

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

**Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil  
por processo anaeróbico seguido de aeróbico**

Fernanda Magalhães Amaral

Recife  
2011

Fernanda Magalhães Amaral

**Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil na Área de Concentração Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Sávvia Gavazza

**Recife  
Junho de 2011**

**Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil  
por processo anaeróbio seguido de aeróbio**

Fernanda Magalhães Amaral

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL  
Aprovado por:

---

Sávia Gavazza, D. Sc  
(Orientadora)

---

Elías Razo-Flores, D. Sc  
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), México  
(Examinador Externo)

---

Sérgio Francisco de Aquino, D. Sc  
Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Brasil  
(Examinador Externo)

**Recife  
Junho-2011**

Catlogação na fonte

Bibliotecária Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

A485a Amaral, Fernanda Magalhães.

Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio./ Fernanda Magalhães Amaral. - Recife: O Autor, 2011.

76f., il., figs., tabs., gráfs.

Orientador: Profa. Dra. Sávía Gavazza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2011.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente Têxtil. 3. Sistema Combinado Anaeróbio / Aeróbio. 4. Matéria Orgânica. 5. Corante Azo. 6. Sulfato. 7. Amina Aromática. 8. Toxicidade I. Gavazza, Sávía (Orientadora). I. Título.

624 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG-1935/2011

*“As coisas que queremos e parecem  
impossíveis só podem ser conseguidas  
com uma teimosia pacífica”.*

Mahatma Gandhi

## **AGRADECIMENTOS**

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

À minha família, principalmente, meus pais, meus irmãos e meu avô.

Ao meu namorado, por toda paciência, zelo e dedicação.

À minha orientadora professora, Sávvia Gavazza. Pela confiança, orientação e paciência em todas as etapas de meu trabalho, principalmente pelo ouvido durante as viagens à Caruaru.

À Lili e Mari por dividirem a mãe comigo, nos finais de semana quando precisei de orientação em meus trabalhos.

Aos Professores, Maria de Lourdes Florêncio, Mário T. Kato, Érika Marinho, Simone Machado e Kenia Barros.

Aos companheiros:

À Viktor por ter estado sempre a meu lado nos momentos difíceis, pelos reparos nos reatores, por sempre me esperar, lavar minha vidraria e rir das dificuldades; à Djalma pelo acolhimento inicial; Ester pelas orientações, companhia no laboratório e viagens à Caruaru; Ana por ser meu muro das lamentações e a Luiz pelo apoio com meus AGVs e TOC me cedendo os finais de semana para injetarmos minhas amostras.

À Pós-Graduação – Andrea Negromonte, Mitsue, Poli, Tatiane, Tássia, Arthurzinho, Danilo, Flávia, Luiza, Sandra, Dani Patrice, Dani Campos, Sheylane, Beth, Ednaldo, Wamberto e Juliana.

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

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental (Caruaru) – Ao técnico Luiz Lucena que sempre me levou para realizar as coletas, aos alunos de IC (Antoniél, Manu, Júnior, Fellipe, Camila, Everton e Evanile) e em especial a Leonardo e Diogo, que foram minhas companhias de todos os dias na lavanderia e análises.

Laboratório de Química (Caruaru) – À Claudete e Amanda técnicas do laboratório.

Laboratório de Saneamento Ambiental (Recife) – Ao técnico Ronaldo Melo, Janaina Campos e Tamyls, por todo o apoio.

As parcerias: UFPE (Campus Acadêmico do Agreste) – Amigos e funcionários.

Ao Laboratório de Física de UFC- Especialmente a Édipo, pelas análises de DRX e Florescência.

Lavanderia de Estudo – Aos funcionários, principalmente ao Sr. Zezinho, Sr. Djaílson e Alexandre, pelo apoio e ajuda com os reparos nos reatores.

Aos órgãos de fomento, FACEPE, pela bolsa de mestrado e apoio financeiro, e CNPq, pelo auxílio financeiro.

## Sumário

Lista de Figuras .....	8
Lista de Tabelas.....	9
Lista de Abreviações .....	10
Resumo.....	11
Abstract .....	12
1. Introdução .....	14
2. Objetivos .....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.1.1 Objetivos Específicos .....	16
3. Revisão da Literatura .....	17
3.1 A indústria têxtil no Brasil.....	17
3.2 A indústria têxtil em Caruaru .....	18
3.3 Processo Produtivo .....	19
3.4 Problemática.....	22
3.5 Legislação .....	23
3.6 Corantes .....	25
3.7 Digestão anaeróbia.....	27
3.8 Tecnologias para remoção de corantes .....	27
3.8.1 Métodos físicos e/ou químicos .....	28
3.8.2 Tratamento biológico.....	28
3.9 Sulfato no efluente têxtil.....	32
3.10 Considerações finais .....	34
4. Metodologia Experimental .....	35
4.1 Local de estudo .....	35
4.2 Inoculação dos reatores.....	38
4.3 Monitoramento dos reatores .....	38
4.4 Ensaios de toxicidade.....	39
4.5 Avaliação das aminas aromáticas .....	40
4.6 Produção específica de lodo (Y) .....	40
4.7 Caracterização de precipitado .....	40
5. Resultados e Discussão .....	42
5.1 Produtos químicos usados na lavanderia .....	42
5.2 Condições de operação do sistema .....	44
5.3 Monitoramento do sistema.....	44
5.4 Variação de pH .....	45
5.5 Formação de material precipitado.....	46
5.6 COV, DQO e remoção de DQO .....	48
5.7 Carga orgânica aplicada ao lodo .....	51
5.8 Produção específica de lodo (Y) .....	51
5.9 Produção de AGV .....	52
5.10 Carbono orgânico total.....	53
5.11 Degradação do sulfato.....	54
5.12 Remoção de cor .....	55
5.13 Nitrogênio .....	58
5.14 Produção de aminas aromáticas .....	59
5.15 Ensaios de toxicidade.....	60
6. Conclusões .....	63
7. Sugestões.....	64
8. Referências Bibliográficas.....	64

## Lista de Figuras

- Figura 1. Área do APL, localizado na Região do Agreste Pernambucano. 17  
 Fonte: Projeto de Confeção do Agreste Pernambucano (SEBRAE-PE; SINDIVEST; SENAI; FIEPE, 2004)
- Figura 2. Fotografias ilustrativas de uma lavanderia de jeans de médio porte do APL da confecção do agreste pernambucano: (a) recebimento das peças para lavagem; (b) máquinas de lavagem e centrifugação, (c) beneficiamento das peças produzidas; (d) acabamento (passadoria); (e) efluente no tanque de equalização da empresa e (f) trecho do riacho receptor do efluente têxtil tratado. Obs.: publicação das fotos autorizadas pelo proprietário da empresa, conforme documento anexo a essa dissertação. 20
- Figura 3. Lodo proveniente do processo físico-químico de tratamento, acumulado em lavanderia da região, aguardando destinação final (aterro sanitário). 24
- Figura 4. Degradação de corante azo em condição anaeróbia. 26  
 Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. (2007).
- Figura 5. Representação esquemática dos diferentes mecanismos de redução anaeróbia. Legenda: ED: doadores de elétrons; RM: Mediadores Redox; b: bactérias (enzimas) 30  
 Fonte: Pandey et al. (2006).
- Figura 6. Fluxo de preferência de elétrons em função dos diferentes pares de elétrons (Fonte: Dos Santos et al , 2007). RM e RMreduc. são as formas oxidadas e reduzidas do mediador redox, respectivamente. 32
- Figura 7. Esquema ilustrativo dos reatores operados na lavanderia de estudo. 34
- Figura 8. Fotografia dos reatores instalados na lavanderia de estudo. 35
- Figura 9. Tanque de equalização. 35
- Figura 10. Sistema de aeração radial. 36
- Figura 11. Variação da concentração de fósforo ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS. 44
- Figura 12. Variação temporal do pH ao longo do processo de tratamento ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS. 45
- Figura 13. Fotografias do material precipitado: (a) reservatório de alimentação dos reatores e (b) interior do reator UASB, com ilustração do sistema separador trifásico (b). 46

- Figura 14. Difractogramas de raios X do material precipitado: (a) no reservatório de alimentação; (b) no reator UASB e (c) sobreposição das imagens (a) e (b). 47
- Figura 15. Variação da DQO ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do Sistema. 48
- Figura 16. Eficiência de remoção de DQO ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema. 49
- Figura 17. Carbono orgânico total ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS. 53
- Figura 18. Variação temporal da concentração média de sulfato no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS. 54
- Figura 19: Variação de cor ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema. 55
- Figura 20. Eficiência de remoção de cor ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema. 55
- Figura 21. Efluente têxtil em diferentes etapas. 56
- Figura 22. Material suporte do BAS, quando da abertura do reator para manutenção: (a) em agosto de 2010, (b) em fevereiro de 2011. 57
- Figura 23: Variação temporal da concentração média de nitrogênio amoniacal no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS. 58
- Figura 24: Variação temporal da concentração média de NTK no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS. 59
- Figura 25. Varredura do efluente têxtil, na faixa de 200 a 350 nm, ao longo do sistema: (——) afluente, (.....) efluente do reator UASB e (——) efluente do sistema. 60

**Lista de Tabelas**

Tabela 1. Consumo de água nas lavanderias de Caruaru.	18
Tabela 2. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento	38
Tabela 3. Produtos químicos usados na indústria têxtil.	42
Tabela 4. Condições operacionais.	43
Tabela 5. Características dos efluentes observadas durante o período experimental	44
Tabela 6. Elementos químicos encontrados em material coletado na caixa de alimentação e no interior do reator UASB.	46
Tabela 7. Concentrações de ácidos graxos voláteis detectados ao longo de sistema durante o período operacional.	51
Tabela 8. Toxicidade do efluente têxtil.	60
Tabela 9. Toxicidade em porcentagem equivalente do efluente têxtil ao longo do sistema.	61

## Lista de Abreviações

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket  
BAS - Biofiltro Aerado Submerso  
AGV - Concentração de Ácidos Graxos Voláteis  
PCA- Pólo de Confeccção do Agreste  
APL - Arranjo Produtivo Local  
ABIT - Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confeccção  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ITEP- Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco  
SEBRAE- Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas  
CPRH - Agência Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos  
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente  
TAC - Termo de Ajustamento de Conduta  
Fd - Fator de diluição  
AOX (Organohalogenados Adsorvíveis  
COV- Carga orgânica volumétrica  
COT- Carga orgânica total  
TDH - Tempo de detenção hidráulica  
BRS- Bactérias redutoras de sulfato  
DRX- Difração de Raio X  
Y- Produção específica de lodo  
NaCl- Cloreto de sódio  
DQO - Demanda Química de Oxigênio  
DBO- Demanda Bioquímica de oxigênio  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfato  
N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Concentração de Nitrogênio Amoniacal  
N-NTK - Concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl  
OD - Concentração de Oxigênio Dissolvido  
pH - Potencial hidrogeniônico

## Resumo

No presente trabalho foi avaliada a eficiência de um sistema de tratamento formado por um reator anaeróbio tipo UASB seguido por biofiltro aerado submerso (BAS), na remoção de cor e matéria orgânica de efluente têxtil gerado em lavanderia de jeans. Avaliou-se também a toxicidade do efluente do sistema. Os reatores foram operados por 335 dias efetivos em três fases experimentais F-IA, F-IB e F-II, com tempos de detenção hidráulica para os reatores UASB/BAS iguais a 12 h/9 h, 12 h/9 h e 8 h/6 h, respectivamente. Durante o período experimental foram detectados elevados teores de sulfato ( $>300 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) no efluente industrial prejudicando termodinamicamente a remoção dos corantes. O melhor desempenho para cor foi obtido em F-IA, com eficiências médias de remoção iguais 16% e 96% para o reator UASB e o sistema, respectivamente. As aminas aromáticas foram detectadas em condições anaeróbias, como compostos intermediários da degradação dos azo corantes. O melhor desempenho para a DQO foi obtido em F-IB, com eficiência de remoção para o sistema igual a 71%. O acetato foi o principal AGV formado nos reatores. A partir dele, a sulfetogênese e a metanogênese devem ter sido as rotas metabólicas utilizadas no reator UASB. Foi detectada a presença de material precipitado no UASB, composto em sua maioria por enxofre ( $>86\%$ ) e outros metais (Fe, Si, Al, Mn). A maior eficiência na redução da toxicidade do efluente têxtil ocorreu na fase F-IB. O fator de diluição do efluente bruto decresceu de 64 (toxicidade elevada) para 1, indicando um efluente do sistema anaeróbio/aeróbio sem toxicidade ao organismo indicador (*Daphnia magna*).

Palavras chave: efluente têxtil, sistema combinado anaeróbio/aeróbio, matéria orgânica, corante azo, sulfato, aminas aromáticas e toxicidade.

## Abstract

In the present study it was evaluated the performance of an UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration (SAB) on the color and organic matter removal from textile jeans laundry wastewater. It was also evaluated the toxicity of the effluents system (*Daphnia Magna* as indicator). The reactors were operated for 335 days in three phases (P-IA, P-IB and P-II) characterized by the use of different hydraulic detention times for the UASB / BAS (12h/9 h for P-IA and P-IB; 8h/6h for P-II). During the experimental period it was detected in industrial effluent elevated levels of sulfate (over than 300 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ / L) that hindering thermodynamically the removal of dyes. The best performance for color was obtained in P-IA with average removal efficiency equal to 16% and 96% for the UASB reactor and the system, respectively. The aromatic amines were detected under anaerobic conditions as intermediary compounds from the azo dyes degradation. The best performance for COD removal was obtained in P-IB with efficiency for the system equal to 71%. Acetate was the major VFA formed in the reactors. The methanogenic and sulfidogenic must have been the metabolic pathways used in the UASB reactor. It was detected the presence of a precipitated material in the UASB reactor that was composed mostly of sulfur (> 86%) and other metals (Fe, Si, Al, Mn). The higher efficiency in reducing the toxicity levels of the textile wastewater occurred at the P-IB. The dilution factor of the effluent decreased from 64 (highly toxic) to 1, indicating the formation of an anaerobic/aerobic effluent system without toxicity to the indicator organism (*Daphnia magna*).

**Keywords:** textile effluent, anaerobic/aerobic combined system, organic matter, azo dye, sulfate, aromatic amines and toxicity.

