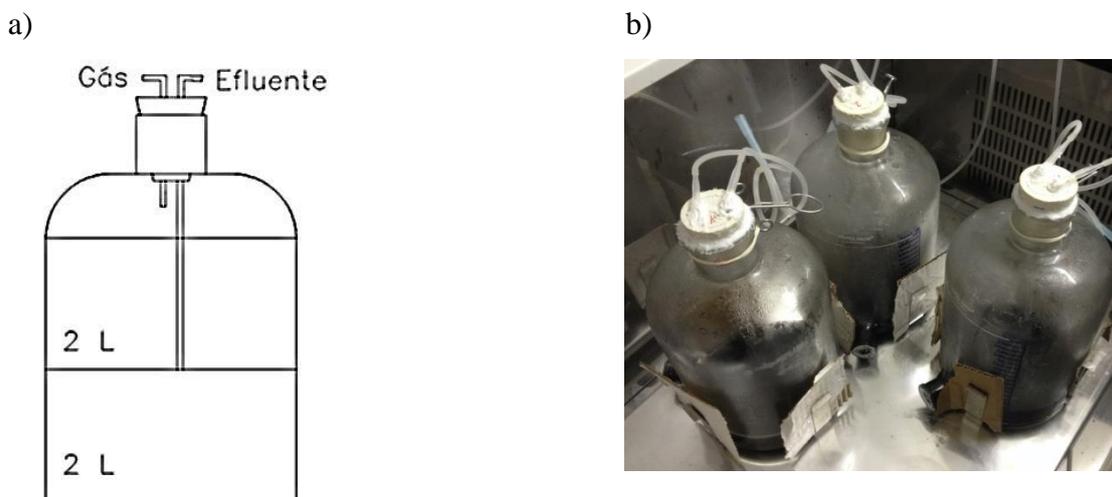
Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 Experimento com reatores em bateladas sequenciais (fase 1)

3.1.1 Reatores

Três reatores de vidro foram utilizados na primeira fase (Figura 04): o reator controle (CR), em que apenas a água residuária da indústria era adicionada, sem suplementação externa de carbono; o reator com etanol (RE) e o reator com melão (RM), em que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) externa de $1200 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ era adicionada nas formas de etanol e melão, respectivamente, à água residuária afluyente do sistema.

Figura 04 – Reatores em batelada utilizados na fase 1.



Fonte: Elaboradas pela autora.

Os reatores utilizados tinham 4 L de volume útil e 2 L de volume de troca (50%) (Figura 04a e 04b). O tempo de ciclo de cada batelada era de 24h e o tempo de detenção hidráulico (TDH), conseqüentemente, de 48h. As 24h de ciclo foram divididas em: 15 minutos de enchimento (por gravidade), 23 horas de reação, 30 minutos de sedimentação e 15 minutos de esvaziamento (por gravidade). Os reatores eram mantidos a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, sob agitação constante de 75 rpm no tempo de reação, na plataforma de agitação orbital da *Innova - WEG*.

3.1.2 Lodo do inóculo

Os reatores foram inoculados com $2 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ (licor misto) do lodo de um reator UASB em escala piloto já usado para o tratamento de águas residuária têxtil (AMARAL *et al.*, 2014). Considerando a DQO adicionada de etanol ou melão, a carga orgânica aplicada ao

lodo inicial era de 0,3 kg DQO/kg SSV.d. Após o término da primeira fase, a concentração dos sólidos suspensos voláteis foi novamente calculada através do método gravimétrico (SM 2540) com estufa *Fanem 375 Se* e mufla *Quimis 318 D 24*.

3.1.3 Água Residuária (afluente do sistema)

Para a primeira fase da pesquisa, foram necessários 5 lotes de água residuária coletados na indústria. Os lotes apresentaram grande variação nos parâmetros analisados. A concentração variou de 500 a 1900 mg $\text{SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ para sulfato; de 6 a 12‰ para salinidade; de 200 a 1200 mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ para DQO e de 160 a 650 mg Pt-Co. L^{-1} para cor, consequência da mistura de diversos tipos de corantes utilizados no processo industrial durante o período de estudo, que resultou em absorvâncias mínima e máxima de 0,086 e 0,487, respectivamente, no comprimento de onda do pico característico da água residuária (667 nm). O pH variou entre 5,6 e 7,5 e foi corrigido para 7 com bicarbonato de sódio p.a. (Química Moderna) em pó quando menor que 6.

3.1.3.1 Suplementação com Etanol e Melaço

O etanol (*Quimis*®, grau de pureza 99,5%) foi escolhido como um dos doadores de elétrons devido à sua ampla utilização em outros estudos aplicados ao tratamento de águas residuárias têxteis (FIRMINO *et al.*, 2010, AMORIM *et al.*, 2013, RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015; HU *et al.*, 2015) e sua significativa produção no estado de Pernambuco. Para a utilização do etanol, nenhum preparo prévio foi realizado.

Embora não seja amplamente utilizado em estudos com tratamento deste tipo, o melaço foi escolhido como o segundo doador de elétrons devido ao contexto agrícola em que o estado de Pernambuco está inserido de significativa produção de cana de açúcar e a possibilidade de fácil obtenção do insumo por indústrias têxteis do agreste. O melaço utilizado foi do tipo comercial (Mel Bom – Melaço de Cana de Açúcar, 95% carboidrato, produzido em Pernambuco) e, para facilitar o manejo, o doador era diluído em água deionizada.

A quantidade adicionada de etanol e da solução de melaço era calculada com base na DQO da solução e na concentração desejada para o afluente (1200 mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) determinada com base nos valores históricos de sulfato apresentados pela indústria, para garantir que a relação entre a concentração de DQO adicionada e a concentração de sulfato presente na água residuária fosse sempre maior que 0,67.

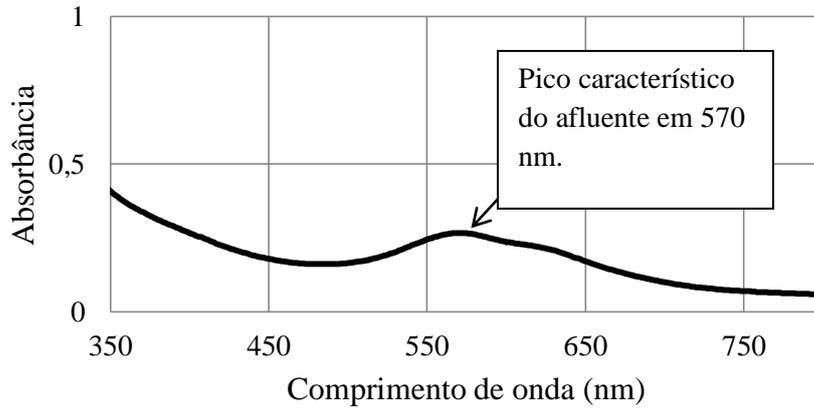
Os dois doadores eram mantidos sob refrigeração a 4° C antes da alimentação nos reatores durante todo o período de utilização. Para evitar a degradação do melaço, a solução era feita semanalmente.

3.1.4 *Análises e monitoramento*

Durante os 72 dias de monitoramento, pH, potencial de oxirredução (ORP) e salinidade foram medidos 3 vezes por semana, utilizando equipamento para análise de multiparâmetros portátil, da *Hach – Modelo HQ40d*. Os outros parâmetros de monitoramento foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO) (5220D) da amostra centrifugada (a 3000 rpm durante 15 minutos) com o digestor *Merck, Spectroquant® TR 420* e espectrofotômetro *Hach - Modelo DR/2010*; sulfato ($4500\text{SO}_4^{2-}\text{E}$) utilizando o espectrofotômetro *Hach - Modelo DR/2010*; cor; amins aromáticas (qualitativamente) e alcalinidade (2320B). Todos os parâmetros foram medidos 2 vezes por semana, no afluente e no efluente dos três reatores. Com exceção da cor e das amins aromáticas, todos os parâmetros foram medidos de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Do resultado obtido da análise de DQO, foi descontada a DQO teórica gerada pelo sulfeto (2 g DQO/g sulfeto) ($4500\text{S}^{2-}\text{F}$). É importante salientar que as análises realizadas com amostras do afluente e efluente foram obtidas no mesmo dia e não em dias consecutivos.

A escala de medição de cor Platina-Cobalto não foi utilizada devido à turvação das amostras de efluente causada pela oxidação do sulfeto quando em contato com o ar, interferindo significativamente na medição. Dessa forma, com o mínimo de aeração possível na hora da coleta, a medição da cor foi feita paralelamente à medição das amins aromáticas através de varreduras espectrofotométricas de 800 a 190 nm com o espectrofotômetro *Hitachi– Modelo U-2910*. A cor era medida através do valor da absorbância no comprimento de onda na faixa do visível que apresentasse o maior pico característico do afluente, como mostra a Figura 05.

Figura 05 – Varredura de uma amostra de afluente, com pico de cor no comprimento de onda 570 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

A faixa UV (de 200 a 350 nm) foi utilizada para observação da presença das aminas aromáticas nas amostras, evitando interferências da cor visível (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Todas as amostras eram centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos e analisadas o mais rápido possível. Quando necessário, as amostras eram diluídas e o resultado obtido era corrigido de acordo com a diluição feita.

As eficiências de remoção de DQO, sulfato e cor eram calculadas através da diferença entre o valor afluente e o valor efluente, dividido pelo valor afluente e multiplicado por 100 para obter o resultado final na forma de porcentagem.

Para caracterização da água residuária, além das análises já mencionadas, foram realizadas também análises de cloretos (SM 4500ClD), sulfonato de alquilbenzeno linear (em inglês: Linear alkylbenzene sulphonate ou LAS) (cromatográfico), nitrogênio total NTK (SM 4500N_{org}B) e amoniacal (SM 4500N-NH₃C), fósforo total (SM 4500P D) e DBO_{5,20} (SM 5210BODB).

3.1.5 Perfil temporal

Dois perfis temporais foram realizados em RE e RM, ao final do período de monitoramento. No primeiro perfil a relação entre a DQO adicionada e o sulfato foi de 0,67, enquanto que no segundo perfil, essa relação foi de 1,5, o que nos permitiu avaliar a influência dessas duas relações DQO:SO₄²⁻ sobre o desempenho do processo. Os perfis foram

executados durante um ciclo inteiro de 24h, em que foram medidos os valores de DQO, sulfato, sulfeto e cor a cada 2 horas.

Para os parâmetros sulfato e cor, a cinética de degradação foi calculada a partir das equações de ordem zero (Equação 2) e primeira ordem (Equação 3), descritas por Levenspiel (1974), em que C e C_0 são as concentrações do reagente em um determinado tempo t e no momento inicial da reação t_0 , respectivamente. A constante k_0 representa a velocidade da degradação para o ajuste de ordem zero e k_1 para a cinética de primeira ordem. As melhores correlações de ajuste cinético indicaram as equações que melhor representaram a degradação do composto.

$$C=C_0+k_0(t-t_0) \quad (2)$$

$$C=C_0 \cdot e^{k_1(t-t_0)} \quad (3)$$

3.1.6 *Análise estatística*

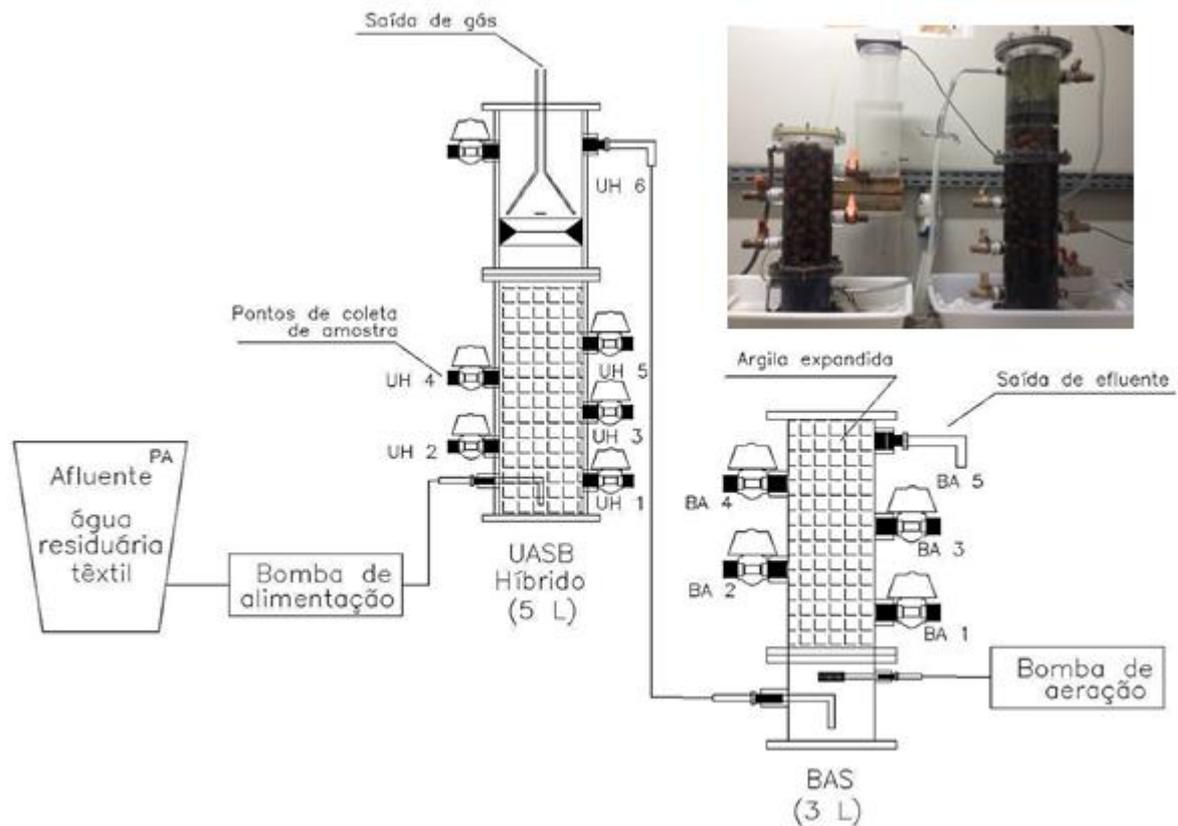
Como ferramenta de comparação dos resultados de eficiência de remoção de cor, DQO e sulfato em RE e RM, com objetivo de atestar o melhor doador de elétrons e fonte de carbono (etanol e melaço), foi utilizado o teste t de Student, no qual foi considerada a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) para a similaridade entre as eficiências de tratamento ($p < 0,05$) e a hipótese alternativa ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$), em que a hipótese H_0 é rejeitada com intervalo de confiança de 95%, refletindo um nível de significância de 0,05.

3.2 Experimento com reatores contínuos em série (fase 2)

3.2.1 *Reatores*

Foram utilizados dois reatores de acrílico de 5 L e 3 L, com altura de 54 e 35 cm para o UASB híbrido (UH) e o biofiltro aerado submerso (BA), respectivamente, que foram preenchidos com argila expandida (2 cm de diâmetro) para imobilização e melhor retenção da biomassa, reduzindo o volume útil de ambos para 2,9 L e 1,8 L (Figura 06). Optou-se pelo uso de reatores contínuos para que não houvesse acúmulo de gás sulfídrico formado da redução do sulfato em ambiente anaeróbico. O material suporte nos reatores foi utilizado para evitar a perda de biomassa no efluente. Os reatores eram mantidos a $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

Figura 06 – Fotografia dos reatores e esquema ilustrativo da configuração geral do sistema utilizado na fase 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

A vazão de entrada do afluente no UASB foi ajustada para 2,0 mL/min e o TDH em UH foi mantido em 24h. A bomba utilizada para a alimentação do sistema foi a *Masterflex L/S model 7519-06*.

Em BA, a aeração foi realizada por bomba de aquário *Big Air® modelo A360*, com auxílio de válvula de controle de fluxo e de pedra difusora de ar. A concentração do oxigênio dissolvido (OD) era mantida abaixo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ no ponto de saída do efluente.

3.2.2 Lodo do inóculo

O reator UH foi inoculado com a mistura do lodo proveniente dos três reatores utilizados na fase 1. A concentração inicial do lodo foi de $5,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$ no licor misto. O biofiltro submerso microaerado não foi inoculado. A carga orgânica volumétrica (COV) teórica em UH era de $0,99 \text{ kg DQO/m}^3.\text{d}$ e a carga orgânica aplicada ao lodo (COL) era de $0,18 \text{ kg DQO/kg SSV.d}$ considerando apenas a DQO suplementada.

3.2.3 *Água Residuária (afluente do sistema)*

Para a fase 2, foram utilizados apenas 3 lotes de água residuária coletados na indústria. A concentração variou aproximadamente de 500 a 900 mg $\text{SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ para sulfato; de 3,7 a 5,8‰ para salinidade; de 250 a 890 mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ para DQO e de 345 a 502 mg $\text{Pt-Co} \cdot \text{L}^{-1}$ para cor, que resultou em absorbâncias mínima e máxima de 0,151 e 0,268, respectivamente, no comprimento de onda do pico característico da água residuária. O pH esteve sempre acima de 7.

3.2.3.1 Suplementação Melão

O melão foi o doador escolhido para ser adicionado na segunda fase experimental. Com base no que foi verificado na fase 1, apresentado posteriormente nos resultados, a suplementação foi diminuída para apenas 1000 mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. A preparação e utilização da solução de melão se deu da mesma forma que na fase 1.

3.2.4 *Análises e monitoramento*

As análises de monitoramento foram as mesmas da primeira fase, realizadas segundo as mesmas metodologias e nas mesmas frequências, acrescidas da análise de carboidratos totais (YEMM; WILLIS,1954) e OD, medido com o oxímetro da *Hach - modelo sc200*. Os pontos de coleta de amostras do monitoramento foram: afluente (PA), efluente de UH (Ponto UH6) e efluente de BA (BA5).

3.2.5 *Perfil espacial*

Ao final do período de monitoramento, um perfil espacial foi realizado nos dois reatores, no qual amostras foram coletadas dos pontos UH2, UH3, UH5 e UH6 no reator UH e nos pontos BA1, BA 3 e BA5 no reator BA, além do ponto afluente PA (Figura 06). Das amostras coletadas, foram analisados os valores de DQO, carboidrato, sulfato, sulfeto, cor, aminas aromáticas, alcalinidade parcial e AGV (cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama - GC-FID *Agilent Technologies 7890A*), além dos parâmetros medidos com sonda: pH, potencial oxirredução e OD.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atividades desenvolvidas na indústria em estudo

Vários são os processos realizados na indústria em estudo, dentre eles, alguns são predominantes e tem mais influência na qualidade da água residuária gerada. Esses processos estão descritos na Tabela 03.

Tabela 03 – Descrição dos processos mais relevantes realizados no beneficiamento do jeans da indústria em estudo.

Processos	Objetivos	Produtos utilizados
Estonagem	Desengomar: retirar a goma das peças	Desengomante não especificado
Corrosão	Efeitos nas peças: riscos, cortes, manchas (Figura 07a).	Permanganato de potássio
Neutralização	Finalizar os efeitos de corrosão, anular a ação do permanganato de potássio.	Metabissulfito de sódio
Alveamento	Tornar a peça branca	Cloro, peróxidos em água quente Corantes diversos (Figura 07b), sendo os do tipo AZO os mais utilizados.
Tingimento	Fornecer cor às peças	Fixadores álcalis e ácidos: soda cáustica, ácido acético, barrilha Auxiliador: Cloreto de sódio (diminuição da solubilidade do corante)

Fonte: Elaborada pela autora.