## 1. Introdução

O Pólo de Confecção do Agreste (PCA) é um dos pólos de desenvolvimento da economia do estado de Pernambuco (Brasil), estruturado como um Arranjo Produtivo Local (APL), devido às características das indústrias instaladas nos municípios que o compõe: Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Riacho das Almas. Por meio do setor têxtil, essas cidades movimentam, anualmente, mais de R\$ 1 bilhão e produzem 700 milhões de peças, gerando 75 mil empregos diretos e 15 mil indiretos. Além disso, é responsável por 3% de arrecadação do PIB do Estado e pelo registro de 12 mil empresas formais no setor de confecção (ABIT, 2011).

Dentre as atividades têxteis desenvolvidas nesse APL, se destaca a de lavagem de jeans, que é conduzida por meio dos processos de lavagem, amaciamento, tingimento e branqueamento. Esses processos utilizam grandes volumes de água. O consumo mensal de água em uma lavanderia de médio porte na região varia de 50.000 a 300.000 L/mês, sendo o rio Capibaribe o principal manancial de abastecimento. Nessas lavanderias 80% dos corantes usados são do tipo azo (Ferraz Jr. *et al.*, in press).

Os efluentes têxteis são caracterizados por flutuações extremas em diversos parâmetros, tais como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, cor e salinidade. A composição das águas residuárias dependerá dos diferentes compostos orgânicos de base, produtos químicos e corantes utilizados na indústria nas etapas de processamento (Talarposhti *et al.*, 2001; Dos Santos *et al.* 2006).

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

A toxicidade dos resíduos têxteis é uma das questões mais relevantes no âmbito dos impactos ambientais, tanto para os órgãos ambientais quanto para a sociedade. Essa toxicidade é mais relevante quanto mais se faz uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre e grupamentos azóicos, além evidentemente, de outros compostos, como os surfactantes, os produtos auxiliares não degradáveis, e outros compostos como fenóis, solventes aromáticos, cloretos, entre outros.

Os corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil podem causar significativos problemas em estações de tratamento uma vez que esses compostos são

de difícil degradação. Condições ambientais e/ou operacionais influenciam muito na remoção de corantes e no tratamento de efluentes têxteis (Pandey et al., 2007). Efluentes de processamento textil geralmente contêm de moderadas a altas concentrações de sulfato geralmente usado como aditivo no processo de tingimento ou pela oxidação das espécies mais reduzidas de enxofre utilizados no processo de tingimento.

Tratamentos biológicos constituem uma alternativa de baixo custo para a remoção de cor e matéria orgânica dos efluentes têxteis. De modo geral, o processo de degradação de corantes azo por bactérias ocorre em dois estágios. O primeiro envolve a clivagem redutiva das ligações azo (N=N) dos corantes, em condições anaeróbias, resultando na formação de aminas aromáticas, que são compostos geralmente isentos de cor, porém ainda potencialmente perigosos. No segundo, ocorre a degradação dessas aminas aromáticas em ambiente aeróbio. Portanto, a remoção biológica de corantes azo requer os dois ambientes, o primeiro anaeróbio e o segundo aeróbio, (Pandey et al., 2007; Dos Santos et al, 2007). Em relação ao efluente têxtil, o tratamento seqüencial anaeróbio-aeróbio é tido como uma estratégia lógica favorável à completa remoção dos corantes.

Dessa forma, o presente trabalho pretendeu contribuir para o entendimento da remoção de cor e matéria orgânica de efluente têxtil por meio da operação de reatores seqüenciais anaeróbio/aeróbio, tendo sido avaliada a rota metabólica de degradação dos corantes e a toxicidade dos efluentes, usando *Daphnia magna* como organismo indicador.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil; em reator tipo UASB (upflow anaerobic sludge bed), seguido de um biofiltro aerado submerso (BAS).

#### **2.1.1 Objetivos Específicos**

- ✓ Avaliar a eficiência dos reatores em diferentes tempos de detenção hidráulica (12 e 8 horas no UASB e 8 e 6 no BAS);
- ✓ Avaliar o comportamento do sistema quando submetido às condições normais de funcionamento da indústria (presença de corantes, sulfato, e sal);
- ✓ Avaliar a rota metabólica de remoção de cor no reator UASB;
- ✓ Avaliar a toxicidade do efluente do sistema de tratamento, através de testes com *Daphnia magna*.

### **3. Revisão da Literatura**

#### **3.1 A indústria têxtil no Brasil**

O setor têxtil é um dos segmentos industriais que ocupa posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e é carro-chefe do desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. No Brasil, a sua importância não é menor, tendo desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento do país (Hassemer, 2006).

Em 2010 o faturamento da cadeia têxtil e de confecção no Brasil foi de US\$ 52 bilhões, representando um aumento de 9,24% em relação a 2009. A expectativa da Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT) para 2011 é de US\$ 54 bilhões. A cadeia produtiva têxtil do Brasil é formada por 30.000 empresas que desenvolvem atividades de fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, que geram 1,6 milhões de empregos formais e informais e que apresentou no ano de 2006 um faturamento de US\$ de 33 bilhões. Em 2006, as exportações do setor foram de 2,08 bilhões e as importações de US\$ 2,14 bilhões, (ABIT, 2011).

O Brasil é o quinto maior produtor têxtil do planeta, 2º maior produtor e 3º maior consumidor de denim do mundo. São produzidas, em média, 9 bilhões de peças por ano. O número de empregos no setor é 1,7 milhões, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação, representando 17,5% dos empregados da indústria de transformação e 5,5% do PIB total brasileiro (ABIT, 2011).

Em termos de produção e de número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. A facilidade de produção é muito grande, desde indústrias com o processamento totalmente automatizado até pequenas instalações artesanais, mas em geral todas consomem grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (Sanim, 1997).

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora entre 80 e 90 % do faturamento, e a maior parcela da produção do setor, seja devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país.

### 3.2 A indústria têxtil em Caruaru

O Arranjo Produtivo Local (APL) do agreste pernambucano é um importante pólo de confecção de tecidos do Brasil, especializado em “jeans”, distribuídas nos municípios de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Riacho das Almas (Figura1).

Dados do censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), de 2008, apontam que os três municípios do APL somam 405.131 habitantes. Ou seja, são cidades pequenas, que têm suas economias baseadas justamente no comércio e, cada vez mais, nos parques industriais de diferentes setores. A região é a segunda maior produtora de peças para vestimentas do país, somando um total de 700 milhões por ano. São cerca de 20 mil empresas, que respondem por 73% da produção do estado de Pernambuco, que, por sua vez, produz 1 bilhão de peças a cada ano, totalizando um faturamento de R\$ 3,8 bilhões (ITEP, 2009).



Figura 1. Área do APL, localizado na Região do Agreste Pernambucano.

Fonte: Projeto de Confecção do Agreste Pernambucano (SEBRAE-PE; SINDIVEST; SENAI; FIEPE, 2004)

As atividades associadas ao beneficiamento de *jeans*, realizadas pelas lavanderias, promoveram o crescimento econômico da região, porém, o desenvolvimento não foi acompanhado de ações de controle ambiental.

O rápido e desordenado crescimento econômico dessa região trouxe também impactos ambientais de grandes proporções, tais como, a utilização de grandes volumes de água e lançamento dos efluentes do processo da lavagem e tinturaria nos corpos d'água da região. Além disso, trata-se, na grande maioria, de pequenos produtores que tem deficiências gerenciais e desconhecem também da necessidade de controle interno

do próprio processo industrial, principalmente quanto ao consumo de insumos químicos, energia e água. Este fato, não se trata de um episódio industrial isolado no tempo, mas de uma realidade permanente que deve ser considerada, uma vez que estas são geradoras de renda e emprego e cuja atividade econômica é a sustentação da região.

O Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP) registrou a existência de 110 empreendimentos (Tabela 1) somente no Salgado, um bairro residencial na cidade de Caruaru e 56 unidades da cidade de Toritama. A maioria destes estabelecimentos é de pequeno e médio porte.

Tabela 1. Consumo de água nas lavanderias de Caruaru

Qtde de peças lavadas por mês	Qtde estimada de lavanderias	% do total	Quantidade de trabalhadores (média)	Consumo de água bruta (m <sup>3</sup> /dia )
>120.000	3	2%	78	230
80.001 a 90.000	-	-	-	170
70.001 a 80.000	-	-	-	150
60.001 a 70.000	3	2%	40	130
50.001 a 60.000	3	2%	35	120
40.001 a 50.000	3	2	25	100
30.001 a 40.000	3	2%	20	80
20.001 a 30.000	31	29%	12	60
10.001 a 20.000	37	33%	8	40
<10.000	29	26%	6	20
Total	110	100%	1.428	5.900

Fonte: ITEP (2008)

De acordo com o ITEP (2008) são gerados 5,9 milhões de litros de efluentes por dia, o que equivale a cerca de 153 milhões de litros de efluentes por mês.

Diferentes volumes de água de três origens distintas abastecem às lavanderias do APL do agreste de Pernambuco. O rio Capibaribe é a fonte de água mais usada, de onde se retiram 15.750 m<sup>3</sup>/mês, enquanto 17 empresas utilizam 8.860 m<sup>3</sup>/mês de água do subsolo (poços). A terceira fonte de abastecimento é a utilizada pela maioria das empresas, são os veículos transportadores de água que fornecem 112.698 m<sup>3</sup>/mês, que retiram água de barreiros e de outras captações localizadas nos rios Ipojuca e Capibaribe, que cortam a região. Várias empresas utilizam mais de uma fonte de abastecimento de água (CPRH, 2005).

### 3.3 Processo Produtivo

O estudo do processo produtivo constitui um fator de grande importância para se prever a origem, quantidade e características dos poluentes industriais. Segundo Ferraz

Jr (2010), os processos que ocorrem normalmente em indústrias têxteis do APL da confecção do agreste de Pernambuco são os seguintes:

- ✓ Recepção – local onde as peças são pesadas e separadas de acordo com o tipo de lavagem e tingimento solicitado pelo cliente.
- ✓ Desengomagem – primeira etapa úmida, cujo objetivo é a eliminação da goma do tecido aplicada na engomagem. A etapa antecedente à desengomagem não é realizada nas lavanderias do agreste pernambucano. Contudo, na indústria têxtil de confecção são utilizados diferentes tipos de goma, a saber: amido; amido modificado; carbóxi-metil-celulose (CMC); gomas naturais; co-polímeros acrílicos; polivinil álcool (PVC); acetato de polivinila; e poliésteres solúveis em água (CPRH, 2001).
- ✓ Lavagem – segunda etapa úmida, determinada pela solicitação do cliente e/ou tendência da moda. Pode ser realizada de várias formas: com auxílio de pedras, enzimas (ácidas ou neutras), ou simplesmente com água.
- ✓ Tingimento – o processo de tingimento é uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis e ocorre de acordo com a solicitação do cliente e/ou tendência da moda.
- ✓ Amaciamento - etapa subsequente a lavagem e/ou tingimento. É também a fase final do processo úmido, onde se confere, às peças, o toque desejado.
- ✓ Secagem – etapa a seco, normalmente realizada em “tumbler de secagem”. Nessa etapa, atenção especial é dada ao fator temperatura, pois, quando superior a 90°C o encolhimento nas peças pode ser observado.
- ✓ Acabamento – etapa parcialmente úmida, pois, a água neste processo encontra-se na forma de vapor. É realizada com o objetivo de eliminar as rugas das peças.
- ✓ Expedição – nessa etapa as peças passam por um controle de qualidade a fim de verificar alguma anormalidade no lavado e/ou tingimento além da integridade do jeans.

Na Figura 2 são apresentadas algumas fotografias de uma lavanderia de jeans, de médio porte, do APL da confecção do agreste pernambucano, cujo efluente foi objeto de estudo do presente trabalho. Esta lavanderia apresenta processo produtivo que representa a maioria das indústrias da região. Também se apresenta fotografia (Figura 2) do riacho receptor dos efluentes tratados por esta e outras empresas da região.



Figura 2. Fotografias ilustrativas de uma lavanderia de jeans de médio porte do APL da confecção do agreste pernambucano: (a) recebimento das peças para lavagem; (b) máquinas de lavagem e centrifugação, (c) beneficiamento das peças produzidas; (d) acabamento (passadoria); (e) efluente no tanque de equalização da empresa e (f) trecho do riacho receptor do efluente têxtil tratado.

A natureza do efluente têxtil é determinada pelo tipo de tecnologia, tecidos, produtos químicos utilizados e, por conseguinte, tipo de corante. Uma única operação pode usar um grande número de corantes e diferentes classes de produtos químicos gerando um efluente extremamente complexo (Correia et al., 1994; Somasiri et al., 2010).

As indústrias têxteis consomem grande quantidade de água (60 - 400 L / kg de tecido) e produtos químicos para o processamento úmido AIEPA (1998). Segundo Bitencourt (2002), a composição de um efluente misto em uma indústria de processamento têxtil, normalmente apresenta as seguintes características:

- Cor intensa, devido à grande quantidade de corantes não fixados;
- Altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), sulfitos e metais pesados, encontrados nos alvejantes e halógenos, enxofre ou metais, que se encontram presentes muitas vezes nos corantes;
- Altas temperaturas, devido ao emprego destas, em algumas etapas do processamento e,
- Grande quantidade de DQO refratária devido a corantes de alta massa molecular.

### **3.4 Problemática**

Vários tipos de corantes são usados na indústria têxtil para obter as cores e os tons necessários aos tecidos. Como consequência, diversos tipos de corantes estão sendo desenvolvidos e produzidos. Muitos destes pigmentos são resistentes ao processo natural de degradação.

Para adquirir a cor desejada, uma mistura de diferentes corantes pertencentes a diferentes grupos cromogênicos podem ser utilizados no processo de tingimento, o que dificulta o tratamento do efluente têxtil (Cliona et al., 2005). A grande demanda de corantes na indústria têxtil é uma preocupação devido à sua possível liberação para o meio ambiente através da descargas de efluente têxtil. Alguns corantes apresentam baixo grau de fixação (50-80%) em tecidos, o que resulta em altas cargas nas águas residuais (van der Zee, 2002).

A descarga de efluentes contendo corantes em ecossistemas naturais pode causar impactos estéticos, devido à coloração da água nos córregos, e interferência nos processos de fotossíntese. Os corantes podem também afetar a vida aquática uma vez que vários são conhecidos por serem tóxicos, mutagênicos ou cancerígenos (Weisburger, 2002). Assim, é extremamente necessária a eliminação dos corantes das águas residuais antes de serem lançados no meio ambiente (Sun et al., 2011).

Dos mais de um milhão toneladas de corantes produzidos, estima-se que cerca de 280.000 toneladas sejam depositadas no meio ambiente sem o devido tratamento, em todo o mundo (Hao et al., 2000; Sanjeev e Robert, 2005). Muitos destes corantes são

visíveis na água em concentrações abaixo de 1 mg/L. Além de corantes, vários sais e produtos químicos são importantes fontes de metais pesados em águas residuais (Figueiredo et al., 2005; Ahmed 2010).

Sedimentos, sólidos suspensos e dissolvidos são importantes fontes de toxicidade, cor e metais pesados em águas naturais, causando rápido esgotamento de oxigênio dissolvido na água (Ali et al., 2009).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg indicaram teores de matéria orgânica no efluente iguais a 1700 mg O<sub>2</sub>/L, medida como DQO, e 550 mg O<sub>2</sub>/L, medida como DBO, valores três vezes superior ao proveniente de águas residuárias comuns. A principal fonte dessa matéria orgânica contaminante provém do pré-tratamento, mais precisamente das operações de desgumagem e purga (Sanin, 1997).

Estudos realizados nas lavanderias do APL do agreste de Pernambuco indicam valores médios de DQO de 763 mg O<sub>2</sub>/L (Ferraz Jr et al., in press); 481,89 mg O<sub>2</sub>/L (Chagas, 2009), 1.135 mg O<sub>2</sub>/L (Santos, 2006). Esta variação pode ocorrer devido à oscilação do calendário produtivo, sendo possível visualizar um aumento nos valores nas épocas festivas como São João e Natal, épocas onde ocorre o pico de produção nas lavanderias.

A toxicidade dos resíduos têxteis é uma das questões mais relevantes no âmbito dos impactos ambientais, tanto para os órgãos ambientais quanto para a própria sociedade. Essa toxicidade é mais relevante quanto mais se faz uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre e grupamentos azóicos, além evidentemente, de outros compostos, como os surfactantes, os produtos auxiliares não degradáveis, e outros compostos como fenóis, solventes aromáticos, cloretos, entre outros.

### **3.5 Legislação**

Como os regulamentos estão se tornando cada vez mais rigorosos, há uma necessidade de buscas por tratamentos tecnicamente viáveis e economicamente aplicáveis (Saratale et al., 2011).

Normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos de fiscalização ambiental para controle de efluentes coloridos têm despertado o interesse pelas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a redução de impactos

ambientais no descarte de efluentes coloridos das indústrias de beneficiamento têxtil (Forgiarini, 2006).

A resolução CONAMA 357/05 dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores de efluentes. No artigo 24 do capítulo IV cita que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.”

Os teores de cor e matéria orgânica não estão diretamente estabelecidos, apenas indiretamente quando se considera o enquadramento dos corpos de água receptores de efluentes. Nesse caso, se encontra o limite para o parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (CONAMA 357/05 e 430/11), estabelecido em 5 mg O<sub>2</sub>/L, para corpos hídricos de água doce, classe II, que representa a maioria dos corpos hídricos brasileiros. Complementarmente, alguns estados estabelecem metas de remoção de matéria orgânica (medida como Demanda Química de Oxigênio – DQO) para efluentes industriais, como os têxteis (CONAMA 357/05).

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

A CPRH é órgão responsável pela execução da política estadual de meio ambiente e de recursos hídricos, e tem como missão exercer a função de órgão ambiental estadual, com atuação na proteção, conservação e pesquisa aplicada às atividades do controle ambiental, para o aproveitamento dos recursos naturais do Estado de Pernambuco.

Na cidade de Caruaru, a CPRH, juntamente com o Ministério Público Estadual e o Instituto de Tecnologia de Pernambuco, decidiu intervir, iniciando uma campanha de regularização, visando o ajustamento das empresas, a qual teve como premissa à elaboração de um diagnóstico ambiental, visando caracterizar a situação das empresas e avaliar os impactos ambientais ocasionados por suas atividades (Amorim, 2010).

Desde 2003, Termos de Ajustamento de Conduta (TAC's) estão sendo lavrados junto aos proprietários das lavanderias existentes no município. O TAC determina a implantação de quatro projetos ambientais: tratamento de efluentes líquidos industriais,

controle de emissões atmosféricas, tratamento de esgotos domésticos e elaboração de um programa de gerenciamento de resíduos sólidos (AMPPE, 2008).

O tratamento para os efluentes líquidos, utilizado em massa pelas lavanderias de jeans do agreste pernambucano, é composto por um pré tratamento, uso de grades para reter os fiapos e material particulado de maior tamanho, seguido pelo tratamento físico-químico, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Entretanto, esta tecnologia produz um efluente que não atende ao padrão de emissão e gera um grande volume de passivo ambiental que é o lodo oriundo desse tratamento físico-químico (Figura 3). O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objetivo de grande interesse nos últimos anos devido ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais, estando o tratamento biológico em posição de destaque.



Figura 3. Lodo proveniente do processo físico-químico de tratamento, acumulado em lavanderia da região, aguardando destinação final (aterro sanitário).

### 3.6 Corantes

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma a um substrato. As principais características que são desejáveis aos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem distribuição uniforme, propiciarem alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento

dos corantes sintéticos. Atualmente, todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (Carreira, 2006).

Os corantes sintéticos têm sido intensamente usados no setor têxtil e em tinturarias devido a sua fácil aplicação, baixo custo, firmeza e variedade de cores quando comparados aos corantes naturais (Wong e Yuen, 1996). Os corantes tipo azo compreendem a maioria dos corantes têxteis produzidos, sendo comumente usados nas indústrias de impressão de papel, têxtil e cosméticos (Carliell et al., 1995; Rajaguru et al., 2000).

Estes compõem a maior e mais versátil classe de corantes existindo mais de 3.000 tipos usados atualmente (Chang et al., 2004). Apresentam maior toxicidade, pois o meio redutor se apresenta como um ambiente propício para a clivagem reductiva dos anéis aromáticos e conseqüente formação de aminas aromáticas com potencial carcinogênico e mutagênico (Pinheiro et al., 2004). São compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio ( $\text{RN}_2^+$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes azo são fabricados para resistir ao ataque aeróbio, sendo facilmente degradados em condições anaeróbias. Em geral a degradação envolve a clivagem reductiva das ligações ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) com ajuda de azoredutases em condições anaeróbias e envolve a transferência de quatro elétrons. Este processo ocorre em duas fases, (Figura 4) em cada fase dois elétrons são transferidos para o corante azo que atua como acceptor final de elétrons resultando na descoloração do corante e geração de intermediários (Chang et al, 2000; Pinheiro et al., 2004; Dos Santos et al, 2007; Saratale, 2011).

A descoloração anaeróbia de corantes azo é um processo relativamente simples e não específico que ocorre em condições de potencial redox de ( $<50\text{mV}$ ) (Bromley-Challenor et al, 2004 e Dos Santos et al., 2007). Os metabólitos intermediários gerados são degradados em condições aeróbias (Pandey et al., 2007; Dos Santos et al., 2007; Pinheiro et al., 2004).

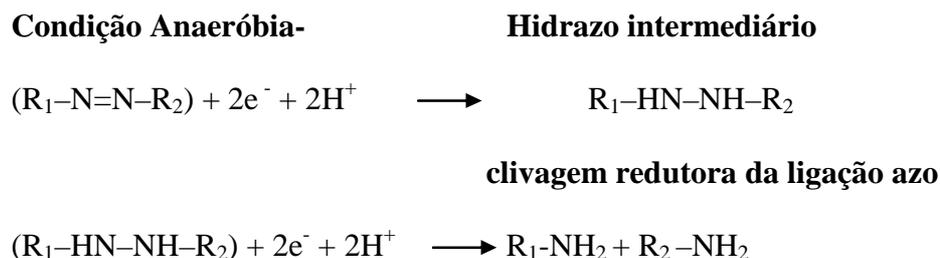


Figura 4. Degradação de corante azo em condição anaeróbia.  
 Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. (2007).

### 3.7 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia envolve a degradação e estabilização de matéria orgânica em condições anaeróbias por microrganismos levando à formação de biogás (uma mistura de dióxido de carbono e metano) e biomassa microbiana.

A literatura sobre a digestão anaeróbia apresenta considerável variação nos níveis de inibição e toxicidade, relatada para a maioria substâncias. A principal razão para essas variações é a complexidade do processo de digestão anaeróbia que sofre influência de agentes inibidores, como amônia, sulfetos, Na, K, Mg, Ca, alumínio, metais pesados e compostos orgânicos (Chen et al., 2008).

Os componentes do efluente têxtil que podem ser potenciais inibidores desse processo são corantes, auxiliares do processo de tingimento (NaCl e poliacrilatos), surfactantes, halogenados adsorvíveis e alguns metais (Feitkenhauer, 2004; Lee e Pavlostathis, 2004).

### 3.8 Tecnologias para remoção de corantes

Por causa da demanda de corantes e produtos químicos usados na indústria têxtil, várias tecnologias para o tratamento dos efluentes gerados nestes processos têm sido estudadas visando à degradação destes. Estando estas divididas em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil (Hassemer, 2006).

### 3.8.1 Métodos físicos e/ou químicos

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com  $\text{Fe(II)/Ca(OH)}_2$ , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos (Dos Santos et al., 2007; Vandevivere et al., 1998; Wang et al., 2009; Saratale et al., 2011). A utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reúso da água no processo industrial (Guarantini e Zaroni, 2000). Estas técnicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, pode levar à acumulação de lodos concentrados o que gera um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

### 3.8.2 Tratamento biológico

A descoloração microbiana é uma alternativa com custos competitivos aos processos de decomposição química (Verma e Madamwar, 2003). A eficácia de diferentes sistemas de tratamento anaeróbio para a degradação de uma ampla variedade de corantes sintéticos tem sido reportada (Forgacs et al., 2004; Dos Santos et al., 2007; Khelifi et al., 2008; Chang et al., 2009; Bonakdarpour et al., 2011 ).

Atualmente, a aplicação de consórcios bacterianos tem despertado grande interesse por parte da comunidade científica, principalmente, na elaboração de novas metodologias com aplicação de novos micro-organismos. A atividade catabólica dos micro-organismos em consórcios e as interações sintróficas presentes nestas comunidades pode conduzir a completa mineralização dos corantes azo (Pearce et al., 2003).

A grande motivação dos pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional (Kunz et al., 2002).

Possivelmente, bactérias anaeróbias são capazes de usar corantes como acceptor terminal de elétrons, ou reduzi-los por um mecanismo químico simples, em que

corantes azo são reduzidos, quer por transportadores de elétrons, quer por adição de mediador redox extracelular (Mendez-Paz et al., 2005; Dos Santos et al., 2005).

Estudos com reatores sequenciais em batelada têm mostrado, de modo geral, que uma elevada remoção da cor pode ser obtida (Lourenço et al., 2001) e vários deles, além disso, fornecem provas para a remoção de aminas aromáticas (O'Neil et al., 2000 e Rajaguru et al, 2000).

Ferraz Jr. et al. (in press) avaliaram o desempenho de um sistema de tratamento formado por um reator UASB seguido de um biofiltro aerado submerso (BAS), para efluentes têxteis produzidos em uma indústria de beneficiamento de jeans, com diferentes tempo de detenção hidráulica 24h/18h (FI), 16h/12h (FII) e 12h/9h (FIII) e carga orgânica volumétrica aplicada. Na fase FI os autores observaram o melhor desempenho do reator anaeróbio, com remoção de cor e DQO de 64% e 59%, respectivamente; já para o efluente final do sistema, as eficiências correspondentes foram 86% e 77%. Na fase FII, no reator UASB obteve-se uma remoção de cor e DQO de 55% e 50%, respectivamente, enquanto que no sistema, as eficiências correspondentes foram 81% e 69%. Na fase FIII, o reator UASB apresentou seu pior desempenho, com queda de eficiência de remoção de cor e DQO para 50% e 48%, respectivamente; para o sistema, esses valores foram 61% e 69%, respectivamente. A perda de desempenho foi conseqüência do aumento na COV aplicada ao sistema.

Os estudos com efluente da indústria têxtil usando sistemas anaeróbio-aeróbio seqüenciais para o tratamento de águas residuais indicaram que a aeração fornece melhora na remoção de DQO e age como importante complemento à remoção anaeróbia de cor (Kapdan e Oztekin, 2006).

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

Alguns estudos com reatores UASB indicaram que a remoção da cor diminuem quando a concentração do corante é aumentada (Brás et al., 2005; Sponza e Isik, 2005). Sponza e Isik (2005), por exemplo, observaram uma diminuição na descoloração de 100 para 80% quando a concentração do corante Direct Black 38 foi aumentada de 100 para 3200 mg/L, em um sistema operado com TDH entre 15 e 16,5 h tendo glicose como doador de elétrons (3 g DQO / L).

Brás et al. (2005) também observaram uma diminuição na remoção de cor de 92% para 85% quando o Acid Orange 7 teve um aumento da concentração de 60 mg/L para 300 mg/L em um reator UASB operado com TDH de 24 h, e suplementadas com 1,8 g DQO / L de acetato.

Sen e Demirer (2003) utilizaram um reator de leito fluidizado (FBR) operado com TDH de 24 h para tratar um efluente têxtil real suplementado com glicose (500 mg / L) e nutrientes e alcançaram eficiências de remoção de cor entre 40 e 44%.

Senthilkumar et al. (2009) obtiveram 97% de remoção de cor em um reator UASB em escala de bancada com, capacidade de 15 L, tipo UASB tratando efluente têxtil sintético combinado com efluente da indústria de sagu (proporção de 30:70), com 12 h de TDH.

Khelifi et al. (2008) usaram uma combinação de reatores aeróbios ( CSTR e FFB) para remoção do corante índigo usando efluente real. Os autores observaram remoção de 97,5 e 97,3% para cor e DQO, respectivamente. No entanto, foi necessário elevado tempo de TDH (4 dias) e baixa COV (0,29 g/dia).