A indústria trata a água residuária gerada no beneficiamento das peças por processos físico-químicos (Figuras 07c e 07d), com a utilização de óxido de cálcio, policloreto de alumínio e polímero, para coagulação e decantação do líquido após tratamento preliminar e equalização nos tanques (Figura 07e e Figura 07f). A água residuária tratada (Figura 07g) é lançada no rio Capibaribe e o lodo químico formado (Figura 07h) é disposto em leitos de

secagem e posteriormente enviado para aterro sanitário.

Figura 07 – Fotos da indústria fornecedora da água residuária.

a) Efeito de corrosão nas peças.



b) Corantes diversos para tingimento.



c) Aplicação do tratamento físico-químico.



d) Aplicação do tratamento físico-químico.



e) Tratamento preliminar.



f) Tanque de equalização.



g) Água residuária após o tratamento.



h) Lodo químico.



Fonte: Elaboradas pela autora.

4.2 Experimento com reatores em bateladas sequenciais (fase 1)

4.2.1 *Água Residuária (afluente do sistema)*

A partir dos dados obtidos na fase experimental 1, uma caracterização dos cinco lotes de água residuária coletados na indústria e utilizados na primeira fase do experimento foi realizada e está apresentada na Tabela 04. Os parâmetros DQO, sulfato, cor por absorbância, alcalinidade, salinidade e pH foram parâmetros de monitoramento, os outros parâmetros foram medidos apenas na chegada de cada lote. O pH dos lotes 3 e 4 foram corrigidos para 7 com bicarbonato de sódio antes do uso nos reatores.

Tabela 04 – Caracterização dos lotes de águas residuárias utilizados na fase experimental 1.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	497,5 ± 167,5	472,2 ± 167,9	694,1 ± 214,7	991,1 ± 176,8	490,0 ± 70,8
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	896,1 ± 27,6	573,9 ± 97,4	1101,0 ± 29,1	1413,3 ± 374,8	1568,6 ± 50,8
DQO:SO ₄ ²⁻	0,56 ± 0,2	0,83 ± 0,3	0,63 ± 0,2	0,71 ± 0,1	0,31 ± 0,1
Cor (ABS - 667 nm)	0,083 ± 0,006	0,354 ± 0,107	0,463 ± 0,033	0,226 ± 0,075	0,242 ± 0,011
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	55,9 ± 2,7	196,8 ± 24,8	-	-	603,6 ± 34,8
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	84,2 ± 7,4	279,3 ± 13,1	109,5	117,3	427,3 ± 92,5
Salinidade (‰)	7,2 ± 0,2	6,2 ± 0,2	7,5 ± 0,1	12,6 ± 0,2	11,2 ± 0,1
pH	6,6 a 7,5	6,8 a 7,4	5,62	5,7	6,5 a 6,7
Potencial Oxirredução (mV)	42,28 ± 38,6	25,5 ± 26,1	-18,7 ± 5,9	-190,8 ± 140,1	-40,1 ± 59,8
DBO _{5,20} (mg O ₂ .L ⁻¹)	60	140	320	580	160
Nitrogênio NTK (mg N-NTK.L ⁻¹)	14,6	14,3	15,5	20,5	21,0
Nitrogênio amoniacoal (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	5,8	6,6	5,8	5,3	6,8
Fósforo (mg P-PO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	0,1	0,8	0,6	0,1	0,3
DQO:N:P	500:14,7:0,1	500:15,2:0,8	500:11,2:0,5	500:10,3:0,1	500:21,4:0,6
Cloretos (mg Cl.L ⁻¹)	3698,9	3498,9	3998,8	4898,9	4998,5
Cor real (mg Pt-Co.L ⁻¹)	168	652	399	462	570
LAS (mg.L ⁻¹)	<1	<1	<1	<1	<1

Fonte: Elaborada pela autora.

Os lotes coletados na indústria apresentaram ampla variação na maioria dos parâmetros analisados. O valor de DQO mais alto ($991 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), no lote 4, coincidiu com o maior valor de $\text{DBO}_{5,20}$ ($580 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), como consequência da maior concentração de amido retirado das peças durante a desengomagem, processo predominante na indústria no momento da coleta do lote. As maiores concentrações de sulfato e de cloretos ocorreram devido aos processos de corrosão e tingimento, respectivamente, resultando também em valores mais altos de salinidade, um problema para o tratamento. As tonalidades e as absorvâncias dos lotes coletados também apresentaram significativa variação.

Os valores de potencial de oxirredução variaram também por lote e por tempo de armazenamento da água residuária. Os lotes 3 e 4 não apresentaram alcalinidade a bicarbonato, por isso, o pH foi corrigido conforme descrito previamente. Para o tratamento biológico anaeróbio, Metcalf e Eddy (2003) recomendam que a relação de DQO:N:P seja de 500:5:1. Os lotes de água residuária utilizados na primeira fase mostraram suficiente concentração de nitrogênio, porém baixo valor de fósforo, se comparados com a recomendação. No entanto, com o objetivo de evitar custos adicionais para a indústria, não houve correção do teor de fósforo no afluente. Por causa do prejuízo causado pela alta salinidade apresentada no lote 4 (discutido posteriormente), o último lote foi diluído com água da torneira (1:1 v/v) para que a salinidade fosse mantida próxima a 6‰.

4.2.2 Monitoramento dos reatores

Durante o período experimental, além da correção do pH dos lotes 3 e 4, bicarbonato de sódio foi adicionado a RM nos primeiros 8 dias, na mesma quantidade de melaço ($1200 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), devido à rápida fermentação desta fonte de carbono. Para RE e RC, o pH permaneceu sempre acima de 6,0 e não foi adicionado nenhum tampão. Os valores de pH para o afluente e o efluente de RC, RE e RM foram de $6,9 \pm 0,3$; $6,8 \pm 0,3$; $7,0 \pm 0,3$; e $6,5 \pm 0,3$, respectivamente.

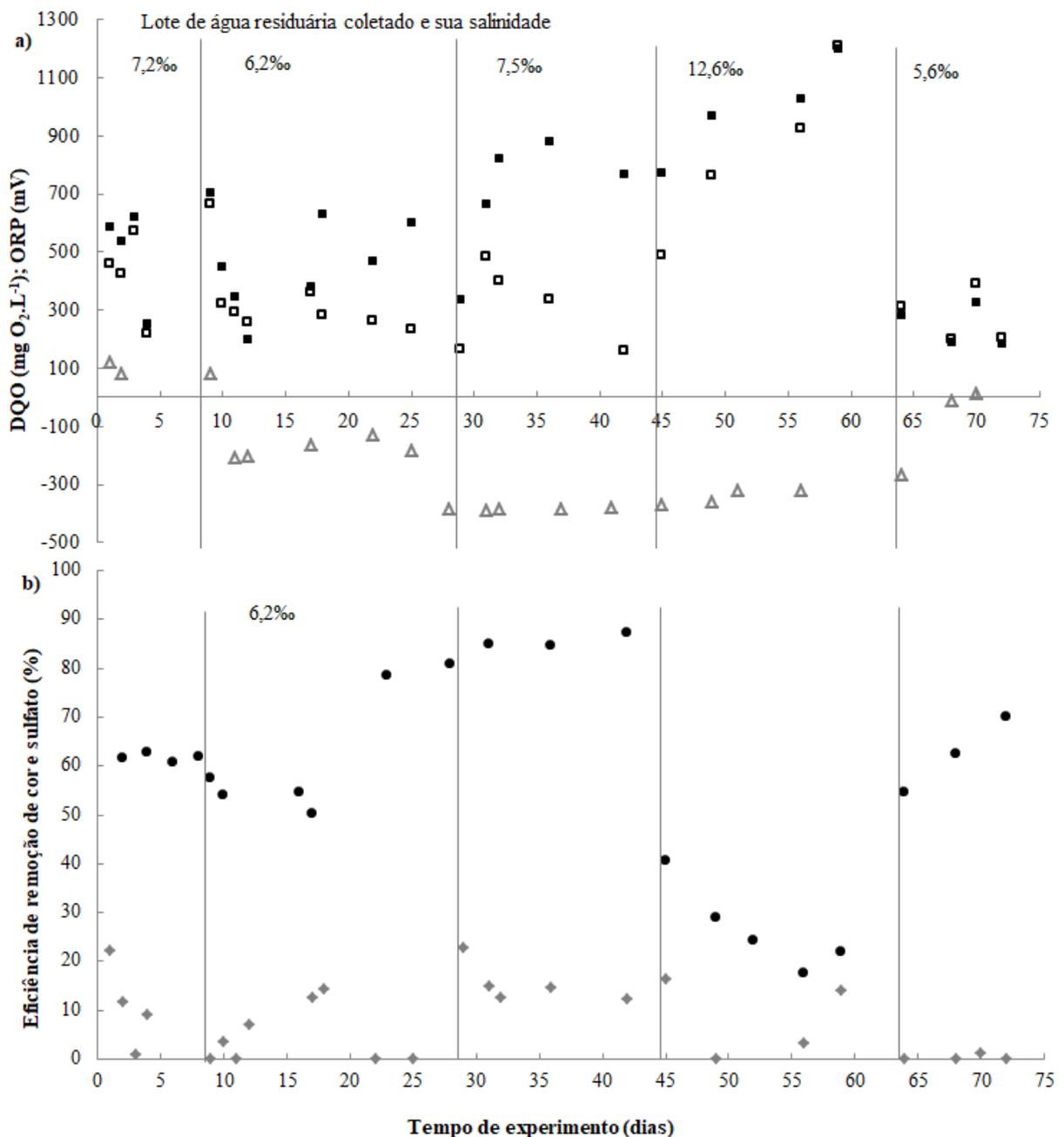
4.2.2.1 Reator controle (RC)

Foi observada uma fase lag de 18 dias para remoção de DQO (Figura 08a). Próximo ao dia 42 de operação, a eficiência máxima de remoção de 79% foi atingida. Com relação ao sulfato, até o dia 29, a remoção foi baixa e inconstante e, após esse período, a remoção de sulfato ocorreu de forma muito tímida, não passando dos 25% de eficiência (Figura 08b).

Apesar das bactérias redutoras de sulfato (BRS) serem capazes de utilizar vários doadores de elétrons para o seu crescimento, moléculas de baixo peso molecular, como lactato, formiato e etanol (ou hidrogênio), geralmente são os compostos oxidados pelas BRS (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007), principalmente pelas espécies *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*.

Devido ao processo de desengomagem, o amido pode representar boa parte da DBO presente no afluente do sistema e é uma fonte de carbono, embora não seja um substrato direto para as BRS (MUYZER; STAMS, 2008). Além disso, durante a maior parte do experimento, a relação DQO:SO₄²⁻ para o RC se manteve próxima ao valor estequiométrico de 0,67, sugerido por Lens *et al.* (1998) para completa remoção da fonte de carbono via redução do sulfato. Portanto, a DQO presente na água residuária da indústria não se mostrou facilmente degradável ou disponível para as BRS.

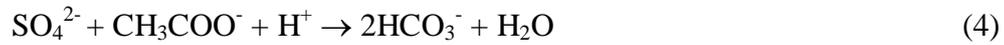
Figura 08 – Resultados obtidos durante a operação de RC, fase 1, para (a) DQO no afluente (■), DQO no efluente (◻) e ORP do efluente (△) e (b) eficiência de remoção de cor (●) e sulfato (◆).



Fonte: Elaborada pela autora.

A remoção de DQO e sulfato esteve associada ao comportamento da alcalinidade e do potencial de oxirredução (ORP). A melhor eficiência de remoção de sulfato (23%) foi observada próxima ao dia 30 (Figura 08b), quando ORP atingiu $-384,7\text{mV}$ (Figura 08a) e quando houve produção significativa de alcalinidade a bicarbonato, de $489,5\text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$

no afluente a 1183,7 mg CaCO₃.L⁻¹ no efluente (Tabela 05). No mesmo dia, a remoção de cerca de 248 mg SO₄²⁻.L⁻¹, considerando o acetato como doador de elétrons para a sulfetogênese (Equação 4 – HARPER; POHLAND, 1986), resultou na formação de 315,2 mg HCO₃⁻.L⁻¹, equivalente a 227,3 mg CO₂.L⁻¹ (Equação 5) e a 516,7 mg CaCO₃.L⁻¹ de alcalinidade (Equação 6).



Com base nos cálculos apresentados acima, portanto, neste dia, a sulfetogênese foi responsável por cerca de 74% da produção da alcalinidade a bicarbonato de 694,2 mg CaCO₃.L⁻¹. Ademais, outras rotas podem ter contribuído para o restante da produção de alcalinidade, como a metanogênese a partir do acetato (HARPER; POHLAND, 1986). No melhor momento da redução de sulfato, entre os dias 30 e 45, a produção média de sulfeto foi de 78 ± 16 mg S²⁻.L⁻¹ em RC.

Tabela 05 – Valores de alcalinidade durante a fase experimental 1.

Dia	Salinid.	Afluente		RC efluente		RE efluente		RM efluente	
		A.P.	A.T.	A.P.	A.T.	A.P.	A.T.	A.P.	A.T.
3	7,2‰	57,8 (321,7*)	87,5 (354,6*)	178,7	210,8	309,9	562,8	282,1	611,8
10	6,2‰	214,3	345,2	144,9	384,5	385,7	600,2	211,5	520,8
18		179,3	270	222,7	313,2	495,9	860,5	289,7	702,4
30	7,5‰	489,5	659,0	1183,7	1772,3	1354,3	1806,6	1458,0	1910,6
43		864,0	1283,0	1237,7	1717,2	2013,1	2700,0	2324,2	3101,0
46	12,6‰	598,3	928,8	760,3	1026,0	1773,4	2378,2	1913,8	2592,0
59		2246,4	3086,7	1737,8	2458,6	2241,2	3168,9	2116,4	3058,6
65		319,7	527,0	175,0	339,1	922,3	1311,1	868,3	1298,2
69	5,6‰	324,0	410,4	118,8	250,6	887,8	1164,6	788,4	1064,9
73		261,6	344,4	172,2	250,7	817,5	991,9	797,9	926,5

Fonte: Elaborada pela autora. *alcalinidade em RM quando o tampão foi adicionado. A.P. = Alcalinidade parcial; A.T. = Alcalinidade total (mg CaCO₃.L⁻¹).

Embora o valor de ORP de -220 mV tenha sido citado como padrão para a redução de sulfato (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007), no presente estudo, valores de ORP próximos a -400 mV foram observados quando o tratamento atingiu as melhores eficiências de remoção de DQO, cor e sulfato (Figura 08b), estando dentro da faixa de -100 a -500 mV definida para redução dos corante azo (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Resultados similares foram observados por Amaral *et al.* (2014), em que os autores reportam ocorrência de ambiente favorável a metanogênese no reator UASB, tratando água residuária da produção têxtil (ORP média de -357 mV), com teor médio de sulfato entre 269 e 464 mg SO₄²⁻.L⁻¹.

Jun *et al.* (2009) sugerem que a capacidade tampão é necessária para manutenção do pH e para estabilidade da atividade biológica. A disponibilidade de alcalinidade parcial durante todo período do experimento, com produção na maioria dos dias monitorados (Tabela 05) indicam bom funcionamento do sistema. As melhores eficiências atingidas em RC ocorreram no momento em que a produção de alcalinidade parcial foi máxima, o que pode estar relacionado com a produção de ácidos fracos, como acetato, e com relação AI/AP próxima a 0,3 (discutida posteriormente).

Com relação à remoção de cor, aparentemente, os micro-organismos se mostraram menos dependentes de uma fonte de carbono facilmente degradável. Foi observada a remoção de 61% já no dia 8, atingindo a máxima eficiência de 87% no dia 40 (Figura 08b). No entanto

Embora tenha ocorrido pouca remoção de DQO nos primeiros 20 dias (lotes 1 e 2) e aparentemente nenhuma remoção nos últimos 10 dias (lote 5), mesmo com remoção de cor (próxima a 60%), deve-se levar em consideração que a variação da DQO afluente é significativa e que os dias de análise não foram consecutivos, portanto, essa variação de entrada pode ter mascarado uma pequena remoção de DQO, responsável pela remoção da cor, sobretudo no período final do experimento.

Com base na correlação calculada por Amorim *et al.* (2013) em que 400 mg Pt-Co.L⁻¹ corresponderam a 65 mg.L⁻¹ do corante tetra-azo Direct Black 22 (DB22), bastante utilizado nas indústrias têxteis, e considerando que toda cor medida no afluente do lote 5 (570 mg Pt-Co.L⁻¹) é derivada desse corante (pior cenário), teríamos uma concentração de 92,6 mg DB22.L⁻¹. Para remoção completa da cor de um mol de DB22 (1083,97 g), são necessários 16 mol de elétrons (4 ligações -N=N-), dessa forma, para remoção completa da cor de 92,6 mg DB22.L⁻¹, seriam necessários 0,014.10⁻² mol de elétrons por litro.

A DBO de 160 mg O₂.L⁻¹ presente no afluente do lote 5 é resultante do processo de retirada da goma de amido (desengomagem) na indústria. Considerando então a glicose,

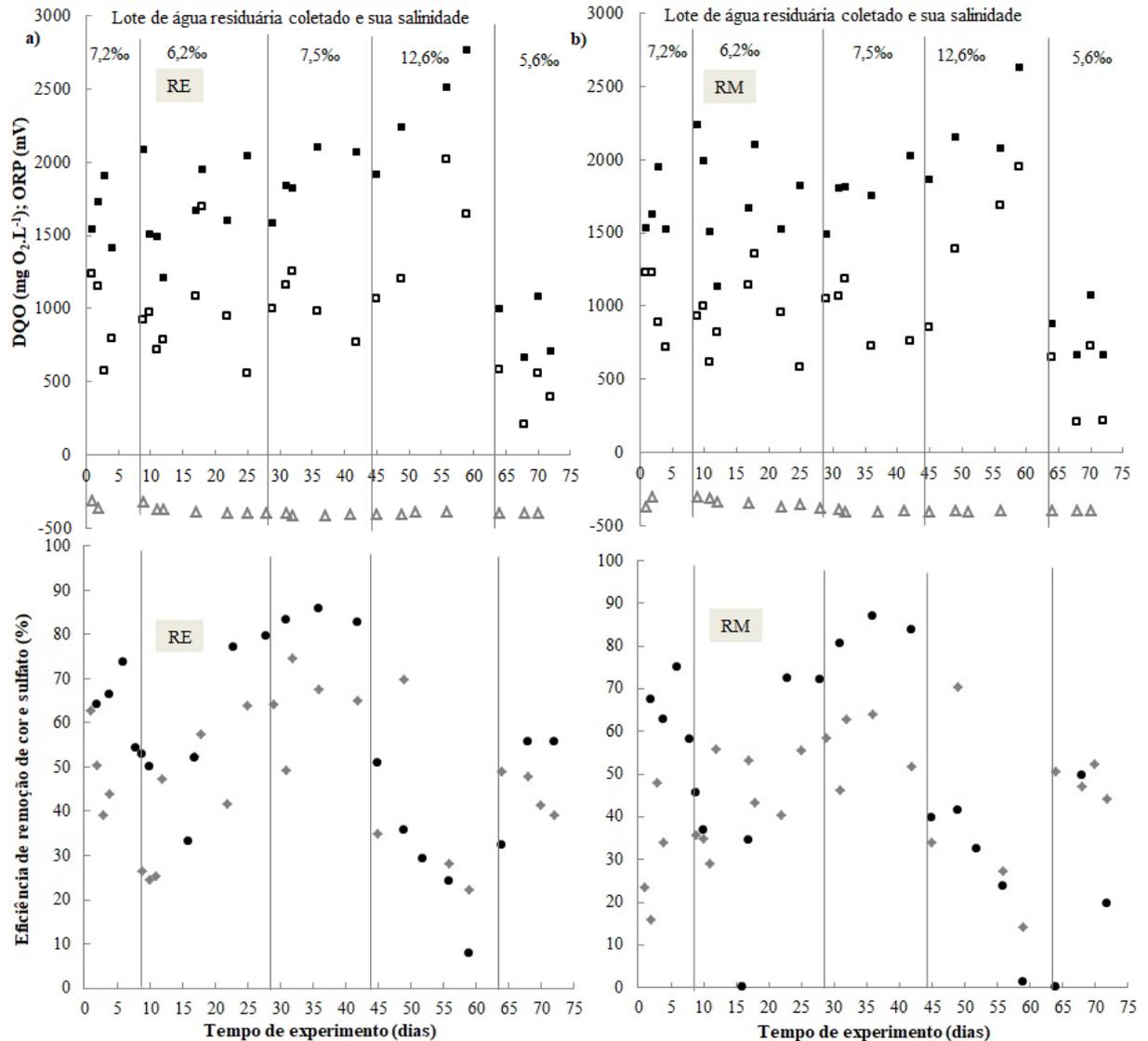
produto primário da hidrólise do amido, como a fonte de carbono neste reator e com base no cálculo sugerido por Rabaey *et al.* (2010), o valor de DQO correspondente à quantidade de elétrons necessária para a descoloração completa do corante seria de $10,93 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, que representaria uma eficiência de apenas 2% na remoção da DQO de $490 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ para o último lote do experimento. Portanto, o valor baixo de DQO requerida para remoção do corante justifica a boa remoção de cor mesmo com pouca ou nenhuma remoção aparente de DQO em RC (esse cálculo também vale para os primeiros dias de experimento, em que há remoção visível de DQO e valores de remoção de cor próximos a 60%).