Mustafa e Delia (2004) obtiveram a remoção de cor de efluentes de tingimento têxtil ácido utilizando reator UASB em escala de laboratório com capacidade de 2,5 m<sup>3</sup>/d com 17 h de TDH, com eficiência que esteve entre 81 e 96%.

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

Por outro lado, a redução anaeróbia de muitos corantes azo pode ser considerada como um processo relativamente lento (Lourenço et al., 2001; O'Neil et al., 2000 e Supaka et al., 2004), o que representa praticamente a única desvantagem da descoloração do corante azo por vias biológicas.

Para superar esse problema, o uso de mediadores redox durante a redução pode ajudar na biodegradação anaeróbia, resultando em taxas de remoção muito mais elevadas (Dos Santos et al., 2007). Mediadores redox são bastante eficazes na redução de compostos azo, provavelmente devido à natureza de seu grupo cromóforo -N=N-, que é eletronicamente instável e tem capacidade de receber elétrons na forma reduzida do mediador (Jiang e Bishop, 1994).

A redução biológica e química de corantes azo é acelerada pela adição de mediadores redox, tais como quinonas e estruturas de flavina (Cervantes et al., 2001) (Figura 5).

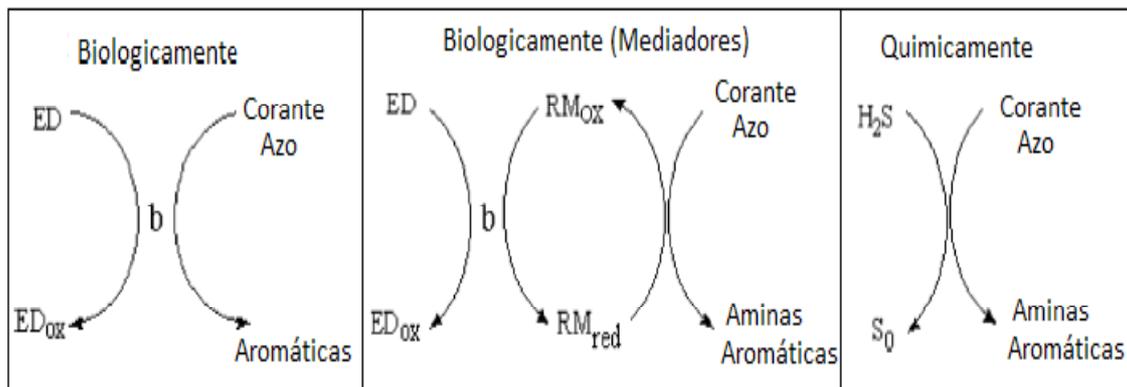


Figura 5. Representação esquemática dos diferentes mecanismos de redução anaeróbia. Legenda: ED: doadores de elétrons; RM: Mediadores Redox; b: bactérias (enzimas)  
Fonte: Pandey et al. (2006).

Entre as quinonas, compostos na maior parte aplicados como mediadores são: antraquinona-2, 6 – dissulfonato (Cervantes et al, 2001) e antraquinona-2-sulfonato (Rau et al, 2002 e Santos et al, 2004), que geralmente resultam em eficiente descoloração do corante azo.

Amorim (2010) avaliou a interferência de diferentes doadores de elétrons e mediadores redox sobre a remoção anaeróbia de cor em efluentes têxteis real e sintético. Para o efluente sintético, o uso de sacarose e etanol, aumentou a velocidade de remoção do corante Direct Black 22 (DB22) em 28 e 3,5 vezes, respectivamente, em relação ao controle. A eficiência de remoção de DB22 foi 93%, 83% e 27%, na presença de sacarose, etanol e controle, respectivamente. O lawsone foi o mediador redox que mais interferiu positivamente. No entanto, quando os doadores e mediadores foram adicionados ao efluente real, não se observou melhoria na remoção de cor com nenhum dos doadores de elétrons e o uso de algumas combinações de doadores de elétrons e mediadores redox, ao contrário, resultou na redução da eficiência.

Talarposhti et al. (2001) utilizaram um sistema de dois estágios para o tratamento de um efluente sintético constituído por uma mistura de sete corantes básicos (1000 mg/L) com soro em pó como doadores de elétrons. O sistema consistia de um tanque de acidogênico com TDH de 24 h, seguido por um filtro anaeróbio TDH de 48 h. Eles verificaram a importante contribuição da acidogênese para o processo de remoção

de cor, que foi responsável por aproximadamente 54% do total de remoção de cor, que apresentou eficiência de remoção de 74% para sistema de duas fases.

Doadores de elétrons são essenciais para o tratamento de águas residuárias que contém sulfato por redução biológica do sulfato. O acetato é um intermediário chave na quebra de substâncias orgânicas em processos anaeróbios. Este pode ser usado como um doador de elétrons e fonte de carbono no processo de redução do sulfato (Lianleam e Annachhatre, 2007).

Para descoloração de corantes tipo azo sob condições metanogênicas e microaerofílicas é recomendado o uso de uma fonte de carbono orgânico como co-substrato (Khehra et al, 2006; Ong et al, 2005). Os hidratos de carbono como a glicose, amido ou fécula, bem como os ácidos graxos voláteis têm sido utilizados como co-substratos, sob condições metanogênicas (Rajaguru et al, 2000; Singh et al, 2007; Yoo et al, 2000).

Dos Santos (2006) e Firmino et al. (2010) sugeriram que os micro-organismos acidogênicos são os principais responsáveis pela remoção de cor em condições anaeróbias.

### **3.9 Sulfato no efluente têxtil**

Efluentes de processamento têxtil geralmente contêm de moderadas a altas concentrações de sulfato. O sulfato está presente em aditivos no processo de tingimento ou pode ser formado pela oxidação das espécies mais reduzidas de enxofre utilizados no processo de tingimento (van der Zee et al., 2003).

A presença de sulfato provoca alterações das rotas metabólicas no reator anaeróbio porque ocorre competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e micro-organismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos (Figura 6). Esta competição está relacionada com os valores de pH do meio e a relação da concentração de matéria orgânica (DQO) e o teor de sulfato na água residuária (Chernicharo, 1997).

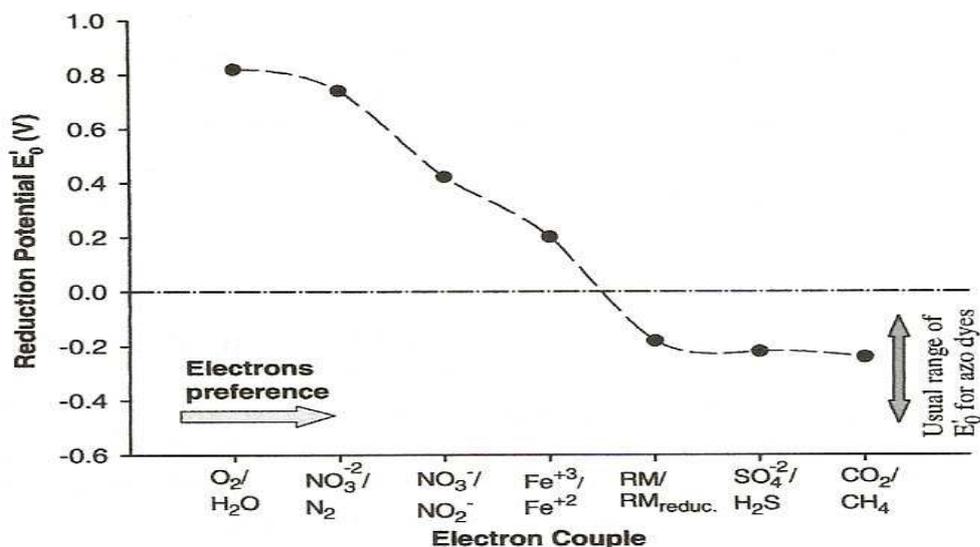


Figura 6. Fluxo de preferência de elétrons em função dos diferentes pares de elétrons (Fonte: Dos Santos et al., 2007). RM e RM<sub>reduc.</sub> são as formas oxidadas e reduzidas do mediador redox, respectivamente.

A quantidade de DQO removida pela sulfetogênese pode ser estimada pela equação 1. Desta maneira para cada 96 g de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de águas residuárias são consumidos 64 g de DQO (relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de aproximadamente 0,67) (Lens et al., 1998).



Isto significa que em águas residuárias com relação DQO/sulfato de 0,67 teoricamente há sulfato disponível para remover completamente a matéria orgânica (DQO) via sulfetogênese. Para relação DQO/sulfato inferior a 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para a completa redução de sulfato presente no meio e deve ser adicionada fonte externa de carbono se a remoção de sulfato é o objetivo do tratamento. Caso contrário, para águas residuárias com relação DQO/sulfato maiores do que 0,67, a completa remoção de matéria orgânica somente pode ser alcançada se, além da redução de sulfato, também ocorrer a metanogênese (Lens et al., 1998).

De acordo com Ren et al. (2007), um aumento da relação DQO/sulfato aumenta a taxa de remoção de sulfato, mas diminui a relação entre a quantidade de matéria orgânica necessária para remoção de sulfato e a quantidade de matéria orgânica reduzida no sistema, indicando que a matéria orgânica pode ser consumida por uma rota diferente da realizada pelas SRB. Neste caso pode ocorrer uma relação sintrófica entre os micro-organismos acidogênicos, metanogênicos e sulfetogênicos, conforme proposto por Vossoughi et al. (2003).

A presença de sulfato no meio pode afetar a redução dos corantes azo. Em primeiro lugar, o sulfato compete com os corantes como receptor de elétrons (Cervantes

et al., 2007). Em segundo lugar, o elétron equivalente pode ser gerado através da redução de sulfato por via anaeróbia, assim, cofatores reduzidos envolvidos na redução de sulfato podem desempenhar um papel na redução do corante azo. E, finalmente, o sulfeto gerado através da redução de sulfato, pode também contribuir para doar elétrons para a redução química de corantes azo.

Em reatores anaeróbios operados com excesso de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato têm sido as espécies predominantes e efetivamente competem com as arqueias metanogênicas (Alphenaar et al., 1993). Em reatores limitados por sulfato, as rotas de degradação de compostos orgânicos tornam-se muito complexas (O'Reilly e Colleran, 2006). Além da competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os consórcios sintróficos por substratos disponíveis, as BRS também competem, entre elas, pelo sulfato disponível (Oude Elferink et al., 1994).

Lourenço et al. (2002) sugere que os dois mecanismos diferentes pode estar envolvidos na descoloração dos corantes RBV e 5R em um reator com a alternância de condições anaeróbias-aeróbias e presença de BRS. Uma delas é a transferência direta de elétrons resultantes da oxidação do carbono do substrato à ligação azo. A segunda é uma redução química catalisada para o corante azo por redução biológica do sulfato. O sulfato presente no efluente pode ser reduzido biologicamente a sulfeto por bactérias redutoras de sulfato. O sulfeto por sua vez pode servir como um doador de elétrons, que pode ser responsáveis por pelo menos uma parte da descoloração observada. Adicionalmente, Lopes (2007) estabeleceu que o ferro é um elemento essencial para a descoloração anaeróbia de AO7 por BRS. A suplementação de ferro resultou em um aumento da descoloração de efluentes contendo sulfato.

### **3.10 Considerações finais**

É esperado que nesta seção tenham sido fundamentados, com base nos trabalhos encontrados na literatura, os temas gerais que norteiam a presente pesquisa. Foi optado por manter a continuidade da operação do sistema de tratamento biológico anaeróbio/aeróbio utilizado no trabalho desenvolvido por Ferraz Jr. (2010), utilizando condições operacionais distintas. Entretanto, alterações no processo industrial pela lavanderia de jeans levou à observação de elevados teores de sulfato no efluente têxtil, o que resultou na presente investigação experimental.

## 4. Metodologia Experimental

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do Campus do Agreste da UFPE, na cidade de Caruaru – PE. No entanto, algumas análises foram realizadas em laboratórios externos: os testes de toxicidade foram realizados pela Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH); os ensaios de DRX e fluorescência de raio X foram realizados pelo Laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará e as análises cromatográficas de ácidos orgânicos voláteis e carbono orgânico total, no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UFPE.

No presente trabalho a operação dos reatores UASB e BAS foi dividida em três fases com o uso de diferentes tempos de detenção hidráulica.

### 4.1 Local de estudo

A lavanderia têxtil onde os reatores (Figuras 7 e 8) foram instalados é classificada como uma empresa de médio porte na região do agreste do estado de Pernambuco, Brasil (SEBRAE). O consumo médio mensal de água é de 500 m<sup>3</sup>. No entanto, em épocas de pico produtivo, pode chegar a 1050 m<sup>3</sup> mensais.

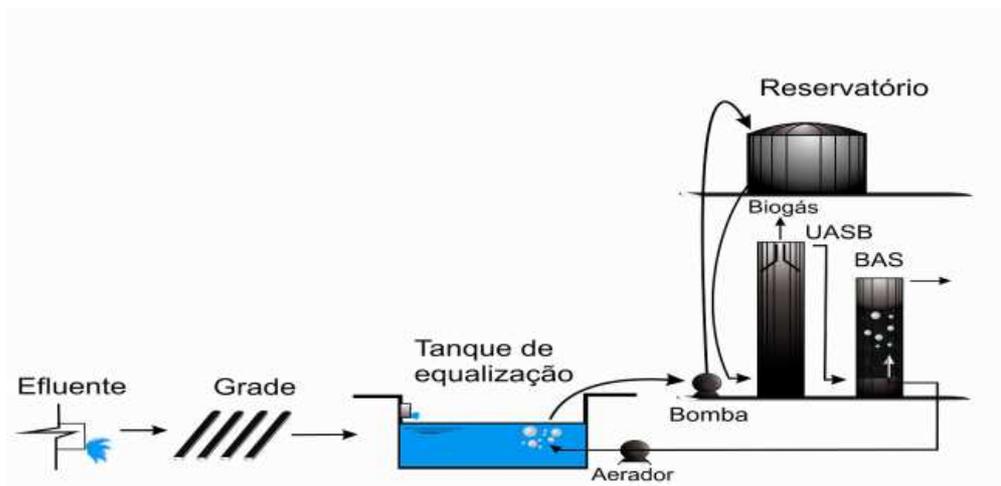


Figura 7. Esquema ilustrativo dos reatores operados na lavanderia de estudo.



Figura 8. Fotografia dos reatores instalados na lavanderia de estudo.