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir que a suplementação de uma fonte externa de carbono pode ser uma estratégia para manutenção do tratamento satisfatório da água residuária da indústria têxtil, com relação à remoção de sulfato. No entanto, a remoção de cor se mostrou independente da suplementação de uma fonte de carbono facilmente biodegradável. A baixa eficiência de remoção de cor, DQO e sulfato, observados durante o uso do lote 4, ocorrido por inibição pela salinidade será discutido no item 4.2.2.3.

4.2.2.2 Reatores com fonte externa de carbono (RE e RM)

Os reatores com suplementação de fonte externa de carbono apresentaram comportamentos similares. A relação $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-}$ foi, em média, de 2,1, e não houve fase lag para remoção de DQO e sulfato, com produção de alcalinidade parcial (Tabela 05) e ORP próximo a -400 mV desde o que começo do experimento para ambos os reatores (Figura 09). As máximas eficiências de remoção ocorreram a partir do dia 25 de operação, com remoção de DQO e sulfato de 72% e 74% para RE (Figura 09a) e valores correspondentes de 68% e 70% para RM (Figura 09b). Entre os dias 10 e 45, a produção média de sulfeto foi de 102 ± 25 e $86 \pm 17 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ em RE e RM, respectivamente.

Figura 09 – Resultados obtidos durante a operação de RE (a) e RM (b), fase 1, para DQO no afluente (■), DQO no efluente (◻) e ORP do efluente (△) e eficiência de remoção de cor (●) e sulfato (◆).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tanto etanol quanto melão tem sido utilizados como fonte de carbono para redução biológica do sulfato. No entanto, de acordo com Muyzer e Stams (2008), compostos orgânicos poliméricos não são substratos diretos para as BRS, portanto, essas bactérias dependem de outros micro-organismos para transformar estes compostos em produtos que as BRS podem degradar. O melão, que contém alta concentração de sacarose (ANNACHHATRE; SUKTRAKOOLVAIT, 2001), precisa ser fermentado por micro-organismos, como *Lactobacilli*, a produtos que servem como fonte de elétrons para a BRS,

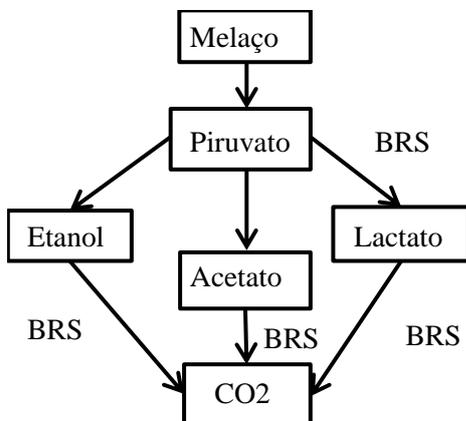
como lactato ou piruvato, por exemplo (MAREE; GERBER; STRYDOM, 1986; MAREE; HILL, 1987).

Por outro lado, o etanol, como produto da fermentação de carboidratos, pode ser completamente oxidado via sulfetogênese. Neste processo, as BRS oxidam o etanol a acetato - *Desulfovibrio magneticus*, *Desulfovibrio vulgaris* (HU *et al.*, 2015) - e o acetato a bicarbonato, como descrito por Liamleam e Annachhatre (2007) em sua revisão. Geralmente, as BRS que fazem a degradação completa de compostos orgânicos a dióxido de carbono também usam o acetato como substrato.

As espécies *Desulfovibrio* e *Desulfomicrobium* fermentam o piruvato para formar acetato, dióxido de carbono e hidrogênio como produtos. Quando há o consumo eficiente de hidrogênio pelas arqueias metanogênicas, as BRS também podem oxidar o lactato e o etanol a acetato (MUYZER; STAMS, 2008).

Com base nas rotas de degradação do melão e do etanol discutidas (Figura 10), podemos inferir que a capacidade das BRS de degradar completamente o etanol, e, conseqüentemente, sua independência por outro micro-organismos, provavelmente resultaram em maiores eficiências de remoção de sulfato em RE (Figura 09), além disso, a maior diversidade de organismos que se desenvolveram em RM pode ter aumentado a competição pelo substrato e diminuído a remoção de DQO pela via sulfetogênica.

Figura 10 – Possíveis rotas de degradação por BRS das fontes de carbono etanol e melão.



Fonte: Elaborada pela autora, com base em Maree Gerber e Strydom (1986), Maree e Hill (1987), Liamleam e Annachhatre (2007), Muyzer e Stams (2008) e Hu *et al.* (2015).

Com relação à remoção de DQO, embora a suplementação tenha facilitado a remoção

simultânea de sulfato, valores mais altos de DQO foram observados nos efluentes de RE e RM em comparação aos valores de RC. Considerando o período de melhores eficiências, próximo ao dia 25, a DQO do efluente de RC foi de $300 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$, enquanto os reatores RE e RM geraram um efluente com cerca de $500 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$. Isso indica que parte da DQO adicionada na forma de etanol ou melão não foi removida.

A remoção de cor não sofreu influência da suplementação de carbono. RE e RM atingiram 85% de remoção próximo ao dia 35 (Figura 09). O uso de melão como doador de elétrons para remoção de cor não é comumente reportado na literatura, porém, Rasool, Mahmoud e Lee (2015), analisaram o uso de lactato, glicose e etanol para o tratamento de efluente têxtil sintético e observaram que os três substratos foram excelentes doadores para remoção do corante tetra azo DR 80. No entanto, lactato e etanol se mostraram melhores doadores para a remoção de sulfato, resultando em melhores taxas de remoção de cor através do sulfeto biogênico produzido, que acarreta a redução química dos corantes tipo azo sem competição por equivalentes redutores (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; PRATO-GARCIA; CERVANTES; BUITRÓN, 2013).

Finalmente, comparando os resultados obtidos a partir dos três reatores, pôde-se concluir que a suplementação de carbono promoveu melhora na remoção de sulfato em 3,2 e 3 vezes, para RE e RM, respectivamente, em relação ao RC, considerando as porcentagens máximas de remoção. Por outro lado, a suplementação não influenciou diretamente na remoção de cor e gerou um efluente com maior concentração de DQO residual, sendo necessária, talvez, outra etapa de tratamento para o efluente de RE e RM (Tabela 06).

Tabela 06 – Valores de eficiência máxima atingida para RC, RE e RM durante a fase experimental 1.

	RC	RE	RM
DQO (%)	79	72	68
SO_4^{2-} (%)	23	74	70
Cor (%)	87	85	85

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2.3 Salinidade

O 4º lote de água residuária coletada da indústria apresentou salinidade de 12,6‰, próximo a um terço da salinidade da água do mar de 35‰ (IBRAHIM; ATTIA, 2015). O

aumento na concentração de sais foi consequência da maior produção de peças tingidas e com efeitos no momento da coleta, resultando no uso de maior quantidade de cloreto de sódio e metabissulfito de sódio, respectivamente, no processo produtivo.

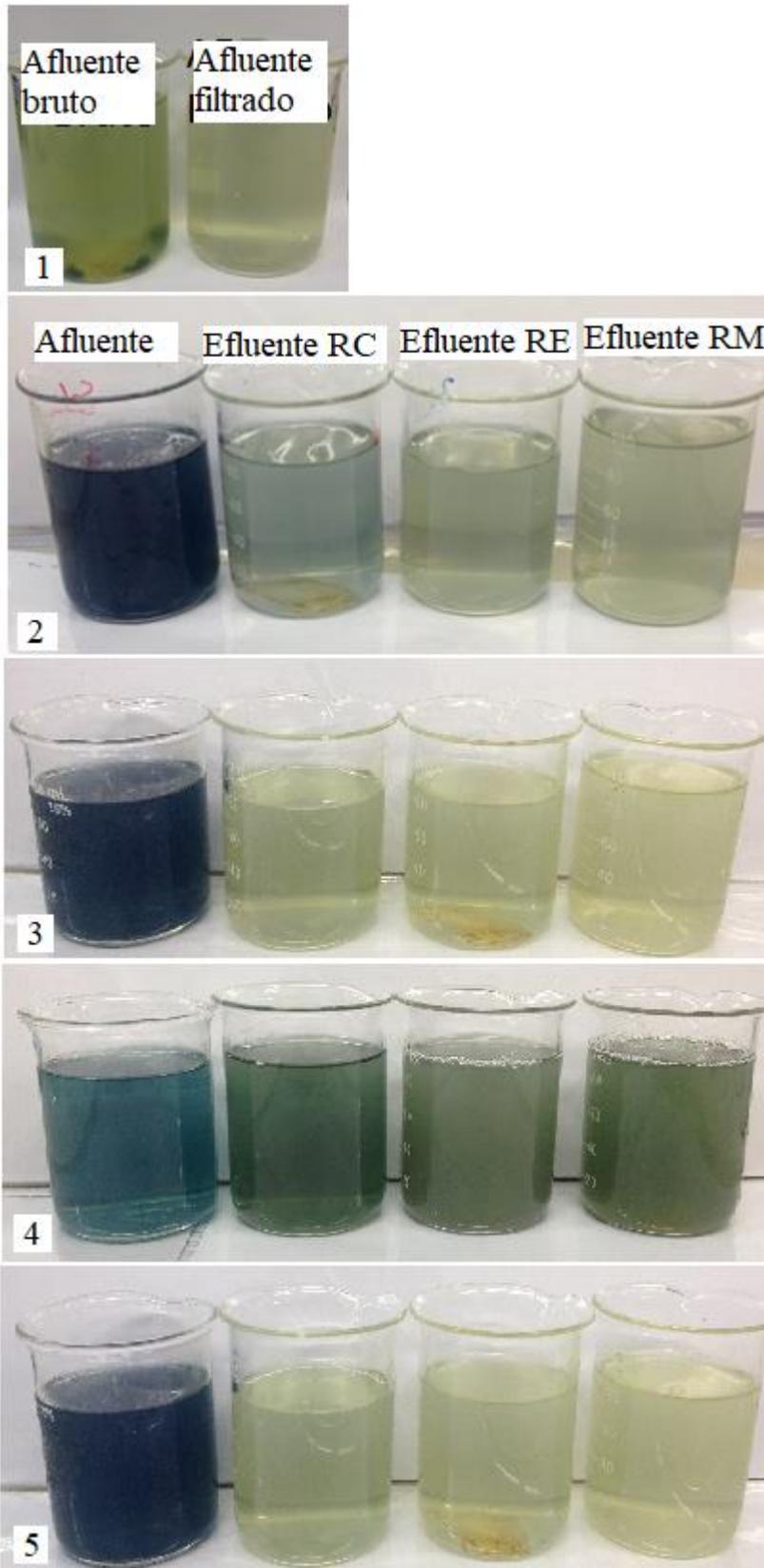
Como descrito por Linarić, Markić e Sipos (2013), parâmetros físicos, químicos e microbiológicos são afetados pela concentração de sais. Sob alta salinidade, a biomassa não adaptada compromete a eficiência do tratamento. O lote com alta salinidade foi utilizado a partir do dia 44 de operação e causou o colapso no comportamento dos três reatores.

Paralelamente à queda na eficiência de remoção da cor, DQO e sulfato nos três reatores, a produção de alcalinidade também diminuiu (de 1237,7 para 760,3 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em RC, de 2013,1 para 1773,4 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em RE e de 2324,2 para 1913,8 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em RM), até haver o consumo de alcalinidade, no dia 59, nos três reatores (Tabela 05). Metcalf e Eddy (2003) recomendam que a produção de alcalinidade parcial seja acima de 300 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para manutenção da estabilidade do sistema, o que não foi observado nos reatores quando submetidos a condição de alta salinidade.

Além disso, como descrito por Ripley, Boyle e Converse (1986), a relação entre a alcalinidade intermediária (AI = diferença entre a alcalinidade total e a parcial) e a alcalinidade parcial (AP) pode ser utilizada como parâmetro para avaliar a estabilidade do sistema. Em seu estudo, os pesquisadores constataram que a relação entre a produção de ácidos voláteis e a alcalinidade a bicarbonato gerada (AI/AP) próxima a 0,3 esteve associada a certa estabilidade do sistema. No caso dos três reatores operados, a relação AI/AP foi mais próxima a 0,3 durante o período do lote 3 (dias 30 e 43) (Tabela 05), antes de serem submetidos à alta concentração de sais do lote 4. Sob o estresse da salinidade de 12,6‰, os valores AI/AP ficaram maiores que 0,3 nos três reatores, indicando instabilidade nos sistemas Foresti (1994).

A pior performance dos reatores ocorreu no 59º dia, com eficiências de 0%, 40% e 26% de DQO e 13%, 22% e 14% para sulfato em RC, RE e RM, respectivamente, indicando que, sob condições adversas de alta salinidade, a suplementação com etanol foi a melhor estratégia para a remoção dos dois parâmetros. Com relação à cor, o efluente gerado nos três reatores apresentou uma coloração não esperada quando comparada à coloração dos efluentes obtidos antes do choque da salinidade, para os lotes 2 e 3 (Figura 11), por isso, não foi possível afirmar qual dos três tratamentos foi mais eficiente na redução dos corantes nessas condições.

Figura 11 – Afluente e efluente de RC, RE e RM para os 5 lotes (1, 2, 3, 4 e 5) utilizados no experimento 1.



Fonte: Elaborada pela autora. O primeiro lote não apresentou cor real significativa.

A alta concentração de cloretos também esteve presente no trabalho de Ferraz Jr *et al.* (2011), variando entre 880 e 10.430 mg Cl⁻.L⁻¹ e essa variação também prejudicou na eficiência do tratamento sem suplementação de fonte de carbono. Aslan e Şekerdağ (2015) analisaram a influência de diferentes concentrações de cloreto de sódio no tratamento de efluente sintético em um reator UASB e observaram a queda de remoção de DQO de 97,5% de máxima eficiência sem a presença do sal para até 72% de remoção quando a concentração de cloreto de sódio foi superior 10‰, similar ao teor de sal que prejudicou os três reatores para a remoção DQO, sulfato e cor no presente trabalho.

De acordo com Woolard e Irvine (1995), alterações na força iônica afetam as culturas de tratamento convencionais e altas concentrações de sal podem causar danos às funções metabólicas e à redução da cinética de degradação, resultando em redução da eficiência de remoção da matéria orgânica.

No processo de osmose, a água se difunde a partir do meio com alta concentração do soluto para o meio com baixa concentração do soluto. Na maioria dos casos, o citoplasma das células apresenta concentrações de soluto superiores às do meio externo, sob essas condições, a água tende a entrar na célula. Por outro lado, quando a concentração do soluto é maior no meio externo, a água tende a sair do citoplasma. No caso de condições hipertônicas, o fluxo de água para fora da célula pode levar à desidratação e plasmólise da mesma, resultando em perda de atividade celular (KEMPF; BREMER, 1998; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004; LINARIĆ; MARKIĆ; SIPOS, 2013).

O quinto e último lote de água residuária coletado na indústria também apresentou nível de salinidade alto (11,2‰). Por isso, a partir do 64º dia de operação, o afluente foi diluído com água da torneira (1:1 v/v) para que a salinidade fosse mantida próxima a 6‰. Os reatores RE e RM se recuperaram imediatamente (Figura 09) e apresentaram valores de AI/AP próximos a 0,3 novamente. Já RC, submetido a uma relação DQO:SO₄²⁻ de apenas 0,30 e a uma DQO de difícil degradação, não se recuperou mesmo após 10 dias de alimentação com água residuária diluída. A remoção de DQO e sulfato não foi reestabelecida em RC, ORP chegou a valores próximos a zero (Figura 08) e foi observado o consumo de alcalinidade (Tabela 05), com valor de AI/AP próximo a 1. No entanto, a remoção de cor continuou ocorrendo (Figura 08b), indicando que as bactérias responsáveis pela remoção de cor estavam bem estabelecidas e resistentes à alta salinidade aplicada.

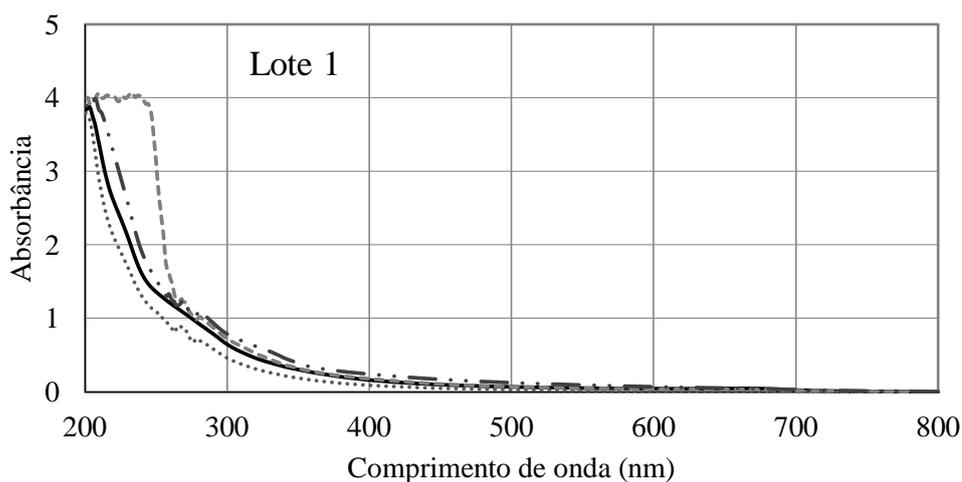
O lodo inoculado nos três reatores, obtido do estudo de Amaral *et al.* (2014), já estava adaptado às condições de salinidade no tratamento de efluente têxtil real com alta concentração de cor (resultado de mistura de corantes) e alta salinidade (acima de 4,4‰). Isso

justifica o bom desempenho de remoção de cor neste estudo, devido à versatilidade dos micro-organismos redutores de corante principalmente em relação à fonte de carbono e elétrons. No entanto, o lodo estava adaptado a concentrações mais baixas de sulfato (abaixo de $500 \text{ mg SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$) do que as observadas neste estudo, reforçando a dependência das BRS por condições mais favoráveis.

4.2.2.4 Formação das aminas aromáticas

As Figuras 12 a 16 apresentam o resultado de todas as varreduras realizadas no último dia de análise de cada lote. O afluente do primeiro lote apresentou pouca cor (Figura 11) não apresentando nenhum pico de absorbância na faixa do visível, no entanto, no efluente do RE, houve formação e acúmulo de aminas aromáticas já na fase inicial do experimento (dia 8), evidenciada pelo aumento da absorbância na faixa entre 200 e 300 nm (Figura 12).

Figura 12 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— · ·) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 1 (dia 9 de operação), fase experimental 1.

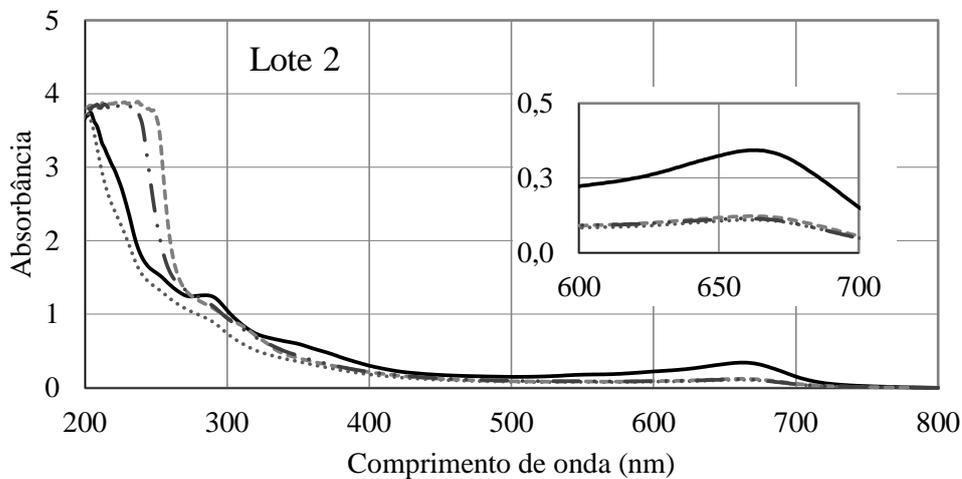


Fonte: Elaborada pela autora.

Nos afluentes do segundo, terceiro e quarto lotes, a varredura apresentou um pico de absorbância em 667 nm, característico da cor da água residuária. Na varredura do dia 25 (Figura 13), o pico foi parcialmente removido nos três reatores, com eficiências de remoção de cor entre 70 e 80%. No entanto, só foi observado o acúmulo de aminas aromáticas em RE e em RM. A varredura do efluente de RC não apontou acúmulo de aminas aromáticas,

sugerindo que os compostos foram gerados e rapidamente consumidos para redução do sulfato, com ORP acima de -300 mV. Como explicado por Pereira *et al.* (2011) e Arora (2015) sob determinadas condições, algumas bactérias redutoras de sulfato podem utilizar as aminas aromáticas como fonte de elétrons. No caso do reator controle, a baixa concentração de DQO de fácil degradação e a baixa remoção de sulfato impulsionaram essa rota, que ocorreu paralelamente à rota da degradação do amido (DBO presente na água residuária) para remoção de cor e sulfato. Em RE e em RM, a utilização de doadores de elétrons de fácil degradação (etanol e melão) foi preferencial e, portanto, houve acúmulo das aminas aromáticas.

Figura 13 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (- · -) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 2 (dia 25 de operação), fase experimental 1.

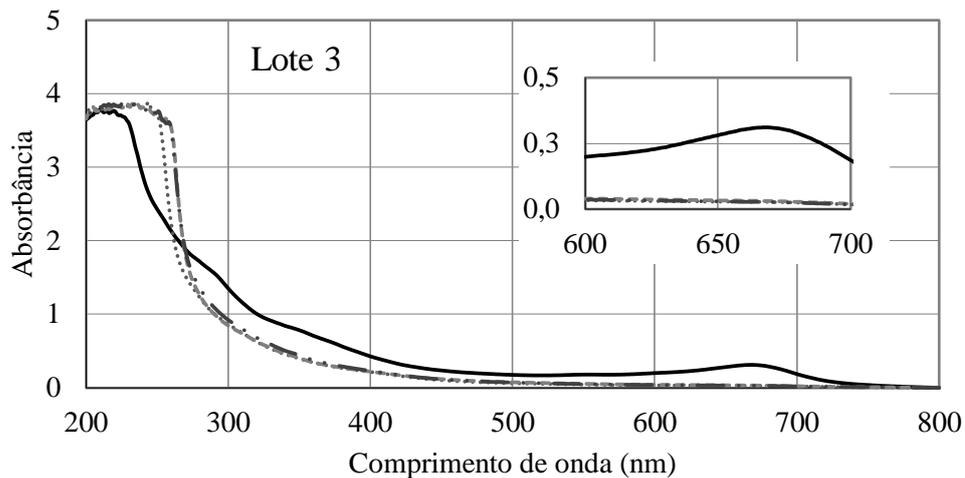


Fonte: Elaborada pela autora.

No final do lote 3, os três reatores apresentaram resultados similares de remoção de cor e formação de aminas. O pico de absorbância característico da cor do afluente, em 667 nm, foi completamente removido e o aumento do pico entre 200 e 300 nm foi observado nos três efluentes (Figura 14). O acúmulo das aminas aromáticas em RC sugere que as BRS não utilizaram as aminas aromáticas como fonte de elétrons, provavelmente em decorrência do aumento do valor da $DBO_{5,20}$ nesse lote (Tabela 04), que facilitou a mudança de rota. Neste momento, ainda em RC, o ORP diminuiu para valores abaixo de -400 mV, que já estavam estabelecidos em RE e RM. O lote 3 representou o período de melhor desempenho de

remoção de cor, sulfato e DQO, com valores de ORP próximos a -400 mV, produção de alcalinidade e relação AI/AP próxima a 0,3, para os três reatores. Para o lote 3 as aminas aromáticas também acumularam nos reatores.

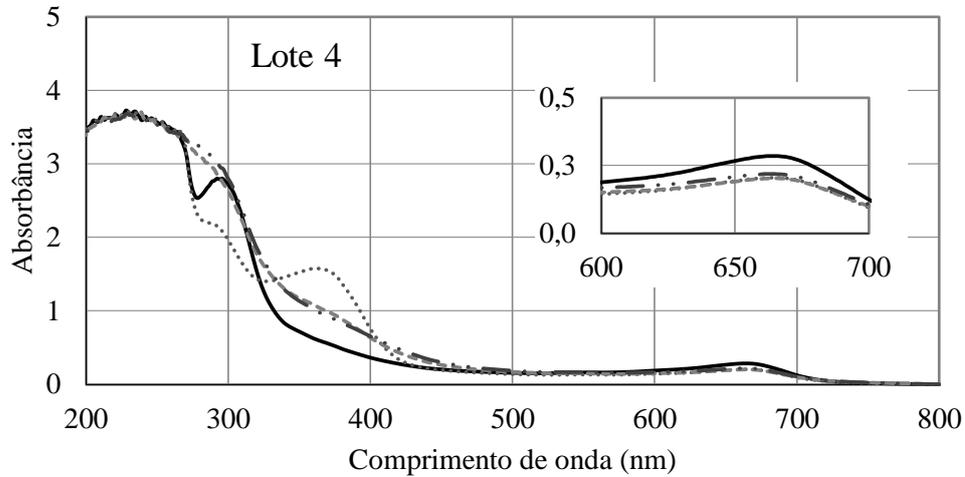
Figura 14 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 3 (dia 43 de operação), fase experimental 1.



Fonte: Elaborada pela autora.

No dia 59 de análise (lote 4), com salinidade acima de 12‰, o desaparecimento do pico de absorvância em 667 nm não ocorreu em nenhum dos três efluentes. O efluente dos reatores com etanol e melão apresentaram curvas semelhantes, já no efluente de RC, houve formação de um pico de absorvância entre 350 e 400 nm. Nenhuma das varreduras de efluente apresentou picos condizentes com formação de aminas aromáticas (Figura 15).

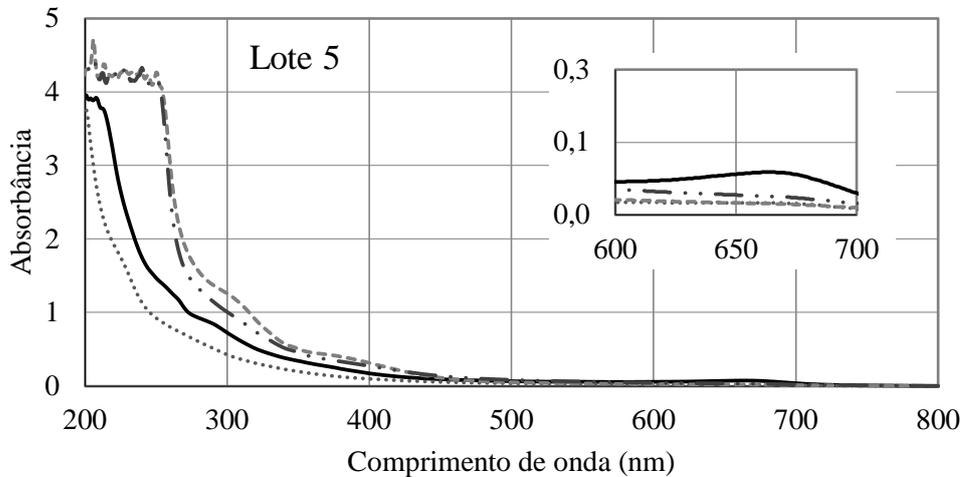
Figura 15 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— . .) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 4 (dia 59 de operação), fase experimental 1.



Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, com a diluição do lote 5 para recuperação dos reatores, o pico de absorância em 667 nm não foi observado facilmente no afluente, porém, ao contrário do efluente de RC, acúmulo de amins aromáticas foi novamente detectada apenas nos efluentes de RE e RM, mais um indicativo de recuperação de RE e RM e da instabilidade da biomassa em RC (Figura 16).

Figura 16 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de RC (.....), RE (-----) e RM (— · ·) no último dia de alimentação dos reatores com efluente do lote 5 (dia 73 de operação), fase experimental 1.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Análise estatística

A Tabela 07 apresenta os valores médios de remoção de DQO, sulfato e cor dos três reatores, considerando apenas a melhor fase do experimento, entre os dias 10 e 43, e os resultados da aplicação do teste T de Student para a remoção dos três parâmetros. Foram comparados os resultados de DQO, sulfato e cor entre RE e RM e os resultados entre RC e o reator de melhor eficiência para o parâmetro analisado.

Tabela 07 – Médias de remoção e valores p do teste t de Student aplicado a RC, RE e RM durante os dias 10 e 43, da fase experimental 1.

	RE	RM	<i>p</i> -value	RC	RE	RM	<i>p</i> -value
DQO (%)	42	45	0,69	40		45	0,81
SO ₄ ²⁻ (%)	53	50	0,59	10	53		3,5.10 ⁻⁷
Cor (%)	73	72	0,93	72	73		0,66

Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar da suplementação com etanol ter resultado em eficiências máximas de remoção maiores em relação à suplementação com melão, não foi verificada diferença significativa entre as eficiências médias de remoção dos três parâmetros para RE e RM ($p >$

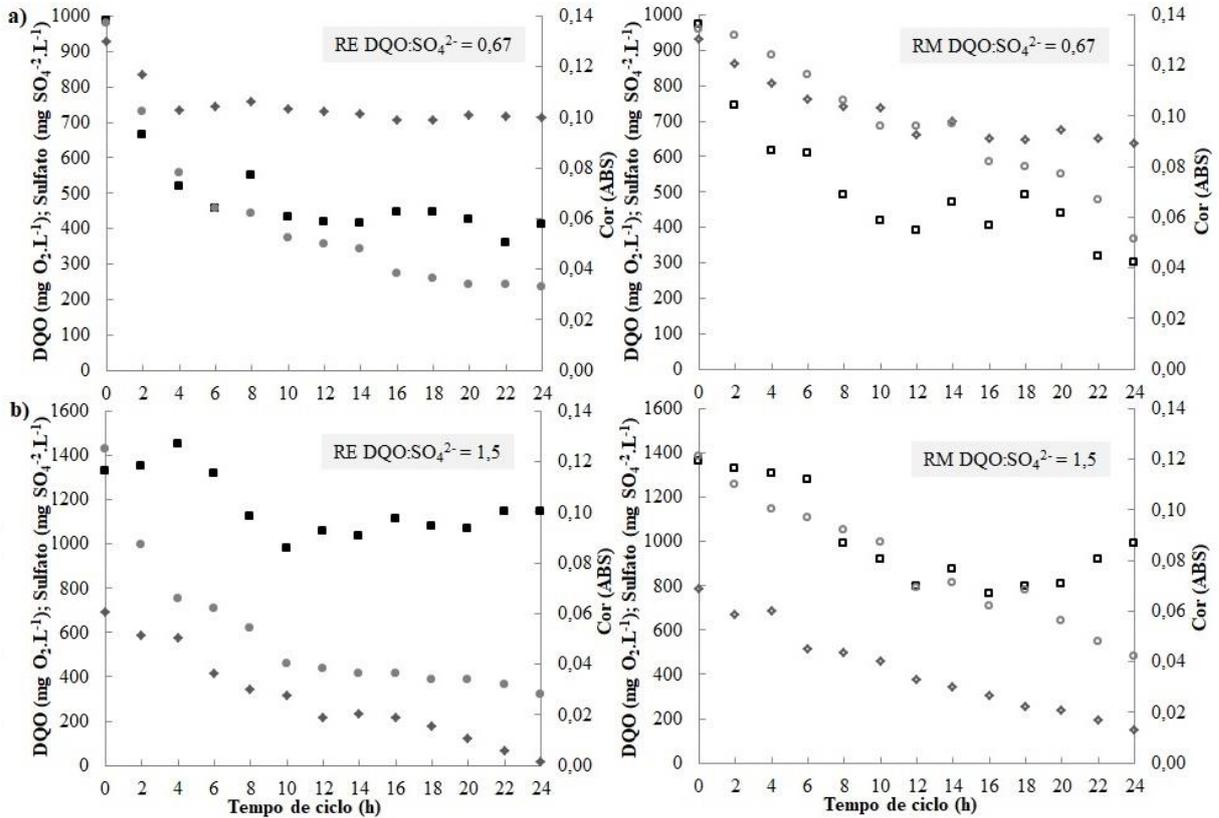
0,05). A aplicação do teste para a maior média de remoção de cada parâmetro com suplementação e RC resultou em diferença significativa apenas para a remoção de sulfato entre RC e RE ($p < 0,05$), como já esperado a partir dos dados de monitoramento e eficiências máximas.

4.2.4 Perfil temporal e cinética

4.2.4.1 Perfis temporais

Dois perfis temporais foram realizados durante um ciclo de 24h em RE e RM, após a recuperação dos mesmos, com salinidade próxima a 6%. No primeiro perfil, a relação $DQO:SO_4^{2-}$ foi de 0,67, considerando apenas a DQO adicionada ($600 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ de etanol ou melão) e não a DQO já existente na água residuária (cerca de $400 \text{ mg O}_2.L^{-1}$). A remoção de sulfato foi de 20% e 32% e a remoção de DQO foi de 63% e 70% para RE e RM, respectivamente. Em RE, as remoções de DQO e sulfato ocorreram mais expressivamente nas primeiras 4 horas de ciclo, enquanto que em RM, apenas após as 8 horas não houve mudança significativa nas concentrações. A remoção de cor aconteceu mais rapidamente em 16 horas do ciclo e ao final, atingiu 76% de eficiência em RE, já no reator com melão, a remoção de cor seguiu o mesmo comportamento até o final do ciclo, com eficiência de 62% (Figura 17).

Figura 17 – Resultados obtidos durante os dois perfis temporais realizados com (a) $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-} = 0,67$ e (b) $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-} = 1,5$ e RM, para DQO (■), cor (●) e sulfato (◆) em RE e DQO (□), cor (○) e sulfato (◇) em RM, em um ciclo de 24h, na fase experimental 1.



Fonte: Elaborada pela autora.

No segundo perfil temporal, a relação $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-}$ foi de 1,5 para a DQO adicionada de $1200 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol ou melaço. RE e RM apresentaram comportamentos parecidos para remoção de cor (78% e 65% para RE e RM) e DQO (67% para ambos). No entanto, a remoção de sulfato foi significativamente maior em RE (98%) quando comparada à remoção de sulfato em RM (81%), confirmando que, sob estas condições, o etanol funcionou como melhor fonte de elétrons que o melaço, como já descrito pela literatura e explicado neste estudo.

A eficiência de remoção de cor foi similar nos dois reatores sob as duas condições aplicadas ($\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-} = 0,67$ e 1,50), corroborando com a hipótese de que a remoção dos corantes não dependeu de uma fonte de carbono facilmente degradável, como aconteceu para os processos redutores de sulfato.

As bactérias redutoras de sulfato e de cor podem competir pelos elétrons disponíveis. A predominância da redução do corante sobre a redução do sulfato tem implicações relevantes

para o tratamento anaeróbio, assim, exigindo menos doadores de elétrons externos para atingir uma remoção de cor satisfatória (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Amaral *et al.* (2014), tratando efluente têxtil real com concentrações de sulfato maiores que 300 mg.L^{-1} , observaram que os baixos valores de remoção de cor obtidos provavelmente foram resultado do uso prioritário dos elétrons para a redução de sulfato.

Embora o inóculo usado no presente estudo tenha sido o lodo anaeróbio de Amaral *et al.* (2014), simultânea remoção de cor e sulfato foi observada nos reatores operados, sugerindo que as bactérias estavam bem estabelecidas e que não houve competição por elétrons entre as bactérias redutoras de corante (BRC) e as redutoras de sulfato.

A falta de estudos que reportem a competição entre esses dois grupos de bactérias no tratamento de efluente têxtil real torna a discussão difícil. No entanto, o mesmo comportamento foi descrito por alguns autores no tratamento de efluente têxtil sintético. Prato-Garcia, Cervantes e Buitrón (2013), usando três diferentes corantes (acid orange 7, acid red 151 e acid blue 113) e Cirik, Kitis e Cinar (2013), usando um corante monoazo (remazol brilliant violet 5R), com concentrações de sulfato acima de 300 mg.L^{-1} , não observaram competição pelos elétrons para redução de cor e sulfato.

4.2.4.2 Comportamento cinético

Apesar do desconto teórico da DQO gerada pelo sulfeto, a interferência do composto nos resultados obtidos tornou impossível o estudo cinético da remoção de DQO, pois alguns pontos do perfil apresentaram aumento e não decaimento do valor do parâmetro. Portanto, a cinética foi aplicada apenas para a remoção do sulfato e da cor, para os valores obtidos nos dois perfis realizados, para as 24 horas do ciclo. A constante cinética (k_0 para ordem 0 e k_1 para primeira ordem), o ajuste cinético (R^2) e a melhor ordem utilizada para o cálculo estão descritos na Tabela 08.

Tabela 08 – Valores da constante cinética, ajuste cinético e a ordem cinética aplicados à degradação do sulfato e cor em RE e RM, para os dois perfis, na fase experimental 1.

	COD: $\text{SO}_4^{2-} = 0,67$		COD: $\text{SO}_4^{2-} = 1,50$	
	RE	RM	RE	RM
Cor	$k_1 = 0,072 \text{ h}^{-1};$	$k_0 = 0,0031$	$k_1 = 0,071$	$k_0 = 0,0034$
	$R^2 = 0,7990$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$
	Ordem 1	$R^2 = 0,9699$	$R^2 = 0,6770$	$R^2 = 0,9699$
		Ordem 0	Ordem 1	Ordem 0
Sulfato	$k_0 = 28,74$	$k_0 = 15,22$	$k_0 = 30,66$	$k_0 = 29,17$
	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$	$\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1};$
	$R^2 = 0,5754$	$R^2 = 0,6292$	$R^2 = 0,9095$	$R^2 = 0,9376$
	Ordem 0	Ordem 0	Ordem 0	Ordem 0

Fonte: Elaborada pela autora.