Na indústria de estudo os efluentes gerados em todas as etapas de beneficiamento (desengomagem, tingimento, neutralização e amaciamento) são encaminhados para um tanque de equalização (Figura 9), a partir do qual o efluente têxtil é bombeado para um reservatório (500 L), que alimenta por gravidade os dois reatores utilizados na presente pesquisa (Figuras 7 e 8). O primeiro reator é anaeróbio, do tipo UASB, e o segundo é um biofiltro aerado submerso (BAS), tendo estes 250 L e 187 L de volume útil, respectivamente.

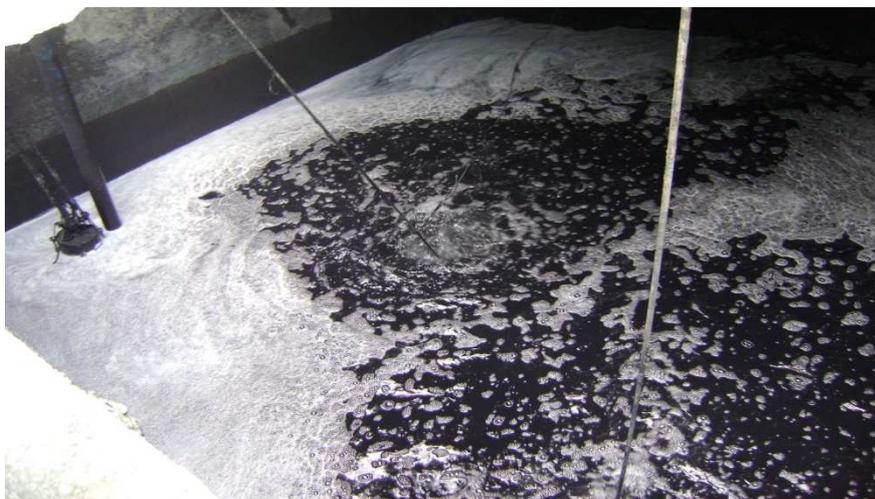


Figura 9. Tanque de equalização

Os dois reatores apresentam escoamento ascendente. Logo, o efluente industrial equalizado (EQQ) é bombeado para um reservatório de alimentação e deste para o reator UASB, quando atravessa a manta de lodo e é recolhido na sua parte superior, após o separador trifásico. Em seguida, o efluente é encaminhado ao BAS, através do fundo falso, percolado ascendentemente pelo material suporte, utilizando a carga hidráulica disponível no reator UASB. Como material suporte, foram utilizadas esferas de argila expandida que permaneceram afogadas durante todo período de operação.

O reator UASB apresenta 2 m de altura, diâmetro de 0,40 m e o BAS, por sua vez, apresenta 1,5 m de altura, 0,4 m de diâmetro. O BAS é dotado de sistema de aeração radial (Figura 10.) por ar difuso, realizado por meio de tubo de PVC perfurado, que visou à manutenção do teor de oxigênio dissolvido em 3,0 mg/L em todo o reator. No entanto, para garantir esse teor de OD nas extremidades do reator, a área radial próxima ao tubo de PVC recebia grande pressão de ar e ficava com a aderência microbiana prejudicada.



Figura 10. Sistema de aeração radial

Os reatores anaeróbio/aeróbio foram operados por período total de 335 dias efetivos, com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 12h/9h durante 200 dias efetivos na Fase I (janeiro a outubro de 2010) e 8h/6h durante 135 dias efetivos na Fase II (outubro de 2010 a fevereiro de 2011).

A fase I foi subdividida em F-IA (janeiro a maio de 2010, 140 dias efetivos) e F-IB (agosto a outubro de 2010, 60 dias efetivos). Em decorrência de problemas operacionais em parte dos meses de junho e julho de 2010, os reatores ficaram sem alimentação. Por essa razão, quando os reatores voltaram a funcionar em FI-B, as

condições operacionais de FI-A foram mantidas. A mudança da fase de FI-B para FII foi realizada quando o estado estacionário aparente foi atingido para o parâmetro DQO.

#### **4.2 Inoculação dos reatores**

O reator UASB foi inoculado em 2008, durante trabalho desenvolvido por Ferraz Jr. (2010), utilizando lodo anaeróbio flocculento, proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Mangueira, Recife-PE, que trata os esgotos de uma população de baixa renda. Esse lodo usado como inóculo foi caracterizado por Lucena et al. (in press), onde foram encontrados integrantes dos domínios *Archaea* e *Bacteria* que possuíam as habilidades metabólicas descritas para realização de todas as etapas da digestão anaeróbia desejável para o processo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, tanto acetoclástica quanto hidrogenotrófica; como também foram identificadas bactérias sulfato redutoras (indesejadas naquele processo), e bactérias consumidoras de H<sub>2</sub>S (muito interessantes para a presente pesquisa).

De acordo com Ferraz Jr. (2010) o BAS não foi inoculado e o material suporte (esferas de argila expandida) apresenta 2 cm de diâmetro, massa específica de 0,389 g/cm<sup>3</sup> e densidade aparente <1,0.

Quando do início da operação dos reatores pela presente pesquisa, o sistema estava desde 2008 sem realizar descarte de lodo de nenhum dos reatores. Problemas decorrentes da falta de descarte serão comentados no item 5.

#### **4.3 Monitoramento dos reatores**

Os reatores foram monitorados por meio da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 2, com suas respectivas frequências de análises. Destaca-se, no entanto, que os parâmetros, fósforo e sulfato foram monitorados com a citada frequência somente a partir de F-IB.

Tabela 2. Parâmetros analisados e frequência de monitoramento

Parâmetro	Frequência de Monitoramento					Método analítico
	Diária	2x por semana	Semanal	2x por mês	nas mudanças de fase	
Vazão	X					-
pH		X				Potenciométrico
Potencial redox		X				Potenciométrico
DQO		X				Colorimétrico - 5220 D). <sup>[1]</sup>
Cor		X				Colorimétrico - 2122C <sup>[1]</sup>
Alcalinidade		X				Titulométrico <sup>[2]</sup>
AGV			X			Titulométrico <sup>[2]</sup> Cromatográfico <sup>[3]</sup>
Nitrogênio total			X			Titulométrico 4500 <sup>[1]</sup> Cromatográfico
Nitrogênio amoniacal			X			Titulométrico - 4500 C. <sup>[1]</sup>
Sulfato		X				Gravimétrico - 4500 E.
Ortofosfato			X			Colorimétrico-4500P <sup>[1]</sup>
Ferro					X	Eisen Test Merck
Alumínio					X	Merck Aluminium-test
Toxicidade					X	<i>Daphnia magna</i>
Série de sólidos				X		2540 B.; D.; E. <sup>[1]</sup>

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

[1] Dillalo & Albertson, 1961.

[3] Ácidos graxos voláteis foram analisados por cromatografia gasosa de acordo com Moraes et al. (2001).

#### 4.4 Ensaios de toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram realizados no laboratório de toxicidade da Agência de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – CPRH. Os bioensaios foram conduzidos nas amostras do efluente equalizado (EEq), efluente do reator UASB (E. UASB) e efluente do sistema (E.S) após cada mudança de fase de operação. Os resultados estão expressos em fator de diluição (Fd) e em porcentagem equivalente EC50, conforme recomendado por Bertolotti e Zagatto (2006).

O fator de diluição indica o volume que o efluente foi diluído em água de reconstituição. Assim, o efeito tóxico foi determinado usando microcrustáceos (*Daphnia magna*) como organismo indicador, em testes aplicados a vários graus de

diluição do efluente. Por exemplo,  $F_d = 3$  indica que o efluente foi diluído no fator 1:3 e que todos os organismos apresentaram mobilidade no período de 48 h. Em outras palavras, o efeito tóxico pode ser determinado proporcionalmente à diluição do líquido. O  $F_d$  mínimo é igual a 1 implicando que o ensaio foi realizado com 100% da amostra encaminhada para ensaio.

#### **4.5 Avaliação das aminas aromáticas**

A varredura dos efluentes na faixa de absorção de luz de 200 a 350 nm foi realizada com as amostras do afluente e efluentes dos reatores UASB e BAS, filtradas em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , com o intuito de avaliar qualitativamente a rota metabólica de degradação dos corantes. De acordo com Pinheiro et al., (2004) as aminas aromáticas apresentam estruturação de absorção de luz na faixa de 288 a 300 nm, faixa que pode ser considerada, de acordo com os autores, livre de interferentes comumente presentes em águas residuárias têxteis e de subprodutos da degradação anaeróbia da matéria orgânica.

#### **4.6 Produção específica de lodo (Y)**

O coeficiente de produção celular  $Y$  ( $\text{kg SSV}/\text{kg.DQOremovida}$ ) foi determinado pela razão entre taxa de geração de microrganismos ( $\Delta X$ ) e a DQO removida no intervalo de tempo entre duas análises de sólidos. O valor de  $\Delta X$  foi obtido pela diferença entre a quantidade de biomassa contida no reator para série de sólidos 1 e a contida no reator na série de sólidos 2, acrescida da quantidade de biomassa perdida no efluente no período ( $SV_{\text{efluent}}$ ).

#### **4.7 Caracterização de precipitado**

Ao longo da operação dos reatores foi detectada a presença de material precipitado, que se formou no reservatório de alimentação e no interior do reator UASB. A composição química desse material foi determinada por fluorescência de raios X, em espectrofotômetro de fluorescência de raios X; e por difração de raio X, no Laboratório de Física da UFC.

As amostras do precipitado foram coletas no reservatório de alimentação e interior do reator UASB. Foi feita separação do líquido por secagem em estufas por 24 h em temperatura abaixo de 50<sup>0</sup>C. Em seguida as amostras foram maceradas e peneiradas em peneiras de malha n<sup>o</sup> 200, seguindo a metodologia para análise de argila. Para realização dos testes de difração de raio X as amostras foram preparadas da mesma forma.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Produtos químicos usados na lavanderia

Todos os corantes usados na lavanderia estudada são do tipo azo, solúveis em água e fixados durante a lavagem por meio do uso de NaCl. O corante mais usado durante o período experimental foi o Preto 1200 (Direct Black 22 – DB22), com consumo de 779 Kg, acompanhado de um consumo de 35 toneladas de cloreto de sódio. Ferraz et al. (in press), que operaram os reatores do presente trabalho em período anterior (maio a novembro de 2009), observaram consumo de 10 toneladas de cloreto de sódio e 250 kg do corante preto 1200, ou seja quase 1/3 do consumo observado no presente trabalho, no período de janeiro/2010 a fevereiro/2011, Tabela 3.

Outros dados importantes são: consumo de metabissulfito de sódio, intermediário da via de formação do sulfato (Geiser et al., 2003), de 2764 kg durante a fase experimental e de permanganato de potássio de 626 kg. Esses dois últimos compostos estavam sendo utilizados em pequenas quantidades pela indústria durante a realização do trabalho de Ferraz et al., (in press), de modo que não exerciam influência significativa sobre o tratamento biológico do efluente têxtil.

Tabela 3. Produtos químicos usados na indústria têxtil

Produto químico	Quantidade consumida (kg) por mês de experimento														Total (kg)
	Ano de 2010												Ano de 2011		
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Junho e Julho	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev		
Corante Preto 1200	54	43	64	54	53	100	49	79	78	67	68	36	2	779	
Corante Laranja	-	-	-	-	3	-	2	3	3,5	-	-	-	-	11,5	
Corante Azul 2 Rbi	-	-	-	-	-	-	4	8	-	-	-	-	-	12	
Corante Amarelo	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	1	3,5	
Corante Vermelho	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-	2	4	
Corante Azul turquesa	-	-	-	-	3	3	3	4	3	1	2	4	-	23	
Corante Azul marinho	4	1	1	8	5	12	-	-	3	1	4	3	-	46	
Metabissulfito de sódio	309	54	436	125	50	442	183	264	278	258	238	127	-	2.764	
Permanganato de potássio	44	22	61	43	45	71	38	67	14	101	83	35	2	626	
Sal (NaCl)	2625	1900	3475	3024	2725	4150	3150	3600	1725	1400	3975	2950	500	35.199	

## 5.2 Condições de operação do sistema

A Tabela 4 apresenta as condições operacionais do sistema. A carga orgânica aplicada ao lodo só foi calculada em F-II devido a dificuldade de coleta de amostras no reator UASB. Os dados serão discutidos adiante.

Tabela 4. Condições operacionais

Fase	TDH (h)	COV (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)		Carga orgânica aplicada ao lodo (kg DQO/kg VSS.d)		*Carga de corante (kg/d)	*Carga de cloreto de sódio (kg/d)	*Carga de metabissulfito de sódio (kg/d)	
		UASB	BAS	UASB	BAS				UASB
F-IA	12	9	1,84	1,74	-	-	1,95	98,21	6,96
F-IB	12	9	2,42	1,66	-	-	2,55	112,5	7,45
F-II	8	6	2,7	4,5	0,063	0,27	2,07	78,15	6,67

\*Carga diária aproximada, usada pela lavanderia em estudo.

## 5.3 Monitoramento do sistema

Os valores de temperatura (30°C) estiveram próximos aos observados por Ferraz Jr et al. (in press). Em virtude do aumento no uso de produtos químicos como sabões, neste estudo, o valor médio observado para fósforo foi igual a 5,12 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, superior ao obtido por Ferraz Jr et al. (in press), que foi de apenas 0,7 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. A Figura 11, mostra os resultados obtidos durante o monitoramento para o fósforo, este só foi monitorado a partir de F-IB. Isso resultou em relações DQO:N:P iguais a 500:10,6:2,1 e 500:11,6:3,2 para o afluente do reator anaeróbio, na fase F-IB e fase F-II, respectivamente. Já para o afluente do BAS as relações foram 100:4:0,5 e 100:3:0,9, respectivamente para a fase F-IB e fase F-II.

Desta forma, observou-se que não houve deficiência nutricional no reator UASB, cuja relação recomendada é 500:5:1; no entanto, no reator aeróbio pode ter havido carência nutricional, tanto de nitrogênio quanto de fósforo, cuja relação teórica é 100:5:1 (Metcalf e Eddy, 2003). Apesar disso, essa carência não foi refletida em baixo desempenho operacional, conforme será discutido adiante.