A remoção de cor foi melhor ajustada pela cinética de ordem 1 em RE e ordem zero em RM. A remoção de cor não ocorreu ao longo das 24 horas de ciclo em RE, resultando em uma correlação (R^2) menor para a cinética avaliada nas 24 horas. Já os valores de R^2 foram mais próximos de 1 em RM devido a remoção ter ocorrido ao longo de todo o ciclo. Para remoção de sulfato, a ordem zero forneceu o melhor ajuste para os dois reatores. No entanto, com uma relação DQO: SO_4^{2-} de 0,67 (primeiro perfil), em RE, a remoção de sulfato ocorreu apenas nas primeiras 4 horas do ciclo, por isso não foi possível fazer nenhum ajuste cinético para o ciclo completo de 24 horas. Sabendo das limitações do cálculo cinético com poucos pontos, para o ajuste da equação de ordem zero que melhor representou a remoção de sulfato em RE, com DQO: SO_4^{2-} de 0,67, foram utilizados apenas os dados das cinco primeiras coletas do ciclo (8 horas).

As reações de ordem zero representam uma degradação de taxa constante que independe da concentração do composto, cujos dados se ajustam a uma linha reta, enquanto que nas reações em que o melhor ajuste cinético é de primeira ordem, a velocidade de degradação varia com a concentração do reagente e a constante é calculada a partir da reta de $-\ln(C/C_0)$ (LEVENSPIEL, 1974). Dessa forma, com base no que foi descrito pelo autor, no comportamento observado na Figura 17 e nos coeficientes obtidos e expostos na Tabela 08 para a remoção dos parâmetros avaliados, justifica-se a aplicação das equações de ordem 0 para a remoção de cor em RM e remoção de sulfato em ambos e da primeira ordem para

remoção de cor em RE.

A velocidade de remoção de cor foi influenciada pela fonte externa de carbono e não pela quantidade de elétrons disponíveis para redução dos corantes (DQO:SO₄²⁻ de 0,67 e 1,5). A remoção de cor com a utilização de etanol como doador de elétrons ocorreu mais rapidamente do que com a utilização do melaço como doador (Figura 17). A possibilidade de mudar o tempo de ciclo dos reatores em batelada permite adequar o tratamento à eficiência de remoção que se deseja atingir (SCHMAL, 1982). Isso é bastante relevante no sentido de que o tempo de ciclo pode ser diminuído e, conseqüentemente, maior volume de água residuária pode ser tratado se o etanol for o doador escolhido.

Van der Zee, Lettinga e Field (2001) analisaram a cinética de degradação de 20 diferentes corantes do tipo azo em lodo granular anaeróbico usando acetato, propionato e butirato (1:10:10) como fonte de elétrons e encontraram velocidades de degradação entre 0,692 h⁻¹ e 0,417.10⁻³ h⁻¹ para o *Direct Red 79* (diazó) e o *Reactive Yellow 2* (monoazo), respectivamente, como máxima e mínima velocidade. Dentre os corantes analisados, a degradação do *Mordant Orange 1* (monoazo) ocorreu com velocidade mais próxima às constantes encontradas em RE (0,0725 h⁻¹).

Com relação à cinética de degradação do sulfato, de acordo com Hao *et al.* (2014), a influência do doador de elétrons na taxa de remoção do composto é significativa. Neste estudo, essa influência foi observada para a velocidade de redução do sulfato apenas quando a disponibilidade de elétrons foi mais baixa (DQO:SO₄²⁻ = 0,67), sob essas condições, a redução do sulfato foi mais lenta com substrato não diretamente assimilável pelas BRS, em RM. Diferentemente da taxa de remoção de cor, com o melaço como doador, a taxa de remoção de sulfato foi influenciada pela relação DQO:SO₄²⁻, ou seja, pela quantidade de matéria orgânica disponível. A constante k₀, para remoção de sulfato, calculada para RM no perfil cuja relação DQO:SO₄²⁻ foi de 1,5 foi cerca de duas vezes maior do que a constante k₀ do perfil cuja relação DQO:SO₄²⁻ foi de 0,67, quando a disponibilidade de doador de elétrons foi menor.

Vale ressaltar, ainda, que a produção de H⁺ em RE é mais rápida do que em RM, devido ao processo de fermentação do melaço. Dessa forma, o H⁺ rapidamente disponível em RE pode ter permitido a degradação da cor a uma taxa maior já nas primeiras horas do ciclo, resultando na cinética de ordem 1 no reator com etanol. Por outro lado, esse fator não interferiu na velocidade de degradação do sulfato quando a disponibilidade de matéria orgânica foi alta (DQO:SO₄²⁻ = 1,5) mas pode ter interferido quando a concentração de DQO foi menor (DQO:SO₄²⁻ = 0,67). A menor disponibilidade de matéria orgânica pode ter

resultado na degradação de sulfato apenas nas primeiras horas do ciclo em RE e em um ajuste menos confiável nos dois reatores.

4.2.5 *Concentração final do lodo nos três reatores*

Apesar de possíveis perdas de lodo ao longo da fase experimental 1, foi verificado crescimento de lodo nos três reatores, mais significativo em RM. A concentração inicial de 2 g SSV.L⁻¹ resultou em 2,05, 2,09 e 2,68 g SSV.L⁻¹ de lodo em RC, RE e RM, respectivamente, ao fim do primeiro experimento.

4.3 Experimento com reatores contínuos em série (fase 2)

4.3.1 *Água Residuária (afluente do sistema)*

A partir dos dados obtidos na fase experimental 2, uma caracterização dos três lotes de água residuária coletados na indústria e utilizados na segunda fase do experimento foi realizada e está apresentada na Tabela 09. Da mesma forma que no experimento 1, os parâmetros DQO, sulfato, cor por absorvância, alcalinidade, salinidade e pH foram parâmetros de monitoramento, medidos todos os dias de análise, os demais parâmetros foram medidos apenas na chegada de cada lote.

Tabela 09 – Caracterização dos lotes de águas residuárias utilizados na fase experimental 2.

	Lote 6	Lote 7	Lote 8
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	299,4 ± 138,1	416,7 ± 25,3	838,2 ± 54,8
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	863,5 ± 84,8	529,4 ± 39,5	547,6 ± 74,7
DQO:SO ₄ ²⁻	0,34 ± 0,18	0,79 ± 0,05	1,55 ± 0,21
Cor (ABS)	0,217 ± 0,039	0,151 ± 0,007	0,257 ± 0,011
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	237,4 ± 47,9	80,1 ± 28,1	111,9 ± 130,2
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	347,0 ± 63,6	145,7 ± 49,7	254,4 ± 172,2
Salinidade (‰)	4,7 ± 0,1	3,7 ± 0,1	5,8 ± 0,2
pH	7,1 a 7,3	6,9 a 7,2	7,5 a 7,7
Potencial de Oxirredução (mV)	-260,9 ± 77,2	0,8 ± 15,8	-11,9 ± 90,8
DBO _{5,20} (mg O ₂ .L ⁻¹)	70	100	310
Nitrogênio NTK (mg N-NTK.L ⁻¹)	14,7	15,5	22,2
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	3,4	2,7	7,1
Fósforo (mg P-PO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	1,7	3,0	1,9
DQO:N:P	500:24,5:2,9	500:18,6:3,6	500:13,2:1,1
Cloretos (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	2999,1	1499,5	3398,9
Cor real (mg Pt-Co.L ⁻¹)	382	345	502
LAS (mg.L ⁻¹)	<1	5,9	2,9

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como os resultados obtidos na fase 1, houve grande variabilidade nas características das águas residuárias coletadas. O lote 8 apresentou o maior valor de DQO (838,2 mg O₂.L⁻¹) e também o maior valor de DBO_{5,20} (310 mg O₂.L⁻¹). Os lotes utilizados na segunda fase do experimento não apresentaram salinidade tão elevada quanto os lotes da primeira fase, sendo 5,8‰ o valor mais alto, no lote 8, que também apresentou maior concentração de cloretos (3,4 g Cl⁻.L⁻¹) e cor, indicando que os processos de desengomagem e de tingimento estavam ocorrendo no período da coleta. As maiores concentrações de sulfato foram observadas no lote 6. As absorvâncias dos lotes da segunda fase apresentaram menor variação do que os da primeira, no entanto, os comprimentos de onda de máxima absorvância foram 570, 661 e 510 nm, para os lotes 6, 7 e 8, respectivamente.

Como na primeira fase, os valores de potencial de oxirredução variaram também por lote e por tempo de armazenamento da água residuária. Com relação ao pH, todos os lotes apresentaram valores acima de 7, não sendo necessária a adição de bicarbonato em nenhum momento. No que se refere à relação DQO:N:P de 500:5:1 recomendada por Metcalf e Eddy (2003) para o tratamento biológico, todos os lotes de água residuária utilizados na segunda fase mostraram concentrações de macronutrientes satisfatórias. Ao contrário da primeira fase, na segunda fase a presença do LAS foi mais significativa, chegando a $5,9 \text{ mg.L}^{-1}$ no lote 7.

4.3.2 Escolha do doador para a fase 2

Dada a importância da suplementação de uma fonte de carbono no tratamento da água residuária da indústria têxtil observada na fase 1 e com base no resultado fornecido pelo teste T de Student em que não houve diferença significativa entre os tratamentos com etanol e melão, apesar dos comportamentos distintos quanto às taxas de remoção de cor e sulfato e das eficiências máximas de remoção, o melão foi escolhido como fonte externa de carbono e elétrons para a fase 2 da pesquisa.

A falta de estudos que utilizam o melão para auxiliar no tratamento biológico e a possibilidade de utilização de um insumo de baixo custo de obtenção no tratamento em escala real foi fator relevante na escolha pelo melão como fonte de carbono para esta fase.

O valor da DQO proveniente do melão comparado ao valor da DQO fornecida pelo etanol torna o uso do melão economicamente mais viável em escala real. Com base em alguns valores fornecidos por usinas de Pernambuco, em média, o valor do etanol anidro, com 99,3% de pureza, foi de $\text{R\$ } 1,752 \cdot \text{L}^{-1}$ em abril, já o hidratado, com 93,0% de pureza, foi de $\text{R\$ } 1,476 \cdot \text{L}^{-1}$. Para o mesmo período, o valor médio de 200 kg de melão com cerca de 92% de carboidrato foi de $\text{R\$ } 260,00$. Considerando todo o carboidrato como sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), o valor da DQO fornecida pelo insumo seria de aproximadamente $\text{R\$ } 1,258 \times 10^{-3}$ por g de O_2 . Já para o etanol, os valores seriam de $\text{R\$ } 2,236 \times 10^{-3}$ por g de O_2 e $\text{R\$ } 2,0115 \times 10^{-3}$ por g de O_2 para o anidro e o hidratado, respectivamente. A partir desses valores, já se pode concluir que, o uso do etanol hidratado seria 1,6 vezes mais oneroso do que o uso do melão.

Se para o tratamento diário de 10 m^3 de uma água residuária com concentração de $500 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e uma relação $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-} = 0,67$ considerando a DQO adicionada são necessários $3,35 \times 10^3 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, o gasto diário com etanol hidratado seria de $\text{R\$ } 6,74$ contra $\text{R\$ } 4,22$ com o uso do melão. Em um ano de tratamento, o gasto seria de $\text{R\$ } 2460,10$ e de $\text{R\$ } 1540,30$ com o uso do etanol hidratado e do melão, respectivamente. A escolha pelo melão

como doador representaria, portanto, uma redução de aproximadamente 37% nos custos com suplementação de matéria orgânica se comparado ao uso do etanol.

Para a segunda fase, o melão foi adicionado na concentração de $1000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, considerando que esse valor é suficiente para garantir a relação $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-} > 1$ e com o objetivo de diminuir o valor da DQO residual observada nos reatores com suplementação de $1200 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ da fase 1.

4.3.3 Monitoramento dos reatores

Os reatores utilizados na segunda fase experimental foram monitorados por 75 dias. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) apresentou variação maior no afluente, em UH, OD não foi detectado e em BA, os valores ficaram sempre abaixo de $0,3 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 10). O pH do afluente esteve sempre acima de 7, não necessitando de correção.

O sistema contínuo apresentou valores de pH no efluente dos dois reatores maiores que 7 durante quase todo o período de experimento. Em UH, como também observado nos reatores da primeira fase, a queda no pH (dias 57 e 59) representou um distúrbio no sistema anaeróbio (Tabela 10).

No reator anaeróbio, a produção de alcalinidade devido à sulfetogênese aliada ao fluxo de saída constante do gás sulfídrico gerado no reator contínuo culminaram no aumento do pH a valores superiores a 8. Diferentemente do observado na primeira fase, com reatores em batelada, em que o pH esteve sempre abaixo de 8, pois não havia escape de H^+ ao longo do ciclo. Em BA, o aumento do pH e da alcalinidade parcial está relacionado à aeração.

Tabela 10 – Valores de alcalinidade, OD e pH durante a fase experimental 2.

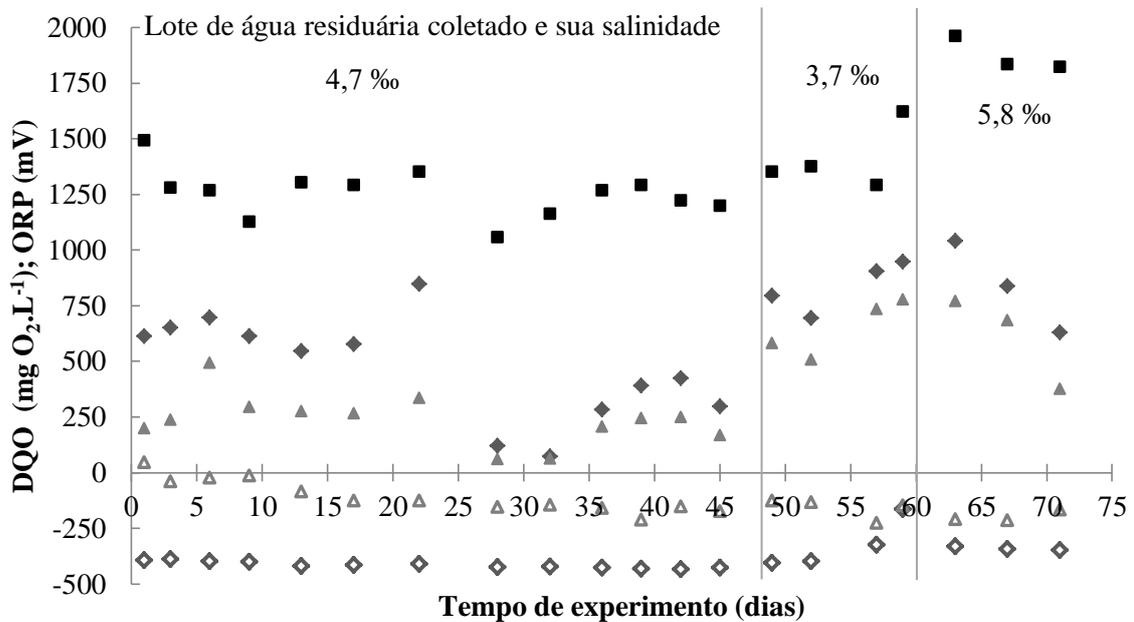
Dias	Salin.	Afluente			Efluente UH				Efluente BA		
		OD = $0,43 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$			OD Não detectado				OD = $0,16 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$		
		pH	A.P.	A. T.	pH	A.P.	A. T.	AI/AP	pH	A.P.	A. T.
1		7,3	236,2	348,0	7,1	292,0	604,0	1,1	8,4	474,0	600,0
6		7,2	208,2	332,0	7,5	560,0	864,0	0,5	8,1	444,0	638,0
13		7,8	242,0	356,0	7,8	596,0	934,0	0,6	8,7	426,0	642,0
22	4,7‰	7,3	228	362,0	7,8	944,0	1184,0	0,3	8,5	990,0	1110,0
28		7,3	161,2	218,9	8,4	1198,0	1393,0	0,2	8,3	959,2	1154,2
36		7,6	312,4	419,9	8,0	1313,4	1598,0	0,2	8,6	1333,3	1570,1
42		7,3	274,0	392,0	8,3	1106,0	1398,0	0,3	8,2	922,0	1174,0
49		7,2	56,1	174,0	7,4	496,0	810,0	0,6	8,5	546,0	756,0
57	3,7‰	7,2	73,3	88,4	6,4	118,4	306,4	1,6	7,6	310,2	590,3
59		7,2	111,9	174,8	6,7	65,8	379,8	4,8	8,1	210,6	554,6
67	5,8‰	7,5	203,9	376,2	7,5	172,3	506,9	1,9	8,1	320,8	639,5
71		7,2	19,8	132,7	7,6	275,2	431,6	0,6	8,0	455,4	833,6

Fonte: Elaborada pela autora. A.P. = Alcalinidade parcial; A.T. = Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AI = Alcalinidade intermediária.

O afluente da segunda fase apresentou, em média, relação $\text{DQO}:\text{SO}_4^{2-}$ de $1,5 \pm 0,2$; $2,7 \pm 0,3$, e $3,5 \pm 0,4$ para os lotes 6, 7 e 8, respectivamente, considerando a adição da fonte externa de carbono. A carga orgânica volumétrica média em UH para os 3 lotes foi de $1,25 \pm 0,1$, $1,4 \pm 0,1$, $1,9 \pm 0,1 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$ para o período de monitoramento com efluentes provenientes dos lotes 6, 7 e 8, respectivamente.

A variação dos valores de DQO no afluente, no efluente do UH e no efluente do BA, saída do sistema, bem como os valores de ORP para UH e BA durante a fase operacional estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Valores de DQO no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) e de ORP no efluente de UH (◇) e BA (△) durante a fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

A eficiência de remoção de DQO nos primeiros 20 dias de operação foi cerca de 50% em UH (com ORP próximo a -400 mV). Já em BA, a remoção atingiu os 80% neste mesmo período, no entanto, isso se deve predominantemente ao processo de adsorção, já que o biofiltro aerado não foi inoculado. A partir do dia 28, o sistema atingiu as melhores eficiências de remoção de DQO, chegando a 94% após os dois reatores, com ORP próximos a -430 mV e -200 mV em UH e em BA, respectivamente (Figura 18).

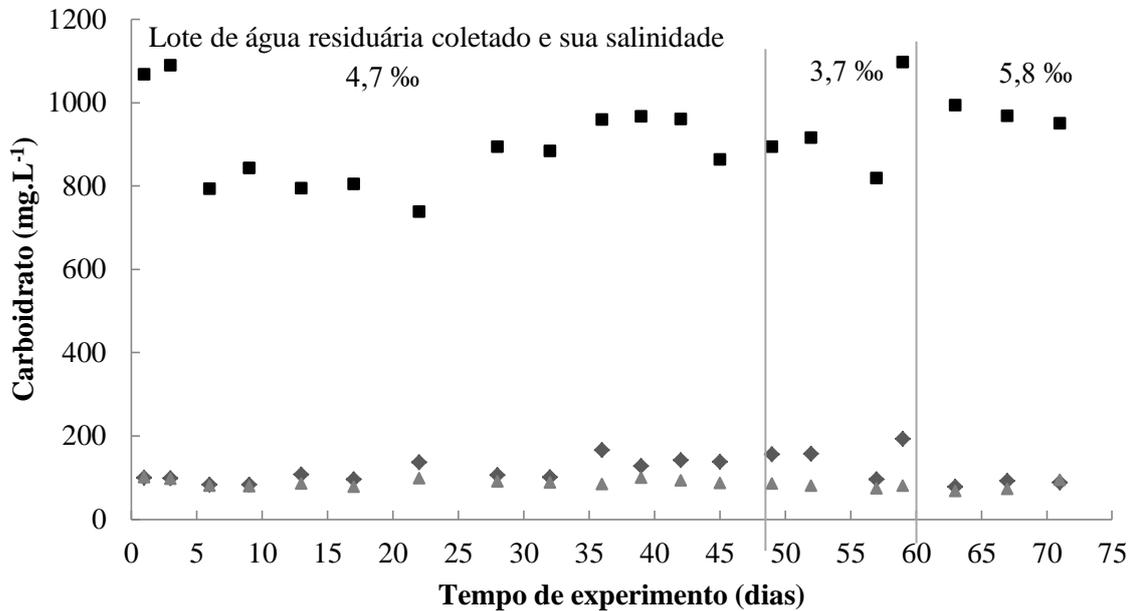
Em BA, a biomassa começou a se estabelecer no meio suporte próximo ao dia 12, indicado pela diminuição nos valores de ORP (de -14 para -100 mV) devido ao consumo de OD pelas bactérias, como já observado por Kato, Field e Lettinga (1997).