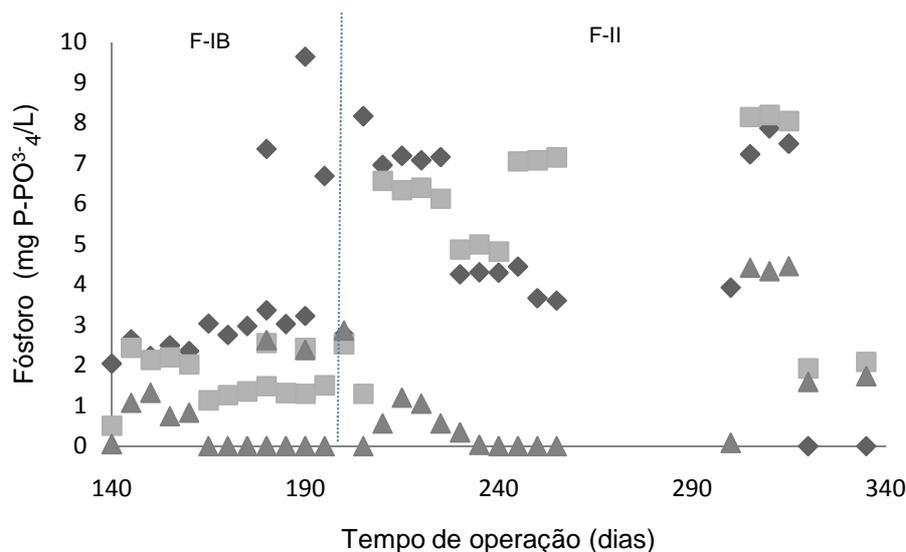


Figura 11: Variação da concentração de fósforo ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS.

A Tabela 5 apresenta as características médias do afluente, efluente do UASB e efluente do BAS; em todo o período analisado.

Tabela 5. Características dos efluentes observadas durante o período experimental

Parâmetro	Unidade	Afluente	Ef. UASB	Ef. BAS
Alcalinidade Parcial	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	270.16 ± 189	266.65 ± 105	166.38 ± 186
Alcalinidade Total	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	349.19 ± 220	347.91 ± 198	126.61 ± 74
Salinidade	‰	4.4 ± 0.95	4.5 ± 0.97	4.4 ± 1.1
Condutividade	(mS/cm)	8.11 ± 1.63	8.35 ± 2.78	8.16 ± 2.08
Turbidez	NTU	234 ± 191	188 ± 144	104 ± 140
Potencial redox	mV	-277.52 ± 140	-357.38 ± 53	15.77 ± 85
DQO Bruta	(mg O <sub>2</sub> /L)	1082 ± 632	697 ± 341.8	375 ± 207.7
DQO Filtrada	(mg O <sub>2</sub> /L)	587 ± 250	475 ± 178.8	308 ± 175.86
COT	mg/L	175 ± 77.81	106 ± 43.93	38 ± 21.84
NTK	(mg N/L)	25 ± 5.43	24 ± 6.37	16 ± 8.1
Ferro	(mg/L)	5.0 ± 0.00	0.1 ± 0.00	0.1 ± 0.00

#### 5.4 Variação de pH

A Figura 12, apresenta a variação temporal do pH ao longo do processo de tratamento. O efluente equalizado apresentou pH com variação de 5,0 a 8,49. Essa variação é decorrente do uso dos diferentes produtos químicos durante o processo de beneficiamento das peças. As faixas de variação observadas para o efluente do reator UASB foram iguais a 6,91, 6,83 e 6,91, respectivamente, nas fases F-IA, F-IB e F-II.

O efluente final do sistema apresentou valor médio de  $7,05 \pm 0,66$ , valor próximo ao obtido por Ferraz Jr. (2010). A Resolução CONAMA 357/2005 e 430/11 preconiza valor de lançamento para pH entre 6,5 – 9,5. Dessa forma, o efluente do sistema (ES) se encontra enquadrado no padrão de emissão quanto ao pH.

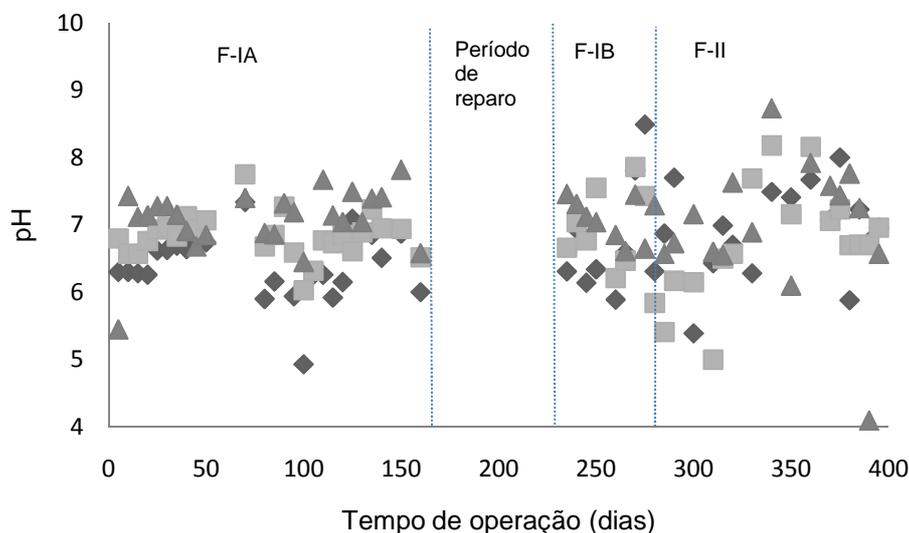


Figura 12: Variação temporal do pH ao longo do processo de tratamento ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS.

### 5.5 Formação de material precipitado

Durante todo o período experimental foi observado que o reservatório de alimentação dos reatores exercia também a função de pré tratamento do efluente têxtil, pois apresentou potencial redox médio igual a -180 em F-IA, -148,6 em F-IB e -265,4 em F-II. Este reservatório ficava fechado e apresentava temperatura em torno de  $30^{\circ}\text{C}$  o que torna o ambiente favorável à degradação anaeróbia.

Neste e no interior do reator UASB, foi verificada a presença de um precipitado acinzentado brilhante (Figura 13) que foi analisado por fluorescência de raio x e DRX (Tabela 6).



(a)

(b)

Figura 13. Fotografias do material precipitado: (a) reservatório de alimentação dos reatores e (b) interior do reator UASB, com ilustração do sistema separador trifásico (b).

Tabela 6. Elementos químicos encontrados em material coletado na caixa de alimentação e no interior do reator UASB.

Elemento químico	Percentual no material precipitado em relação à massa precipitada (%)	
	Reservatório de alimentação	Interior do reator UASB
Al	0,71	Nd
Si	2,55	0,38
P	1,94	Nd
S	86,86	98,79
Cl	1,93	0,08
K	1,49	0,21
Ca	1,17	0,43
Mn	1,12	Nd
Fe	Nd	0,11

Os resultados indicaram (Tabela 6) que o precipitado é composto predominantemente por enxofre (98% no reator UASB e 86% no reservatório), além de metais como Al, Si, Fe e Mn, em menores proporções.

Albuquerque et al., (2005) estudaram a adição de sulfato e ferro como mediadores extracelulares na redução de corantes azo e observaram a presença de um precipitado cinza, que foi identificado como sulfetos de metais. Na presente pesquisa é interessante notar que o ferro presente no afluente do sistema, com concentração média de 5 mg/L (Tabela 5), foi quase completamente removido no reator anaeróbio, com concentração média no efluente de 0,1 mg/L). A remoção do ferro deve ter ocorrido por precipitação.

Precipitados de sulfeto e metal são mais estáveis do que o hidróxido de metal, em uma ampla faixa de pH, além do que os metais podem ser recuperados a partir do lodo (Kaksonen et al., 2003). Os resultados das análises de DRX (Figura 14) mostraram picos para as amostras de precipitado com ângulos na faixa de 27, 30 e 32°. Entretanto

não foi possível a comparação com outras substâncias pois, não foi encontrado na literatura substâncias com ângulo nesta faixa. Quando os picos foram sobrepostos os ângulos tem a mesma faixa para as duas amostras.

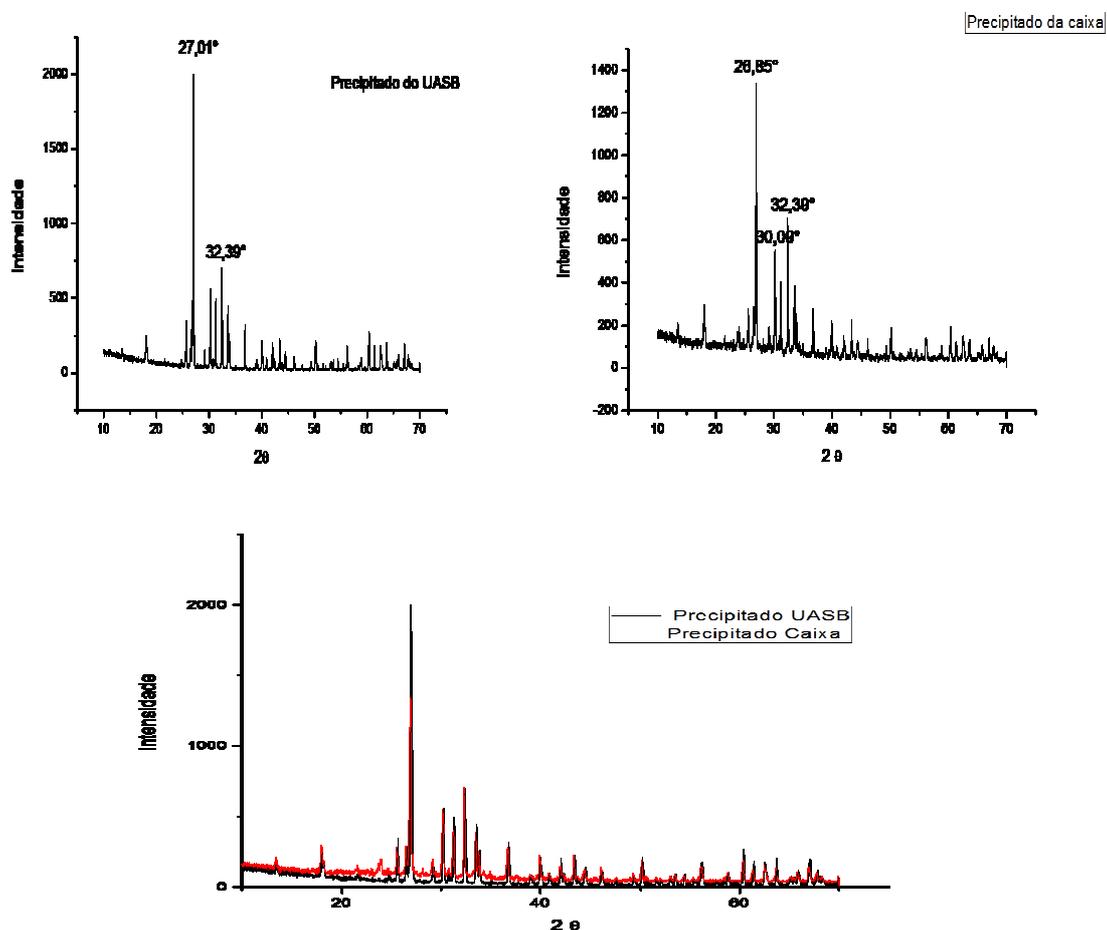


Figura 14. difratogramas de raios X do material precipitado: (a) no reservatório de alimentação; (b) no reator UASB e (c) sobreposição das imagens (a) e (b).

## 5.6 COV, DQO e remoção de DQO

Os resultados obtidos para a DQO ao longo do período operacional é apresentado na Figura 15. A DQO média afluyente foi igual a 1045, 1143 e 1103 mg O<sub>2</sub>/L em F-IA, F-IB e F-II, respectivamente. A carga orgânica volumétrica (COV) média foi de 1,84; 2,42 e 2,7 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia para o reator UASB em F-IA, F-IB e F-II, respectivamente. Os valores correspondentes para o BAS foram 1,74; 1,66 e 4,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia. A DQO média efluente do UASB foi igual a 603, 719 e 814 mg O<sub>2</sub>/L em F-IA, F-IB e F-II, respectivamente. Para o efluente do BAS as médias para F-IA, F-IB e F-II foram respectivamente 388, 325 e 393 mg O<sub>2</sub>/L.

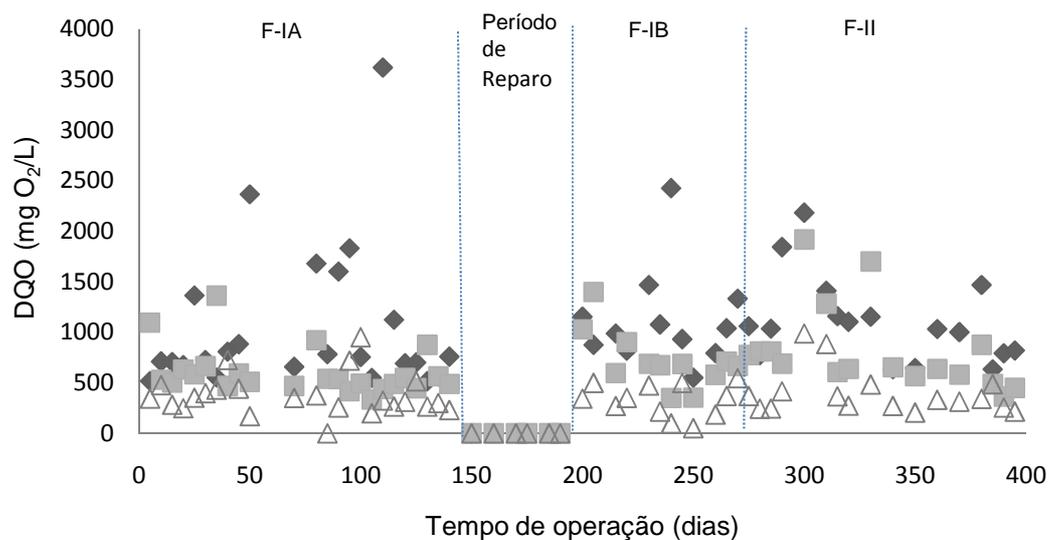


Figura 15. Variação da DQO ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do Sistema.