Com relação à DQO residual no final do tratamento, no melhor período de remoção, entre os dias 28 e 45, valores próximos a 250 mg O₂.L⁻¹ de DQO permaneceram no efluente. Considerando a DQO original da água residuária de 300 mg O₂.L⁻¹, a eficiência de remoção geral seria de apenas 17%, valor muito abaixo dos padrões de lançamento exigidos pelo órgão ambiental estadual, CPRH (2003), de 80%.

O melaço adicionado como fonte de carbono foi analisado como carboidratos e foi quase que completamente fermentado em UH desde os primeiros dias de operação, não havendo fase lag (Figura 19). Um terço da biomassa inoculada no reator já estava adaptada ao

processo de fermentação, por isso o valor do pH se manteve próximo à neutralidade (Tabela 10) e não foi necessária a adição de bicarbonato.

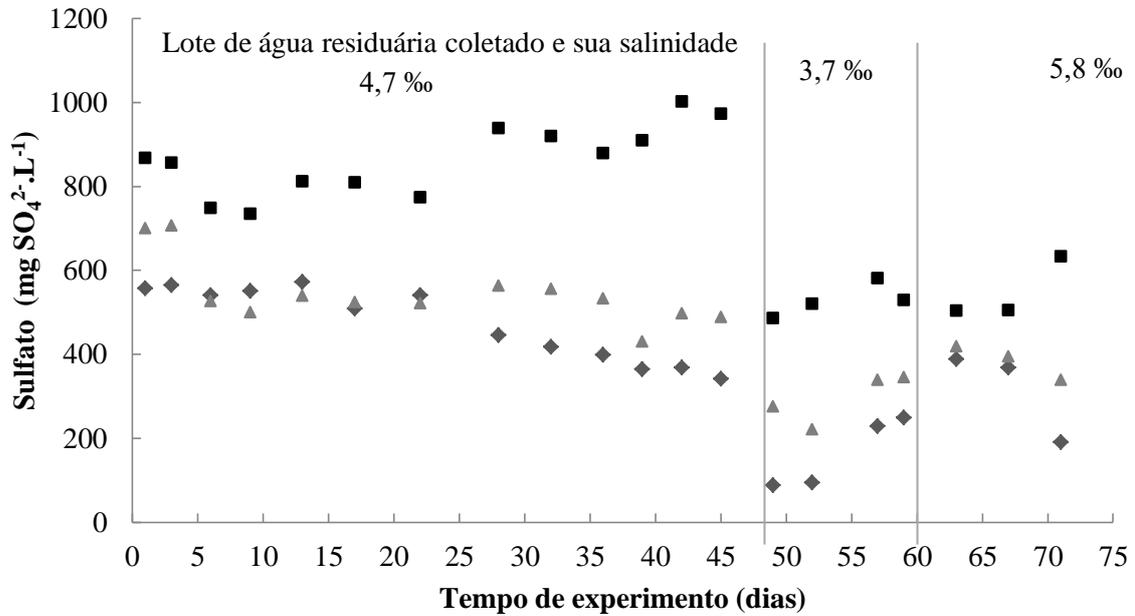
Figura 19 – Valores de carboidrato no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com relação à remoção de sulfato, o aumento da eficiência no primeiro mês de experimento é observado na Figura 20. No final do sexto lote, próximo ao dia 45, a eficiência de remoção de sulfato em UH foi de 65%, chegando a 82% nos primeiros dias do lote 7. Em BA, devido à aeração, parte do sulfeto gerado em ambiente anaeróbio foi oxidado a sulfato e a eficiência final do sistema diminuiu para 50%. Entre os dias 30 e 45, a produção média de sulfeto em UH foi de $150 \pm 46 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ enquanto que em BA, devido à aeração, a concentração de sulfato foi diminuída para $8 \pm 17 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$.

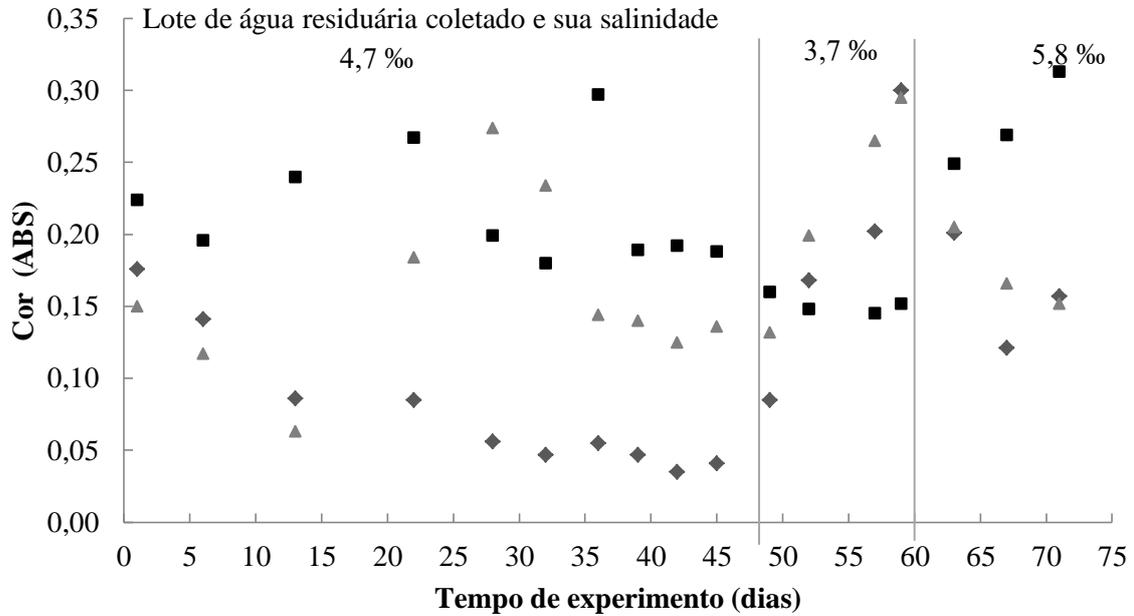
Figura 20 – Valores de sulfato no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Já no que concerne a remoção de cor, ao contrário do que foi observado na fase experimental 1, baixas eficiências de remoção foram observadas nos primeiros dias, chegando a 65% em UH (remoção inicial na fase 1) apenas no dia 13. Em BA, a remoção inicial de cor também se deve ao processo de adsorção na argila expandida do filtro. No melhor momento de remoção de DQO e sulfato também foram observadas as melhores remoções de cor em UH, atingindo cerca de 82% entre os dias 28 e 45 e caindo para 52% na saída do efluente (Figura 21).

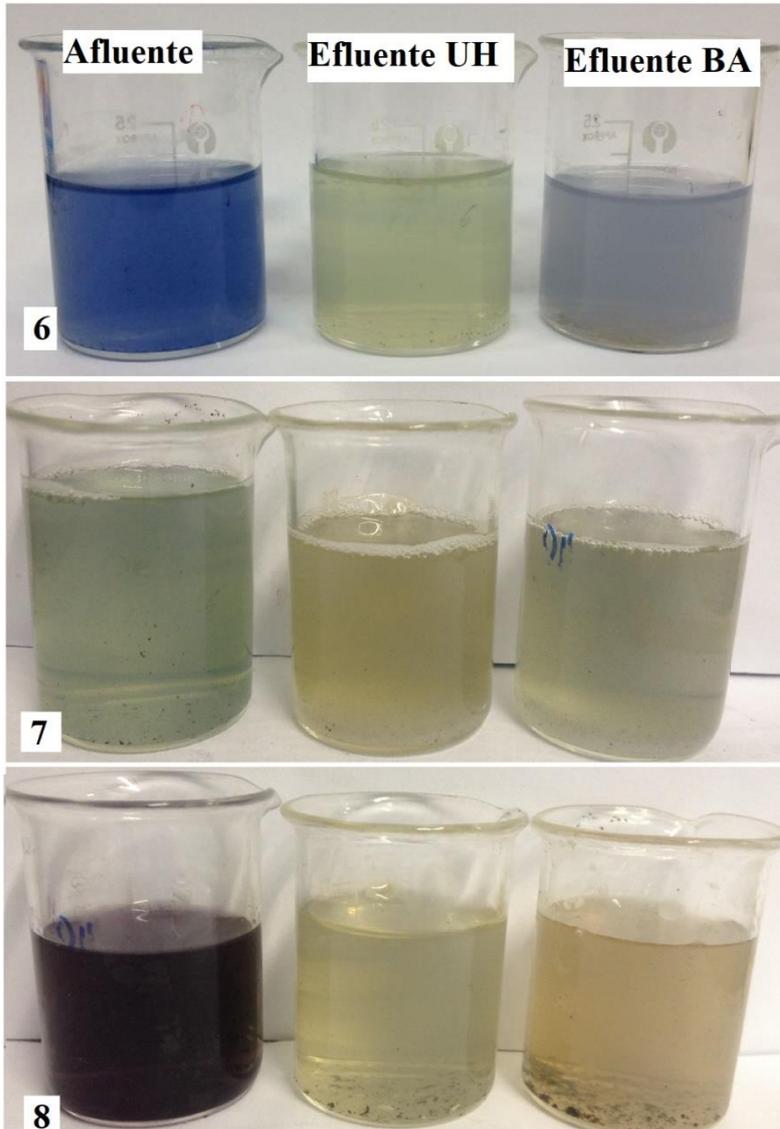
Figura 21 – Valores de absorvância no pico característico da água residuária no afluente (■) e efluente de UH (◆) e de BA (▲) durante a fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

O processo de autoxidação das aminas aromáticas mascarou a remoção global da cor, pois os compostos formados em BA resultaram, em alguns dias, em valores de absorvância nos comprimentos de onda característicos ainda maiores que os valores do afluente. Embora os corantes tenham sido degradados, a eficiência de remoção da cor foi zerada (dias 28 e 32, lote 6) ou a porcentagem de remoção foi diminuída significativamente (Figura 21). Jonstrup *et al.* (2011) também observaram perda de eficiência na remoção de cor no tratamento anaeróbio-aeróbio de corantes azo. No tratamento do corante Remazol Yellow RR, quando o efluente incolor foi submetido à etapa aeróbia, os autores relataram o rápido surgimento da cor avermelhada, consequência da autoxidação das aminas aromáticas. A formação de cor no efluente de BA também ocorreu aqui e foi percebida visualmente em vários dias nos lotes 6 e 8 (Figura 22), principalmente.

Figura 22 – Afluente e efluente de UH e de BA para os 3 lotes (6, 7 e 8) utilizados no experimento 2.

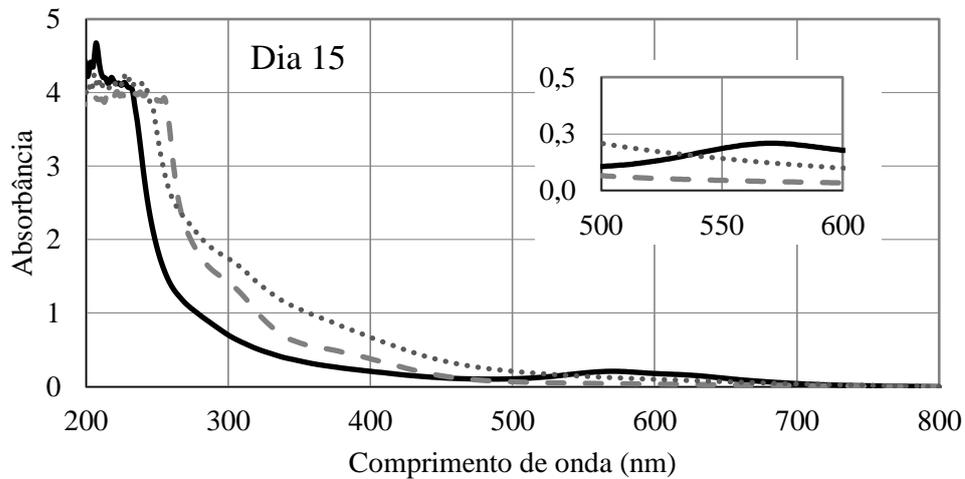


Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.3.1 Formação e degradação das aminas aromáticas

Desde os primeiros dias de operação, já foi observada a remoção de cor e formação e acúmulo das aminas aromáticas em UH. Em BA, a remoção das aminas não ocorre até o dia 15 (Figura 23), momento em que o potencial de oxirredução começa a cair devido ao consumo de OD pelas bactérias que se estabeleceram no meio suporte.

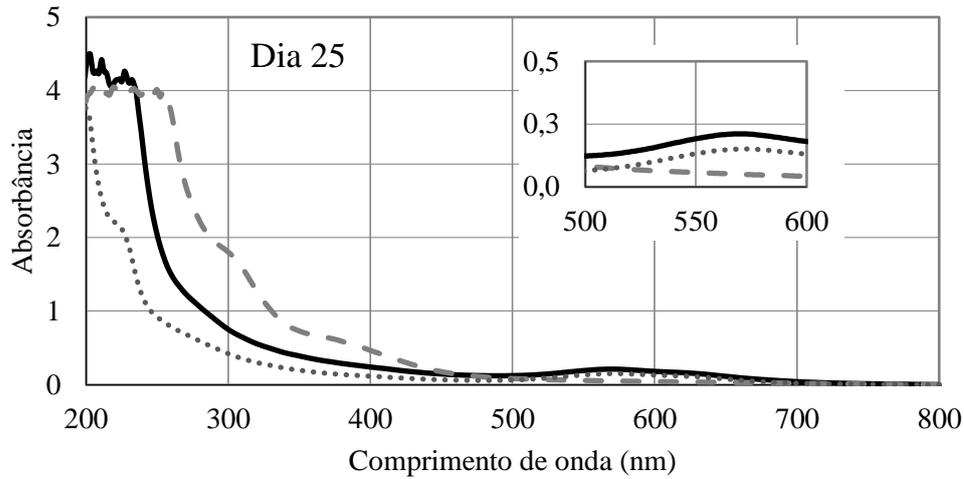
Figura 23 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 15 de operação (lote 6) da fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

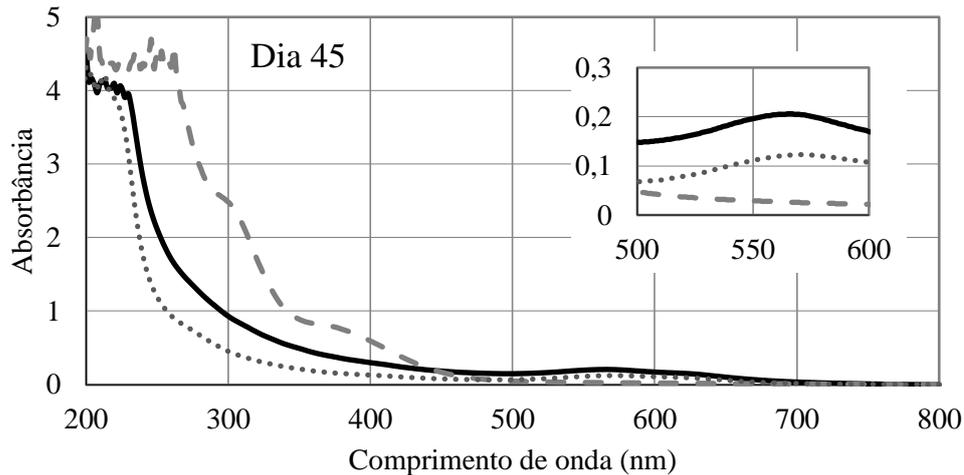
Já entres os dias 25 e 45, durante o período de melhores eficiências, a remoção de cor e formação com acúmulo de amins aromáticas ocorrem em UH, seguidas pela remoção das amins aromáticas em BA (Figuras 24 e 25). No entanto, apesar da biomassa já estar ativa em BA, parte da remoção das amins aromáticas pode ser consequência da autoxidação das mesmas na presença de oxigênio, constatado pelo aumento do pico de absorbância em BA no comprimento de onda característico do afluente. A volta do pico em BA também foi observada nas varreduras do dia 15, 25 e 45, destacado nas Figuras 22, 24 e 25.

Figura 24 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 25 de operação (lote 6) da fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 25 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 45 de operação (lote 6) da fase experimental 2.

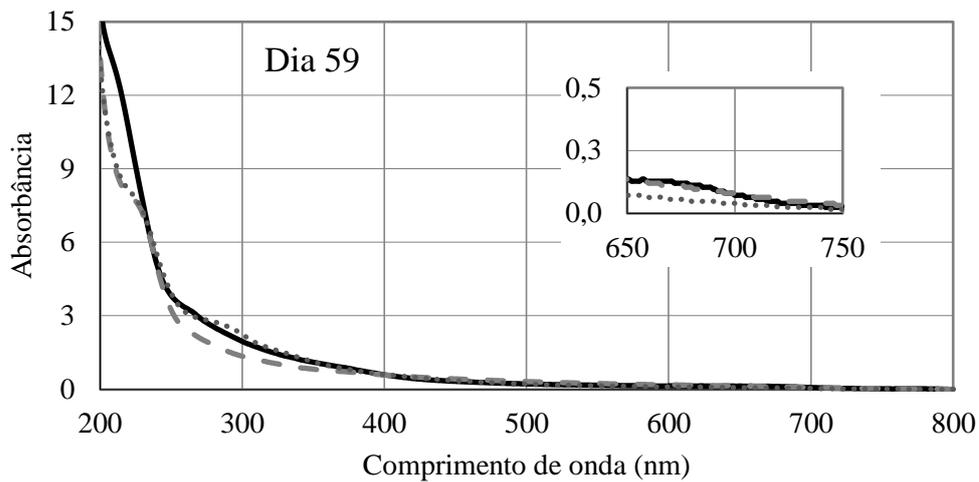


Fonte: Elaborada pela autora.

A partir do dia 59, com a introdução do lote 7 de água residuária no sistema, os reatores apresentaram resultados inesperados (Figura 26). A varredura do afluente apresentou absorvâncias muito maiores entre 200 e 300 nm, por isso, todas as amostras tiveram que ser diluídas antes da análise. A mudança nos constituintes do afluente gerou um distúrbio em UH e, conseqüentemente, em BA. Não houve diminuição na absorvância no comprimento de onda

característico do afluente em UH, neste dia, a remoção dos corantes foi nula (Figura 21), apesar de verificada mudança visual na coloração dos efluentes em UH e BA (Figura 22). Não foi possível afirmar que houve formação e degradação das aminas aromáticas no sistema sob essas condições.