A eficiência média de remoção de DQO no reator UASB em F-IA, F-IB e F-II foi igual a 40, 43 e 34%, respectivamente, com correspondentes eficiências máximas iguais a 88, 86 e 72%. Já para o BAS, as eficiências foram iguais a 48, 53 e 49%, respectivamente, o que resultou em correspondentes eficiências para o sistema iguais a 66, 71 e 64%. Ferraz Jr et al. (in press) operando esse mesmo sistema com THD igual a 12h e COV igual a 2,6 kg COD/m<sup>3</sup>.dia obtiveram eficiência média de remoção de DQO bruta de 69% para o sistema; portanto, próxima à obtida no presente trabalho (Figura 16).

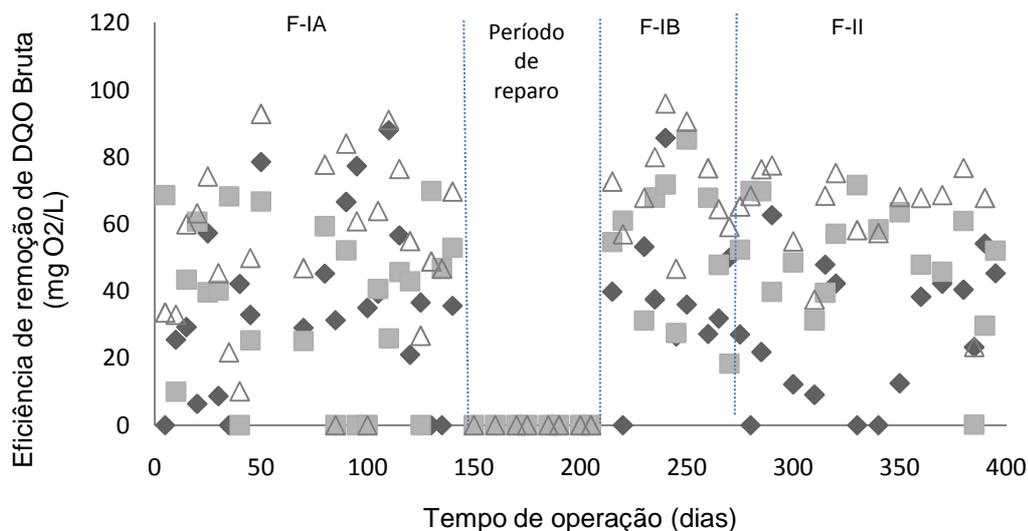


Figura 16. Eficiência de remoção de DQO ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema.

Já Somasiri et al. (2008) obtiveram eficiência de remoção de DQO somente com reatores anaeróbios acima de 90%, com TDH de 24h para efluente têxtil real com adição de nutrientes. Esta eficiência bem superior à obtida no presente trabalho possivelmente foi decorrente das características mais amenas do efluente associada ao elevado valor de TDH aplicado em conjunto com a suplementação nutricional, não efetuada no presente trabalho. No entanto, Somassiri et al (2010) observaram que a eficiência na remoção de DQO diminui com o aumento da concentração de corantes, mesmo com a adição de co-substrato em efluente sintético.

Wang et al. (2008) utilizando uma mistura de 80% de efluente têxtil, 8% de esgoto doméstico e 2% de outros efluentes, utilizando reatores seqüenciais anaeróbio/aeróbio. Os autores obtiveram 35% de eficiência de remoção de DQO para o reator UASB com TDH igual a 15 h, entretanto quando o efluente passou para o sistema aeróbio com floculação e precipitação a eficiência de remoção de DQO foi de 91% com TDH de 20h.

Senthilkumar et al. (2011) obtiveram 88,5% de eficiência de remoção de DQO utilizando TDH de 24h em reator UASB, para efluente têxtil misturado com efluente de sagu na proporção de 30:70. Quando a proporção do efluente têxtil foi aumentada a eficiência do sistema diminuiu.

### 5.7 Carga orgânica aplicada ao lodo

A carga orgânica aplicada ao lodo no reator UASB só foi calculada para o TDH de 8h. Em decorrência de problemas nas saídas de lodo do reator, no dia 230 de operação, o reator UASB foi aberto para limpeza. O lodo foi completamente transferido para baldes de 100 L. A operação de limpeza durou 4 horas e todas as tubulações de saída de lodo foram desobstruídas. O lodo foi retornado ao reator e a eficiência de remoção de MO foi retomada após 4 coletas consecutivas.

Dessa forma, se obteve o valor de 0,063 kg DQO/kg STV.d para a carga orgânica aplicada ao lodo, quando a COV foi igual a 2,7. O valor é inferior ao apresentado por Ferraz Jr. et al. (in press) quando operaram estes mesmos reatores e obtiveram 0,09 kg DQO/kg STV.d quando o reator UASB operou com TDH igual a 12h e COV de 1,84. Para o BAS a carga orgânica aplicada ao lodo para TDH de 6h foi de 0,27 kg DQO/kg STV.d (COV = 4,5), valor bem próximo ao obtido por Ferraz Jr. et al. (in press), que obteve o valor de 0,26 kg DQO/kg STV.d, quando o BAS operou com TDH igual a 9,2 e COV de 2,6.

### 5.8 Produção específica de lodo (Y)

O coeficiente de produção celular Y obtido para o reator UASB quando TDH foi de 8h foi igual 0,0125 kg SSV / kgDQO<sub>removida</sub>, valor bem inferior aos obtidos por Barros et al. (2008) que obteve valor igual a 0,2 kgSSV/kgDQO<sub>removida</sub> operando reatores tipo UASB em uma estação de tratamento de esgoto doméstico, que recebe os esgotos gerados por uma população de baixa renda da cidade de Recife-PE. A diferença significativa entre esses valores deve ser decorrente das características do substrato afluente, que no trabalho de Barros et al. (2008) era de muito mais fácil liberação de energia para os microrganismos, o que leva a maior produção de biomassa. O substrato utilizado no presente trabalho certamente é bem mais complexo de ser degradado.

## 5.9 Produção de AGV

A Tabela 7 apresenta as concentrações dos ácidos graxos voláteis detectados por cromatografia ao longo do sistema, durante as fases operacionais F-IB e F-II. Na fase F-IA os ácidos foram quantificados com ácido acético (mg HAc/L) por titulometria:  $166 \pm 70$ , no afluente;  $112 \pm 44$ , no efluente do reator UASB, e  $54 \pm 35$  no efluente do BAS.

Tabela 7. Concentrações de ácidos graxos voláteis detectados ao longo de sistema durante o período operacional.

Ácido	Concentração de ácidos ao longo do sistema operacional (mg/L)					
	Afluente		Ef. UASB		Ef. BAS	
	F-IB	F-II	F-IB	F-II	F-IB	F-II
Acético	241±112	428±391	106±121	213,7±213,8	125±113	22±41
Propanóico	20±20	41±45	4,95±10	6±14	9,75±6,55	3,31±1,88
Isobutanóico	4,5±3,1	3,1±3,8	1,48±1,7	4,66±3,2	2,33±2,98	1,66±0,00
Butanóico	4±6	5,6±5,6	0,53±0,37	1,9±1,6	0,99±1,10	0,9±1,0
Isopentanóico	4±6	6,2±6,0	2,2±2,3	2,3±4,9	2,66±3,67	1,14±1,43
Pentanóico	0,86±1,58	0,58±1,40	0,18±0,00	0,45±0,20	0,17±0,11	0,23±0,06

Além dos corantes, o amido é um outro importante componente da DQO do efluente têxtil, pois a desengomagem é a primeira etapa do processo de beneficiamento de jeans na indústria. A acetogênese foi a principal rota metabólica de remoção da matéria orgânica, pois foi significativa a produção de acetato no próprio reservatório de alimentação dos reatores (valores para afluente na Tabela 2), com concentrações baixas no efluente final do sistema.

Entretanto, em F-IB o reator aeróbio não foi capaz de reduzir a concentração de acetato afluente, como ocorreu nas demais fases (F-IA e F-II), também provavelmente em consequência do excesso de material precipitado nos tanques antecedentes, transferido para ele nesta fase.

Vale destacar também que, apesar de terem sido detectados outros ácidos no afluente do sistema (provavelmente formados no reservatório de alimentação dos reatores), eles não acumulam no reatores UASB e BAS. Isso indica que as populações microbianas, bem como o equilíbrio termodinâmico, estavam bem estabelecidas nessas unidades. Em F-II a média afluente de ácido propiônico (41 mg/L) não perturbou o sistema, tendo esse ácido sido removido quase que completamente (eficiência de 93%).

A partir do acetato, a sulfetogênese e a metanogênese devem ter sido as rotas metabólicas utilizadas no reator UASB. Percebe-se que o acetato formado não foi eficientemente consumido em nenhuma das fases, o que indica que a redução de sulfato deve ter predominado. A demanda teórica por acetato para reduzir o sulfato removido

(209 e 61 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , em F-IB e F-II, respectivamente) seria igual a 96 e 28 mg H-Ac/L, em F-IB e F-II, respectivamente.

Percebe-se ainda que os microrganismos aeróbios consumidores de ácidos devem ter se desenvolvido (ou se adaptado às características do efluente) no BAS, em F-II, sendo responsáveis por uma eficiência de 89,6% de remoção de ácido acético nessa fase.

De acordo com Omil et al., (1998), na presença de acetato, o predomínio da sulfetogênese ou metanogênese depende principalmente de fatores ambientais (pH, temperatura), das condições operacionais e das da forma de imobilização da biomassa (suspensa ou aderida).

A descoloração do corante azo deve aumentar linearmente com o consumo de acetato pelas bactérias. Teoricamente, 0,5 mol de acetato é necessário para cada mol de corante Azo Orange 7 a ser quebrado, o que significa um consumo de acetato de 0,5 molar para redução (Mezohegyi et al., 2008).

De acordo com Lens et al. (2002), quando se objetiva remover sulfato do meio, o equilíbrio entre a produção de acetato e a redução biológica do sulfato é realmente o grande problema para se alcançar a redução de sulfato em reatores com BRS, pois, segundo os autores, não ocorre a oxidação completa do acetato mesmo com excesso de sulfato. O acetato remanescente no efluente contribui largamente para o DQO residual (Widdel, 1998; Omil et al, 1996;. Lens et al., 1998).

### **5.10 Carbono orgânico total**

O carbono orgânico total apresentou valores médios, respectivamente, para as fases F-IB e F-II, no afluente do sistema, iguais a  $130,47 \pm 73,87$  e  $195,48 \pm 72,81$ , como valores correspondentes para o efluente do reator UASB iguais a  $70,20 \pm 30,87$  e  $122,47 \pm 30,42$  e para o efluente do BAS iguais a  $27,48 \pm 11,11$  e  $42,49 \pm 24,21$ . O aumento do COT em F-II deu-se provavelmente por ter sido neste período em que o reator UASB foi aberto para reparo e a biomassa foi perturbada. A eficiência média de remoção do COT para o UASB foi de 46,19% e 37,35% para F-IB e F-II respectivamente, com correspondentes valores para o BAS de 60,85% e 65,31% e para o sistema de 78,94 e 78,26% (Figura 17). Em F-IA não foram coletadas amostras para realização das análises de COT.

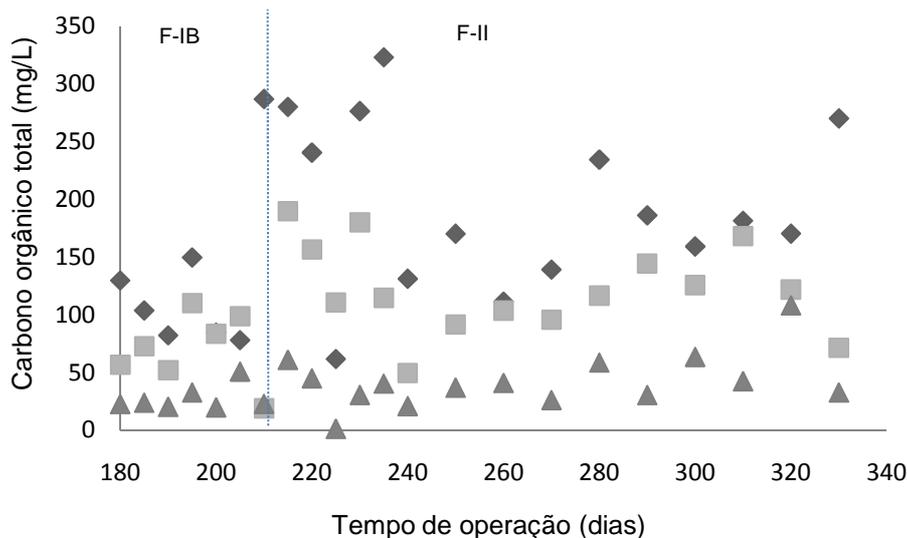


Figura 17. Carbono orgânico total ao longo do período operacional no (◆) Afluente do sistema; (■) Efluente do reator UASB e (▲) Efluente do BAS.

### 5.11 Degradação do sulfato

O sulfato começou a ser monitorado no efluente dos reatores a partir de agosto de 2010, dia 141 de operação, tendo sido monitorado até fevereiro de 2011, dia 350 (Figura 18), portanto, durante as fases F-IB e F-II. Os valores observados para o sulfato no afluente (média de 464 e 269 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ , para as fases F-IB e F-II, respectivamente) foram superiores aos obtidos por Ferraz Jr et al., (in press) (média de 21 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) e por Wang et al., (2008) (média de 107 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ).

Os elevados valores obtidos no presente trabalho devem-se ao aumento no consumo de metabissulfito de sódio pela indústria têxtil durante o período experimental. Verifica-se que, em geral, ocorreu remoção de sulfato no reator anaeróbico, com eficiências iguais a 41 e 54% para F-IB e F-II respectivamente. A remoção de sulfato deve ter ocorrido predominantemente por redução a sulfeto seguida de precipitação com metais em condições anaeróbicas. No BAS o sulfato voltou a ser formado por re-oxidação em condições aeróbicas.

Não se detectou a presença de precipitado no interior e no efluente do reator aeróbico até o dia 180 de operação. No entanto, após esse período, o excesso de precipitado passou a ser acumulado no BAS, o que deve justificar a ocorrência de teores de sulfato no efluente final superiores ao do afluente, conforme observado no mês de janeiro/2011.