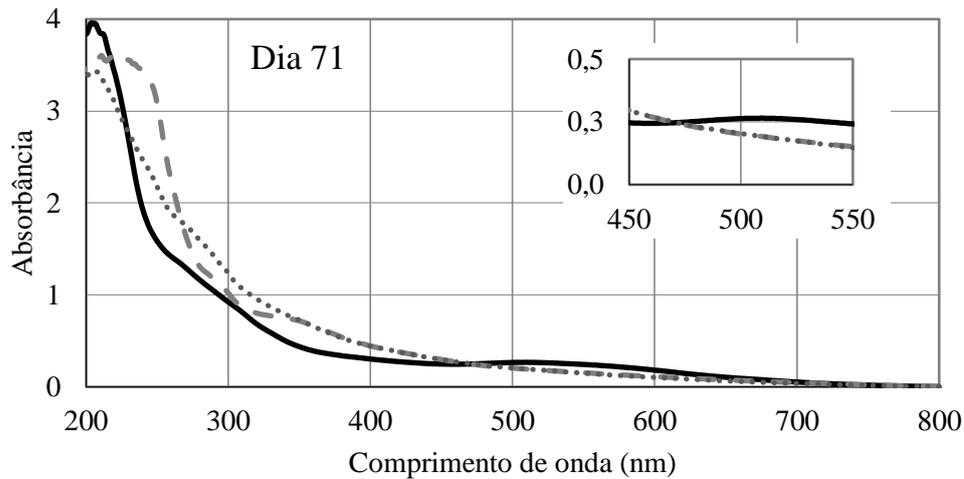
Figura 26 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (----) e de BA (.....) no dia 59 de operação (lote 7) da fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Já no dia 71, último dia de análise do experimento, as varreduras espectrofotométricas apresentaram melhora no tratamento. O reator UH começou a reestabelecer a remoção de cor e houve o acúmulo de aminas aromáticas indicado pela formação do pico entre 200 a 350 nm e posterior consumo das mesmas em BA (Figura 27). Nesse dia não foi verificado o fenômeno de autoxidação, já que a curva de BA coincide com a curva de UH entre os comprimentos de onda de 350 a 800 nm.

Figura 27 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (—) e dos efluentes de UH (-----) e de BA (.....) no dia 71 de operação (lote 8) da fase experimental 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.3.2 Aspectos gerais

Nesta fase experimental, a remoção de DQO, cor e sulfato seguiu um comportamento semelhante ao observado na fase 1. Para os três parâmetros, os resultados em UH se estabeleceram de forma mais estável e próxima aos resultados da fase 1 apenas após os primeiros 20 dias de operação. Com base nesse comportamento e considerando o que foi observado sobre a biomassa na fase 1, que as bactérias redutoras de corantes se mostraram muito menos exigentes que as bactérias redutoras de sulfato em termos de qualidade e quantidade de elétrons disponíveis para suas atividades, é possível concluir que a mistura das três biomassas, submetidas previamente a diferentes condições e agora dispostas em um reator com regime distinto, pode ter prejudicado a atividade dos dois grupos até que ambos se adaptassem à nova condição.

Em UH, as melhores remoções de DQO (94%), sulfato (82%) e cor (82%) ocorreram de forma relacionada aos valores de alcalinidade e potencial de oxirredução (ORP), a partir do dia 22. Os valores de ORP chegaram a -430 mV e houve produção de alcalinidade parcial de cerca de 300 no afluente para $1100 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ em UH, acima do valor recomendado para processos anaeróbios $>300 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (METCALF e EDDY, 2003), indicando autossuficiência do sistema. Além disso, a relação AI/AP esteve mais próxima a 0,3, como sugerido por Foresti (1994). Em BA, o momento de maior estabilidade em relação à remoção de aminas aromáticas também ocorreu neste período, mais precisamente entre os dias 25 e 45.

Por outro lado, a autooxidação das aminas e a oxidação do sulfeto a sulfato precisa ser melhor controlada, pois os dois fenômenos prejudicaram a eficiência geral do tratamento.

No trabalho Ferraz Jr *et al.* (2011), o tratamento da água residuária em ambiente anaeróbio e aeróbio, sem suplementação de carbono e sob diferentes condições operacionais resultou em melhores eficiências de remoção de DQO (77%) e de cor (86%) quando o tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 24h, similar ao TDH do presente estudo. Da eficiência geral do sistema, os autores obtiveram 59% e 64% de remoção de DQO e cor apenas no reator UASB. Com relação à remoção de sulfato, o tratamento atingiu eficiências entre 14 e 63%, porém, a concentração do composto era muito mais baixa (entre 14,5 e 52,0 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) do que a deste estudo. Além disso, os autores também observaram formação de aminas aromáticas em todas as condições operacionais e também foi observado o processo de autooxidação das mesmas no reator aeróbio. Portanto, é provável que a DQO presente na água residuária tratada pelos autores seja mais facilmente degradável por vias biológicas do que a presente na água residuária tratada aqui.

Já Amaral *et al.* (2014), trabalhando com a água residuária sem suplementação de carbono e com a mesma configuração de tratamento anaeróbio-aeróbio, obtiveram eficiência média de remoção de DQO no UASB entre 34 e 40% e no final do sistema entre 56 e 71%, em condições distintas de TDH para afluente com de cerca de 1100 mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO. No estudo dos referidos autores, a relação DQO: SO_4^{2-} foi entre 2,42 e 3, valores próximos aos obtidos aqui. Os valores de sulfato variaram entre 464 and 269 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Sob estas condições, os autores obtiveram eficiência de remoção de sulfato entre 41 e 54% no UASB e também observaram oxidação do sulfeto em ambiente aeróbio. Com relação à remoção de cor, ao contrário do que foi observado no presente estudo, os autores destacam que a remoção de sulfato influenciou nas baixas eficiências médias obtidas no UASB, entre 30 e 52%. Ao contrário do que foi observado pelos autores, o reator BA não forneceu melhora significativa na remoção de cor, devido ao processo de autooxidação das aminas aromáticas, fenômeno não observado no experimento de Amaral *et al.* (2014). Os autores atingiram eficiência máxima de remoção de cor de 89% no UASB e de 96% no efluente final.

Por fim, Somasiri *et al.* (2012) alcançaram remoção de DQO igual ou maior do que 90% e de cor maior do que 97% no reator UASB em todas as etapas de experimento, para TDH também de 24h e sem suplementação de carbono. No entanto, a presença de sais em altas concentrações ou outros interferentes não foi reportada no estudo, portanto, a água residuária parece ser menos problemática para o tratamento biológico, também comentado por Amaral *et al.* (2014) em seu estudo.

4.3.3.3 Distúrbio provocado pelo lote 7

Ao contrário do que ocorreu na fase experimental 1, a salinidade não foi uma barreira significativa para a estabilidade do sistema. A partir do dia 49, lote 7, foi observada a formação de espuma excessiva na parte superior do BA. A análise de LAS revelou uma concentração de 5,9 mg LAS.L⁻¹ no afluente, valor alto em relação aos valores dos lotes antecedentes (fase 1 e fase 2), que foram inferiores a 1 mg.L⁻¹.

Souza *et al.* (2016), analisando a inibição da metanogênese a partir de diferentes concentrações de LAS para o tratamento anaeróbico de efluentes domésticos, obtiveram redução da atividade metanogênica em 30% para o aumento de 0 a 10 mg LAS.L⁻¹ e 50% quando a concentração do surfactante foi de 30 mg LAS.L⁻¹.

Apesar do valor encontrado no lote 7 ser menor que a concentração inibitória sugerida pelos autores, a biomassa altamente específica presente em UH estava adaptada a concentrações menores que 1 mg LAS.L⁻¹ e mesmo valores ainda baixos podem ter causado esse distúrbio. Entre os dias 49 e 59, durante o tratamento do lote 7, ORP chegou a -160 mV em UH, com consumo de alcalinidade, AI/AP > 0,3, queda de pH (Tabela 10) e das eficiências de remoção de DQO, sulfato e cor (Figuras 18, 20 e 21) sem formação de aminas aromáticas (Figura 26), confirmando a instabilidade mencionada.

Neste período de instabilidade, a DQO residual do sistema foi ainda maior do que a DQO original da água residuária, sem a suplementação do melaço, indicando que a digestão anaeróbia não estava bem estabelecida. As BRS foram ainda mais resistentes, alcançaram eficiência de remoção de 80% nos dois primeiros dias de análise com lote 7, mas logo em seguida sua atividade foi prejudicada severamente.

Após o choque, o lote 7 foi rapidamente substituído pelo lote 8, com 2,9 mg LAS.L⁻¹ e, embora a produção de alcalinidade parcial não tenha ultrapassado 300 mg CaCO₃.L⁻¹ e a relação AI/AP ainda tenha ficado alta, os reatores indicaram melhora na remoção de DQO, sulfato e cor, além do aumento do pH e da remoção de aminas. Os valores de ORP ficaram próximos a -350 mV, mais semelhantes aos que foram observados por Amaral *et al.* (2014) (ORP média de -357 mV) e ainda assim dentro da faixa para redução dos corantes azo de -100 a -500 mV (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007)

Em ambiente aeróbio, o LAS é degradado mais facilmente (HERA, 2013), portanto, em BA não houve prejuízos claros à biomassa. Os parâmetros continuaram estáveis (pH e alcalinidade), no entanto, durante o tratamento do lote 7, o reator perdeu sua função já que não havia aminas aromáticas para serem removidas neste momento.

4.3.4 Performance dos reatores contínuo e em batelada

Em ambiente anaeróbio e sob regime de fluxo contínuo, as eficiências máximas de remoção de DQO e sulfato alcançadas nesta fase foram maior do que a eficiência máxima atingida na fase experimental 1 em RM (reator também com suplementação de melão, em batelada). Em UH, as remoções máximas de DQO e sulfato foram de 94% e 82%, contra 68% e 70% em RM, respectivamente. É possível que a toxicidade do sulfeto gerado em ambiente anaeróbio tenha influenciado nas remoções máximas dos reatores sob as duas condições de tratamento. Além disso, menores teores de salinidade foram encontrados nos lotes de água residuária utilizados na fase experimental 2.

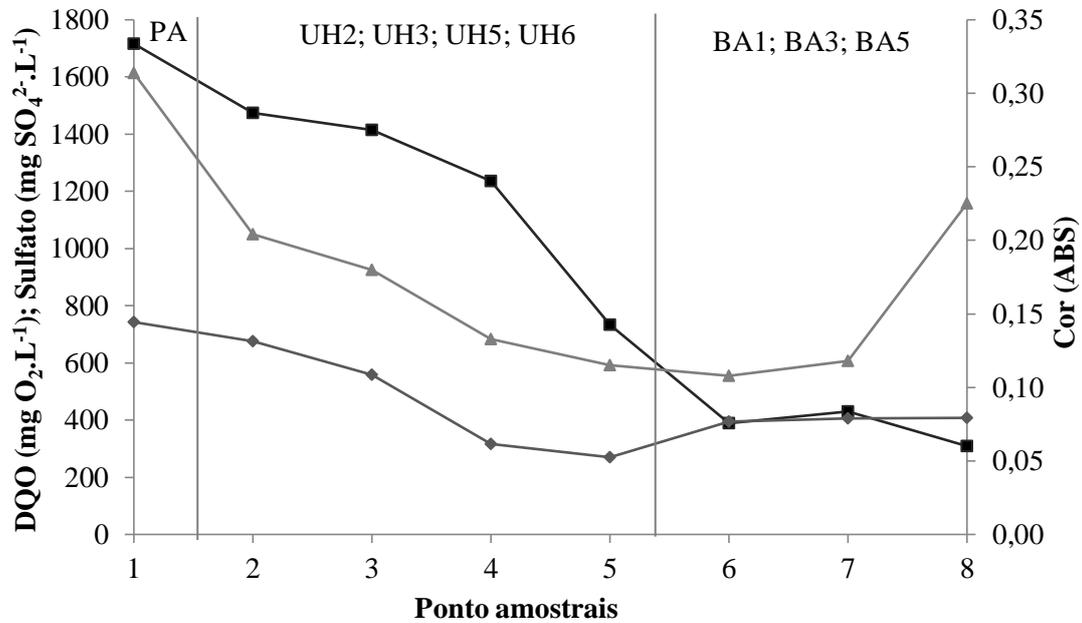
Chen, Cheng e Creamer (2008) discutem, em sua revisão, as diversas formas em que o sulfeto pode ser tóxico para a biomassa. Os autores destacam ainda que diferentes níveis de sulfeto podem causar inibição para vários grupos tróficos, em diferentes etapas da degradação anaeróbia. Sob regime contínuo, a saída constante dos gases gerados no reator UH pode ter suavizado a toxicidade gerada pelo composto, resultando em um ambiente mais favorável para a atividade das bactérias redutoras de sulfato e melhorando as eficiências de tratamento.

A remoção de cor não foi influenciada significativamente pelo regime de tratamento (82% em UH contra 85% em RM). As bactérias responsáveis pela degradação do corante parecem não ter sido prejudicadas pelo acúmulo de sulfeto ao longo do ciclo.

4.3.5 Perfil espacial

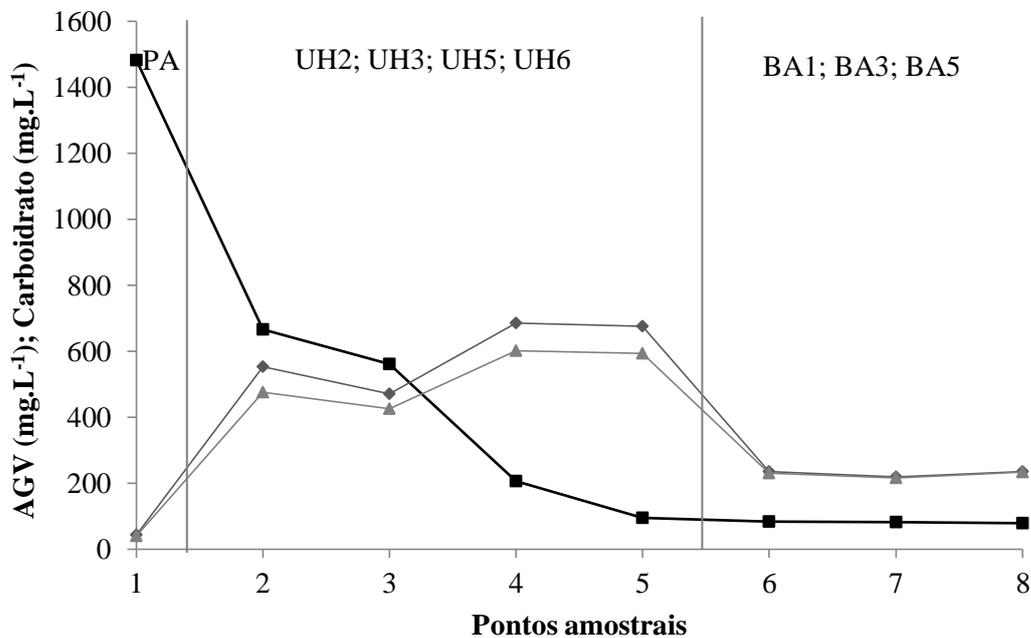
As Figuras 28 e 29 representam os valores de DQO, cor, sulfato, carboidrato e AGVs obtidos no perfil espacial realizado nos pontos amostrais PA (afluente do sistema), UH2, UH3, UH5 (UASB Híbrido), BA1, BA3 e BA5 (biofiltro submerso aerado). Os valores de pH, OD, Redox e alcalinidade para os mesmos pontos amostrais são apresentados na Tabela 11. O potencial de oxirredução foi reduzido de 92 mV no afluente para -338 mV já em UH2, nesse ponto, todo o OD ($0,87 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) já havia sido consumido.

Figura 28 – Perfil espacial de DQO (—■—), cor (—▲—) e sulfato (—◆—) em UH e BA na fase experimental 2.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 29 – Perfil espacial de Carboidrato (—■—), AGVs totais (—◆—) e ácido acético (—▲—) em UH e BA na fase experimental 2.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 11 – Valores de OD, ORP, pH e alcalinidade do perfil espacial realizado na fase experimental 2.

Pontos	OD (mg O ₂ .L ⁻¹)	ORP (mV)	pH	AP (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	AI/AP
PA	0,87	93	7,3	185,2	
UH2	N.D.	-338	5,7	93,5	3,6
UH3	N.D.	-343	6,0	159,6	2,4
UH5	N.D.	-355	6,0	166,9	2,1
UH6	N.D.	-359	6,5	198,1	1,8
BA1	0,02	-186	7,7	431,0	
BA3	0,05	-88	7,7	420,0	
BA5	0,09	-30	8,1	414,5	

Fonte: elaborada pela autora.

A fermentação do carboidrato causou queda no pH e o consumo da alcalinidade até o ponto UH5, mais expressivamente entre AP e UH2, com alta produção de ácido acético, rota principal da degradação do melaço. A partir do ponto UH6, com 94% do carboidrato já fermentado, o consumo do ácido acético foi maior do que a sua produção, resultando em produção de alcalinidade parcial e aumento do pH. A relação AI/AP foi sendo reduzida até atingir 1,8 em UH6 (Tabela 11).

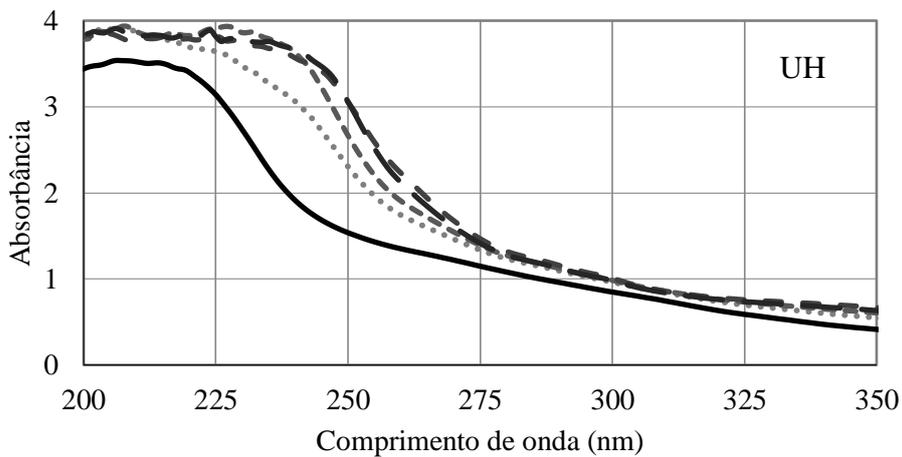
Apesar de verificado o aumento de pH e de alcalinidade parcial entre UH5 e UH6, a variação desses dois parâmetros ao longo do reator anaeróbio evidenciou a não estabilidade completa do sistema, principalmente se comparados com os valores de pH obtidos no melhor momento do experimento 2 (>8), com o valor de produção de alcalinidade parcial acima de 300 mg CaCO₃.L⁻¹, recomendado por Metcalf e Eddy (2003) e com a relação AI/AP próxima a 0,3 descrita por Foresti (1994) como indicadora de estabilidade na digestão anaeróbia. Em BA, a instabilidade é verificada pelo consumo incompleto do ácido acético remanescente de UH.

A remoção de DQO ocorreu nos dois reatores, sendo mais expressiva a partir do ponto UH5 para o ponto BA1, quando grande parte do melaço já havia sido fermentado e a produção de AGVs foi estabilizada. A remoção menos expressiva de DQO no início de UH (entre PA e UH3) devido à produção e acúmulo dos ácidos, sobretudo do acético, resultou em uma remoção inicial de cor significativa (35% em UH2 e 43% em UH3). As BRC se mostraram menos exigentes em termos de qualidade e quantidade de elétrons disponíveis para

redução do corante, como já verificado no experimento 1, atingindo 63% de eficiência no final do reator anaeróbio (UH6) (Figura 28).

Os corantes reduzidos até o ponto UH2 resultaram na formação e acúmulo de grande parte das aminas aromáticas produzidas no reator anaeróbio. A formação e acúmulo dos compostos em UH3, UH5 e UH6 também foram observados, no entanto com menos intensidade (Figura 30).

Figura 30 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis das amostras em PA (—), UH2 (.....), UH3 (-----), UH5 (- - -) e UH6 (- - -) do perfil espacial realizado na fase experimental 2.



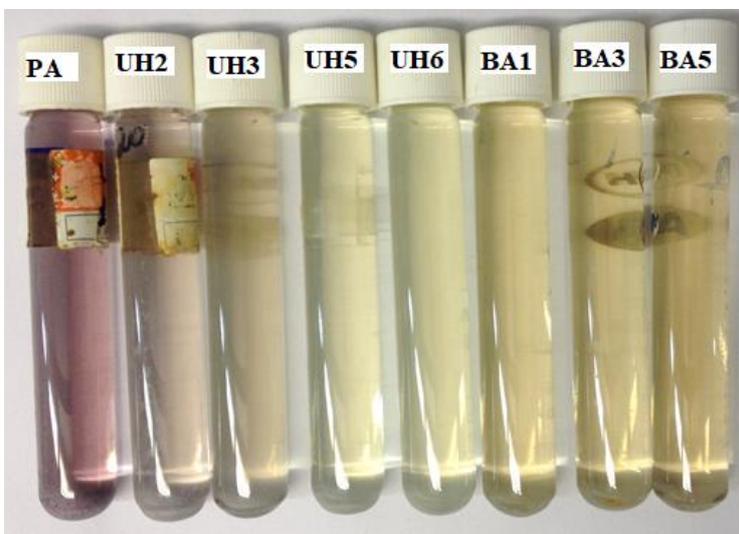
Fonte: elaborada pela autora.

Diferentemente da redução de cor, a maior queda na concentração sulfato foi observada entre os pontos UH3 e UH5 (Figura 28), com eficiência de remoção em UH5 de 57%, depois que 55% do carboidrato já havia sido fermentado e transformado em ácido acético, fonte de carbono assimilável pelas BRS (Figura 29). Ao final do reator anaeróbio (UH6), a eficiência de remoção de sulfato foi de 64%. Apesar das maiores eficiência de remoção de cor e sulfato não acontecerem simultaneamente no presente estudo, não podemos concluir que isso ocorreu devido a uma competição entre os dois grupos de bactérias, já que estas podem não utilizar o mesmo substrato, como observado anteriormente.

Sob condições aeradas, a remoção de DQO foi de 57% em UH6 (afluente de BA) para 82% (BA5) no final do reator e final do sistema. Em BA, como esperado, houve aumento da alcalinidade parcial e dos valores de pH e consumo parcial dos AGVs já em BA1. Também devido à aeração, o valor de ORP foi de -359 mV para -186 mV, atingindo -30 mV na saída do reator (BA5), com OD máximo de 0,09 mg O₂.L⁻¹ (Tabela 11).

Já no primeiro ponto amostral de BA, a remoção de sulfato foi reduzida de 64% para 45% devido à oxidação do sulfeto gerado em UH, mantendo-se assim até o final do reator. Com relação ao comportamento da cor, leve coloração foi observada em BA1, BA3 e BA5 diferente da coloração resultante do tratamento anaeróbico prévio, indicando que houve autooxidação das aminas aromáticas (Figura 31). Entretanto, os compostos formados não apresentaram absorvância no comprimento de onda de máxima absorvância do afluente (pico em 534 nm), dessa forma, a eficiência de remoção da cor não foi prejudicada. O valor de absorvância substancialmente maior em BA5 ocorreu devido à turvação da amostra, não condizendo com o resultado do tratamento, que atingiu eficiência de remoção próxima a 65%.

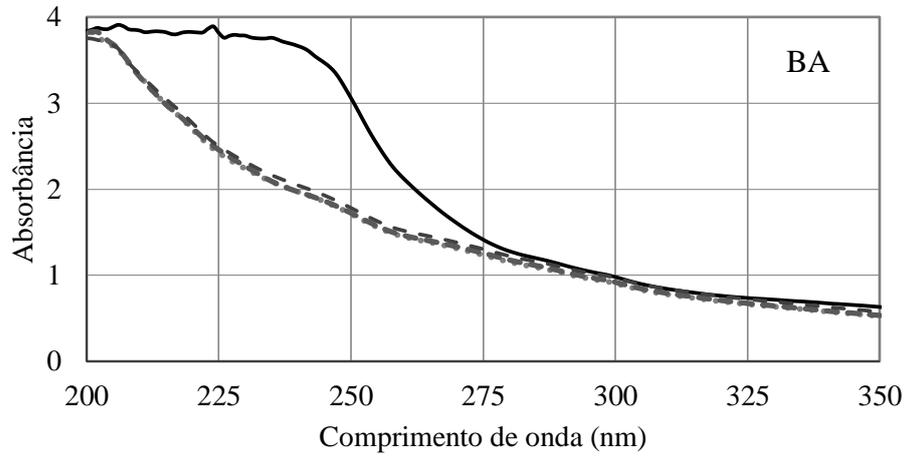
Figura 31 – Foto das amostras coletadas nos pontos amostrais indicando a remoção de cor em UH e retorno da coloração em BA no perfil espacial da fase experimental 2.



Fonte: elaborada pela autora.

A degradação das aminas aromáticas ocorreu logo no início do reator aerado, não variando entre os pontos BA1, BA2 e BA5 (Figura 32). Dessa forma, os últimos pontos de BA teve apenas a função de remover a DQO residual do sistema.

Figura 32 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis das amostras em UH6 (—), BA1 (.....), BA3 (-----) e BA5 (- - -) do perfil espacial realizado na fase experimental 2.



Fonte: elaborada pela autora.

5 CONCLUSÕES

A variação das características da água residuária tratada nesse estudo foi, de fato, um desafio para o tratamento biológico. Para o sucesso e manutenção dos processos bioquímicos, são necessárias estratégias de gestão da água residuária antes de inserí-la nos reatores biológicos. Por exemplo, a água residuária proveniente da etapa de tingimento, em que a salinidade é bastante elevada, deve ser misturada à água residuária proveniente das etapas de amaciamento, com alto teor de surfactantes e baixa salinidade. Para isso, o monitoramento do efluente gerado nos processos industriais deve ser constante e as instalações da estação de tratamento da indústria devem possibilitar esse manejo, a fim de suavizar a variação das características da água residuária prejudiciais ao sistema. Além disso, deve-se considerar a necessidade da suplementação de DQO para dar mais resistência à biomassa.

Para os objetivos específicos propostos neste estudo, conclui-se que:

- a) Avaliar a influência da relação $DQO:SO_4^{2-}$ sobre a remoção anaeróbia de cor e de sulfato do efluente têxtil real;

A eficiência de remoção de cor não foi influenciada pela relação $DQO:SO_4^{2-}$. Por outro lado, a relação influenciou na remoção de sulfato quando o melaço foi o doador de elétrons. Em RM, a taxa de remoção de sulfato quando $DQO:SO_4^{2-} = 1,5$ foi cerca de duas vezes maior do que a taxa de remoção quando a relação $DQO:SO_4^{2-}$ foi de 0,67, em que a disponibilidade de doador de elétrons foi menor e o substrato não foi diretamente consumido pelas BRS.

- b) Avaliar a influência do uso dos doadores externos de elétrons etanol e melaço sobre a remoção anaeróbia de cor e de sulfato;

Apesar da suplementação com etanol ter resultado em eficiências máximas de remoção maiores em relação à suplementação com melaço, o teste estatístico mostrou que não houve diferença significativa entre as eficiências médias de remoção de DQO, sulfato e cor para os dois doadores analisados. Todavia, o perfil temporal revelou que degradação de cor aconteceu mais rapidamente quando o etanol foi o doador. A suplementação de carbono promoveu melhora na remoção de sulfato porém não influenciou diretamente na remoção de

cor e gerou um efluente com maior concentração de DQO residual.

- c) Avaliar a produção e degradação de aminas aromáticas em reatores anaeróbios em batelada e em reatores contínuos em série anaeróbio e aeróbio.

A produção das aminas aromáticas foi facilmente verificada em condições anaeróbias nas duas fases. No entanto, apesar da degradação biológica desses compostos ter sido alcançada em ambiente aeróbio, são necessários mais esforços no sentido de melhorar o entendimento do fenômeno de autooxidação, com o objetivo de distinguir as duas vias de remoção e evitar a oxidação química das aminas.

- d) Avaliar a interferência do sulfato sobre a remoção de cor;

A presença do sulfato em elevadas concentrações parece não ter interferido na remoção de cor da água residuária. Foi observada a remoção simultânea de cor e sulfato, sugerindo que não houve competição por elétrons entre as bactérias redutoras de corante e as redutoras de sulfato. As bactérias redutoras de corante se mostraram bem estabelecidas e mais resistentes às condições adversas encontradas neste estudo, como alta salinidade, presença de LAS e a toxicidade do sulfeto.

5.1 Sugestões

Considerando as dificuldades e conclusões encontradas neste trabalho, sugere-se, para futuras pesquisas, a aplicação das condições aqui estudadas (suplementação de DQO e reatores contínuos anaeróbio e aeróbio em série) em escala piloto, instaladas dentro da indústria, a fim de observar as variações da produção diária e buscar as melhores estratégias de gestão da água residuária para garantir a manutenção do tratamento. Além disso, recomenda-se o uso de técnicas cromatográficas avançadas para melhor entender o comportamento das aminas aromáticas e dos produtos de autooxidação.

REFERÊNCIAS

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 03/07/2016.

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

AMORIM, S. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 41, n. 9 p, 928–933, 2013.

ANNACHHATRE A. P.; SUKTRAKOOLVAIT S. Biological sulfate reduction using molasses as a carbon source. **Water Environment Research**, v. 73, p. 118–126, 2001.

ARORA, P. K. Bacterial degradation of mono cyclic aromatic amines. *Frontiers of Microbiology*, v.6, 820, 2015.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005. ISBN 0875530605.

APL CONFECÇÕES PE. Quem Somos. 2015. Disponível em: <<http://www.aplconfeccao.com.br/blog/informacoes/segundo-maior-produtor-textil-da-regiao-nordeste-e-norte-pernambuco-discutira-competitividade#more-802>>. Acesso em: 13/05/2017

APL CONFECÇÕES PE. Quem Somos. 2017. Disponível em: <<http://www.aplconfeccao.com.br/quem-somos>>. Acesso em: 13/05/2017.

ASLAN, S.; ŞEKERDAĞ, N. Salt inhibition on anaerobic treatment of high salinity wastewater by upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Desalination and Water**

Treatment, v. 57, p. 1–7, 2015.

BARSING, P.; TIWARI, A.; JOSHI, T.; GARG, S. Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 765–771, 2011

BROWN, M.A.; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 249–324, 1993.

CAO, J.; GUANGJI, Z.; MAO, Z.; LI, Y.; FANG, Z.; YANG, C. Influence of electron donors on the growth and activity of sulfate-reducing bacteria. **International Journal of Mineral Processing**, n.106–109, p. 58–64, 2012

CARLIELL, C. M.; BARCLAY, S. J.; SHAW, C.; WHEATLEY, A. D.; BUCKLEY, C. A. The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye. **Environmental Technology**, v. 19, p. 1133–1137, 1998.

CERVANTES, F. J.; ENRÍQUEZ, J. E.; GALINDO-PETATÁN, E.; ARVAYO, H.; RAZOFLORES, E.; FIELD, J. A. Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. **Chemosphere**, v. 68, n. 6, p. 1082-1089, 2007.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.

CHUNG, K. T.; STEVENS, S. E. J. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2121–2132, 1993.

CIRIK, K.; KITIS, M.; CINAR, O. The effect of biological sulfate reduction on anaerobic color removal in anaerobic–aerobic sequencing batch reactors. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, p. 579–589, 2013.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. Recife: CPRH/GTZ.2001.125p. 2001.

Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>> . Acesso em: 13/05/2017.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Norma Técnica Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos Industriais. CPRH Nº 2.001 2003. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/normas-cprh-2001.pdf>. Acesso em: 21/05/2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA n.º 357 17 DE MARÇO DE 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. > Acesso em 21/05/2017.

DA SILVA, C. P. Tratamento anaeróbio de efluente têxtil: toxicidade a organismos metanogênicos e interferência dos íons sulfato e sulfeto no processo de descoloração. 161 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2016.

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

DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulfate and COD/sulfate ratios in horizontal-flow anaerobic reactors (HAIB). **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 3, p. 383-393, 2007.

DE MENEZES, O. L. M P. F. Influência da microaeração descontínua sobre a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes contendo corante azo. 71 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2017.

DOS SANTOS A. B.; CERVANTES F. J.; VAN LIER J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v.98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.

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

FIRMINO, P. I. M., SILVA, M. E. R., CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresour Technol**, v. 101, p. 7773 – 7779, 2010.

FORESTI, E. Fundamento do processo de digestão anaeróbia. In. Seminario Latinoamericano: **Tratamiento Anaerobio de Águas Residuales 3**, Montevideo, Anais... p. 97-110, 1994.

HAO, T.; XIANG, P.; MACKEY, H. R.; CHI, K.; LU, H.; CHUI, H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M; CHEN, G. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. **Water Research**, v. 65, p. 1 – 21, 2014.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and bioengineering**, v. 18, p.585–602, 1986.

HERA (Human and Environmental Risk Assessment). Linear alkylbenzenesulphonates.

Cas N° 68411-30-3, 2013, 81pp. Disponível em: <http://www.heraproject.com/riskassessment.cfm>. Acesso em: 11/06/2017

HU, Y. JING, Z., SUDO, Y., NIU, Q., DUA, J., WUC, J., AND LI, Y. Effect of influent COD/sulfate ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. **Chemosphere**, v. 130, p. 23-33, 2015.

IBRAHIM S. M. A.; ATTIA, S. I. The influence of the condenser cooling seawater salinity changes on the thermal performance of a nuclear power plant. **Progress in Nuclear Energy**, v. 79, p. 115-126, 2015.

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Sequential anaerobic–aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. **Desalination**, v. 280, p. 339–346, 2011.

JUN, D.; YONG-SHENG, Z.; MEI, H.; WEI-HONG, Z. Influence of alkalinity on the

stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 717–722, 2009.

KALYUZHNYI, S.; YEMASHOVA, N.; FEDOROVICH, V. Kinetics of anaerobic biodecolourisation of azo dyes. **Water Science & Technology**, v. 54, n. 2, p. 73–79, 2006.

KATO, M. T.; FIELD, J. LETTINGA, G. Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 14, n. 4, p. 1–12, 1997.

KEMPF, B.; BREMER, E. Uptake and synthesis of compatible solutes as microbial stress responses to high-osmolality environments. **Archives Microbiology**, v. 170, p. 319–330, 1998.

KÖCHLING, T.; FERRAZ JR, A. D. N.; FLORÊNCIO, L.; KATO, M. T.; GAVAZZA, S. 454-Pyrosequencing analysis of highly adapted azo dye-degrading microbial communities in a two-stage anaerobic–aerobic bioreactor treating textile effluent, **Environmental Technology**, DOI: 10.1080/09593330.2016.12086812016

LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JANSSEN, A. J. H.; HULSHOFF POL, L .W.; LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 41—88, 1998.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas; tradução: Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo. Ed. da Universidade de São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

LIAMLEAM W.; ANNACHHATRE A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**. v. 25, p. 452–463, 2007.

LINARIĆ M.; MARKIĆ M.; SIPOS L. High salinity wastewater treatment. **Water Science Technology**, v. 68, n. 6, p. 1400-1405, 2013.

MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. Microbiologia de Brock. 10^a edição, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

MAREE J. P.; GERBER A.; STRYDOM W. F. A biological process for sulphate removal from industrial effluent. **Water SA**, v. 12, n. 3, p. 139–144, 1986.

MAREE J. P.; HILL G. E. An integrated process for biological treatment of sulfate-containing industrial effluents. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 59, no. 12, p. 1069-1074, 1987.

METCALF; EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. Nova York, 2003.

MOTTERAN, F.; GOMES, P. C. F. L.; SILVA, E. S.; VARESCHE, M. B. A. Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 1120–1128, 2017.

MUYZER G.; STAMS A. J. M., The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6 p. 441-454, 2008.

OYEKOLA, O. O.; VAN HILLE, R. P.; HARRISON, S. T. L. Kinetic analysis of biological sulphate reduction using lactate as carbon source and electron donor: Effect of sulphate concentration. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4771–4781, 2010.

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

PEREIRA, R.; PEREIRA, L.; VAN DER ZEE, F. P.; ALVES, M. M. Fate of aniline and sulfanilic acid in UASB bioreactors under denitrifying conditions. *Water research*, v. 45, p. 191 – 200, 2011.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

PRATO-GARCIA, D.; CERVANTES, F. J.; BUITRÓN, G. Azo dye decolorization assisted by chemical and biogenic sulfide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 462–468, 2013.

RABAEY K.; ANGENENT L.; SCHRÖDER U.; KELLER, J. Bioelectrochemical Systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application. IWA Publishing, London, 2010.

RASOOL, K.; MAHMOUD, K. A.; LEE, D. S. Influence of co-substrate on textile wastewater treatment and microbial community changes in the anaerobic biological sulfate reduction process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 453-461, 2015.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. **J. Water Pollution Control Federation**, p. 406, 1986.

SCHAECHTER, M. Encyclopedia of microbiology. Academic Press, 2009.

SCHMAL, M. Cinética Homogênea Aplicada à Calculo de Reatores. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

SEBRAE. Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do Agreste. 2013. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Estudo%20Economico%20do%20APL%20de%20Confeccoes%20do%20Agreste%20-%20%2007%20de%20MAIO%202013%20%20docx.pdf>>. Acesso em: 13/05/2017.

SINGH, K. S.; ARORA, K. S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, 807–878, 2011.

SOMASIRI, W., LI, X., RUAN, W., JIAN, C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3692–3699, 2008.

SOUZA L. F.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA S.; KATO M. T. Methanogenic activity inhibition by increasing the linear alkylbenzene sulfonate (LAS) concentration. **Journal of Environmental Science and Health, part A**, p. 1 – 5, 2016.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Archae Press, 1996.

SUDHA, M.; SARANYA, A.; SELVAKUMAR, G., & SIVAKUMAR, N. Microbial degradation of azo dyes: a review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 3, n. 2, p. 670-690, 2014.

TAN, N. C. G.; BORGER, A.; SLENDER, P.; SVITELSKAYA, A.V.; LETTINGA, G.; FIELD, J.A. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and aerobic reactor. **Water Science and Technology**. v. 42, p. 337–344, 2000.

TAN, N. C. G.; PRENAFETA-BOLDÚ, F. X.; OPSTEEG, J.L.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 51, n. 6, p. 865–871, 1999.

TIAN-WEI HAO, T.; XIANG, P.; MACKAY, H. R.; CHI, K.; LU, H.; CHUI,H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; CHEN, G. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. **Water research**, v. 65, p. 1 – 21, 2014.

VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. **Chemosphere**. v. 44, n.5, p. 1169–1176, 2001.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. **Water Research**, v. 39, p. 1425–1440, 2005.

VYRIDES I.; BONAKDARPOUR B.; STUCKEY D. C. Salinity effects on biodegradation of Reactive Black 5 for one stage and two stages sequential anaerobic aerobic biological processes employing different anaerobic sludge. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 294-300, 2014.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - Princípios básicos do tratamento de esgotos, v. 2. Belo Horizonte (MG), DESA/UFMG. 211 p., 1996.

VYRIDES I.; STUCKEY, D.C. Effect of fluctuations in salinity on anaerobic biomass and production of soluble microbial products (SMPs). **Biodegradation**, v. 20, p. 165–175, 2009.

WOOLARD, C. R.; IRVINE, R. L. Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 29, n. 4, p. 1159-1168, 1995.

YEMM E.W. and WILLIS A.J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. **Biochemical Journal**, v. 57, n. 3, p. 508-14, 1954.