A DQO removida pela relação  $DQO/SO_4^{2-}$  em F-IB foi de 2,79; 2,42 e 0,84g para o afluente do sistema, efluente do UASB. Quando a relação DQO/sulfato em águas residuárias é maior que 0,67, a completa remoção de matéria orgânica só pode ser alcançada se além da remoção de sulfato ocorrer também a metanogênese (Lens et al., 1998

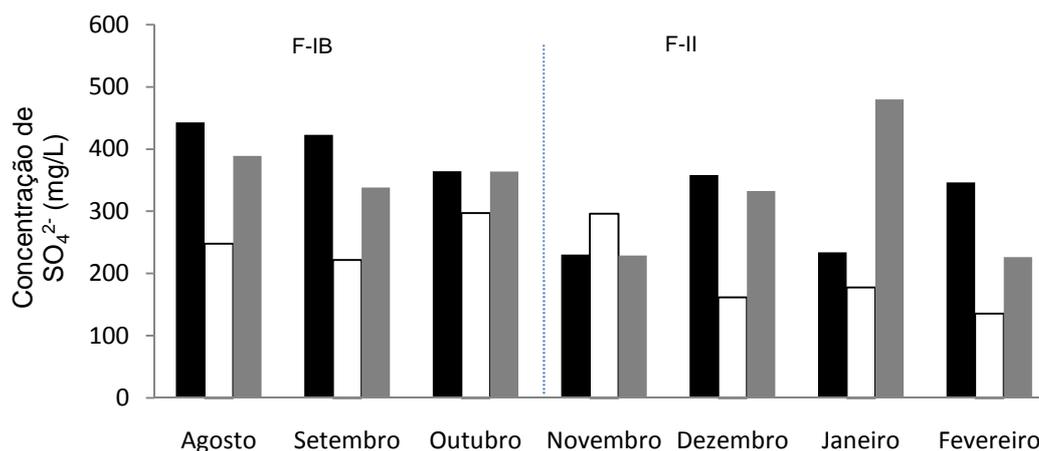


Figura 18. Variação temporal da concentração média de sulfato no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS.

### 5.12 Remoção de cor

Os resultados obtidos para a cor verdadeira ao longo do período operacional é apresentado na Figura 19. A cor verdadeira média afluente foi igual a 389, 356 e 474 mg Pt/Co/L em F-IA, F-IB e F-II, respectivamente. Para o efluente do UASB os valores correspondentes foram 385, 320 e 364 mg PT/Co/L para F-IA, F-IB e F-II. Já para o efluente do BAS os valores correspondentes foram 50, 132 e 181 mg PT/Co/L para F-IA, F-IB e F-II.

Quanto a cor aparente o reator UASB apresentou desempenho melhor, com respectivos valores médios para as fases F-IA, F-IB e F-II para o afluente do sistema iguais a 1026, 1097 e 1410 mg PT/Co/L; para o efluente do UASB valores iguais 635, 556 e 595 mg PT/Co/L e para o efluente do BAS de 41, 158 e 222. Esses resultados indicam que a presença de materiais em suspensão principalmente no afluente e efluente do reator UASB foi muito grande.

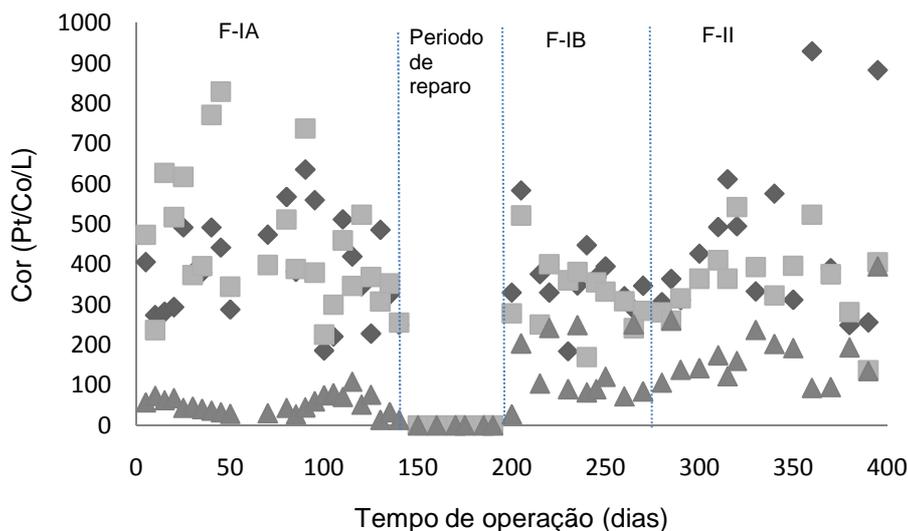


Figura 19. Variação de cor ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema.

A remoção de cor foi significativamente influenciada pela característica do efluente gerado na indústria têxtil. O comportamento da eficiência de remoção de cor verdadeira é apresentado na Figura 20.

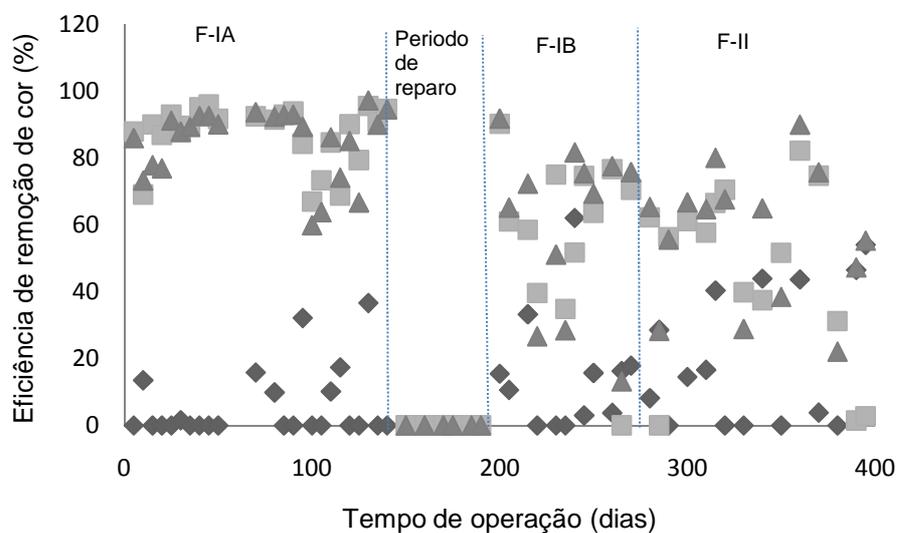


Figura 20. Eficiência de remoção de cor ao longo do sistema durante o período experimental: (◆) eficiência do UASB, (■) eficiência do BAS, (▲) eficiência do sistema.

A média de remoção de cor verdadeira obtida para o reator UASB foi de 16%, 20% e 32%, respectivamente para F-IA, F-IB e F-II. Os correspondentes valores máximos para remoção de cor, entretanto, chegaram a 37%, 62% e 54%. Apesar dos baixos teores médios observados para remoção de cor no sistema, em determinados

momentos da operação, o efluente produzido em cada unidade era de muito boa qualidade, conforme ilustra a Figura 21. No entanto, quando os teores de sulfato eram muito elevados, a remoção de cor ficava prejudicada.



Figura 21. Efluente têxtil em diferentes etapas.

É muito provável que os baixos valores de remoção de cor observados sejam consequência do uso prioritário do doador de elétrons (acetato) para redução do sulfato, já que o sulfato pode competir com o corante azo comoceptor preferencial de elétrons no processo de remoção de cor (Cervantes et al., 2007).

Outro fator importante para remoção de cor em ambientes anaeróbios é a própria concentração de corantes. Estudos desenvolvidos por Sponza e Isik (2005) mostraram que quando a concentração do corante Direct Black 38 foi aumentada de 100 para 3.200 mg/L, a eficiência de remoção foi diminuída de 100 para 80%, mesmo aumentando o TDH de 15 para 16,5 horas tendo glicose como doador de elétrons (3 g DQO/L).

Somassiri et al. (2010) obtiveram a eficiência de máxima de remoção de cor em efluente sintético com adição de glicose como co-substrato de 94% para uma concentração de 150 mg/L de corante e de 86% para uma concentração de 300 mg/L de corante, o que leva a crê que com o aumento da concentração do corante a eficiência do sistema diminui, mesmo com a adição de co substrato.

Apesar da deficiência de remoção de cor observada no reator UASB, o BAS foi responsável por manter elevada a eficiência de remoção de cor, principalmente em F-IA. As eficiências médias de remoção de cor no BAS foram iguais a 86%, 61% e 49%, respectivamente para F-IA, F-IB e F-I (Figura 15). Os correspondentes valores máximos foram 96%, 77% e 82%. Isso resultou em boas eficiências médias para o sistema, iguais a 84%, 56% e 58%, respectivamente para F-IA, F-IB e F-II (Figura 20).

No entanto, é importante destacar que, a partir da fase F-IB, houve uma redução gradativa na eficiência de remoção de cor no BAS. É muito provável que essa perda de rendimento tenha sido provocada pelo excesso de material precipitado carregado do UASB para o BAS, que passou a acumular de forma muito expressiva no reator aeróbio (Figura 22). É provável que até F-IB esse reator estivesse suportando esse excesso de material precipitado, levando o sulfeto a sulfato, sem prejudicar o desempenho de remoção de cor. A adsorção pode ter sido um mecanismo importante de remoção de cor no reator aeróbio, mas possivelmente também prejudicada pelo excesso de material precipitado em F-IB. Diversos estudos têm comprovado a ocorrência de remoção de cor via adsorção (Gupta e Suhas, 2009; Ahmed e Ram, 1992).



Figura 22. Material suporte do BAS, quando da abertura do reator para manutenção: (a) em agosto de 2010, (b) em fevereiro de 2011.

A remoção de cor de efluentes ácidos de tingimento têxtil utilizando reator UASB em escala de laboratório com uma capacidade de 2,5 m<sup>3</sup>/d com 17 h de TDH foi relatado por Carliell et al. (1995) com uma eficiência variando de 81 % a 96 % .

### 5.13 Nitrogênio

A concentração de nitrogênio amoniacal para o afluente do sistema para F-IB e F-II foi igual, respectivamente, a 8,28 e 9,61 mg N-NH<sub>3</sub>/L. Para o efluente do UASB os valores correspondentes foram 14,06 e 17,13 mg N-NH<sub>3</sub>/L e para o efluente do BAS os valores foram 5,90 e 16,17 (Figura 23). Vale ressaltar que neste trabalho não foram monitorados nitratos e nitritos, indicadores da rota metabólica de conversão biológica de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Os valores médios de NTK (Figura 24) para o afluente do sistema para F-IB e F-II foram, respectivamente, a 26,44 e 23,43 mg N-NH<sub>3</sub>/L. Para o efluente do UASB os valores correspondentes foram 23,09 e 23,42 mg N-NH<sub>3</sub>/L e para o efluente do BAS os valores foram 15,09 e 16,69 mg N-NH<sub>3</sub>/L.

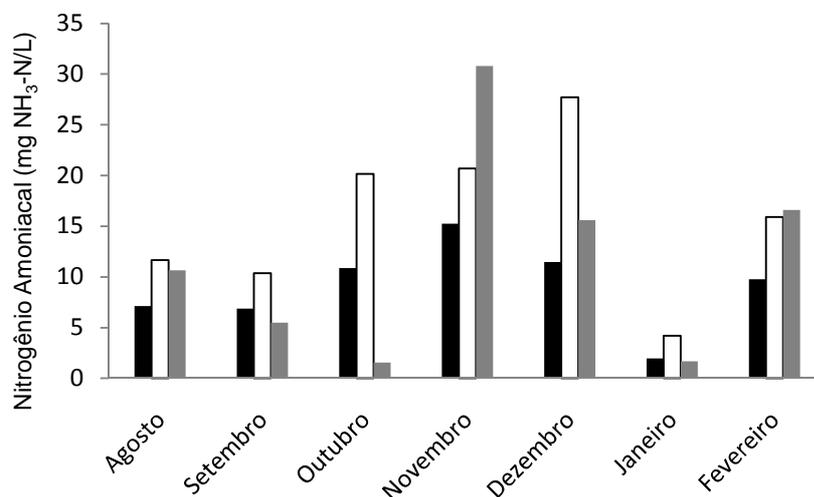


Figura 23. Variação temporal da concentração média de nitrogênio amoniacal no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS.

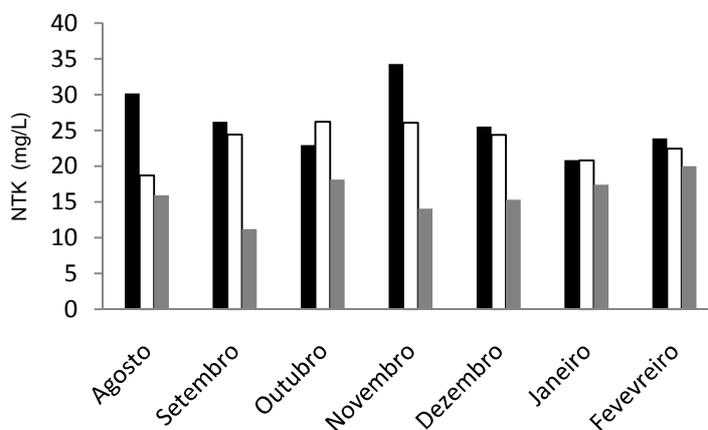


Figura 24. Variação temporal da concentração média de NTK no sistema de tratamento: (■) afluente do sistema, (□) efluente do UASB, (■) efluente do BAS.

#### 5.14 Produção de aminas aromáticas

De acordo com Pinheiro et al. (2004), as aminas aromáticas mostram intensa absorção de luz na faixa de 260 a 300 nm. Nesta faixa não se observa interferência de

contaminantes que estão normalmente presentes em águas residuárias têxteis ou são subprodutos da degradação anaeróbia.

A Figura 25 apresenta o espectro de varredura dos efluentes na faixa de 200 a 350 nm. No presente estudo, o efluente do reator UASB apresentou maiores valores de absorvância tanto em relação aos do afluente do sistema, como do efluente do reator aeróbio, em todas as fases. Isto é um indicativo de que a remoção de cor no reator UASB ocorreu via formação de aminas aromáticas e a sua posterior remoção em condições aeróbias.

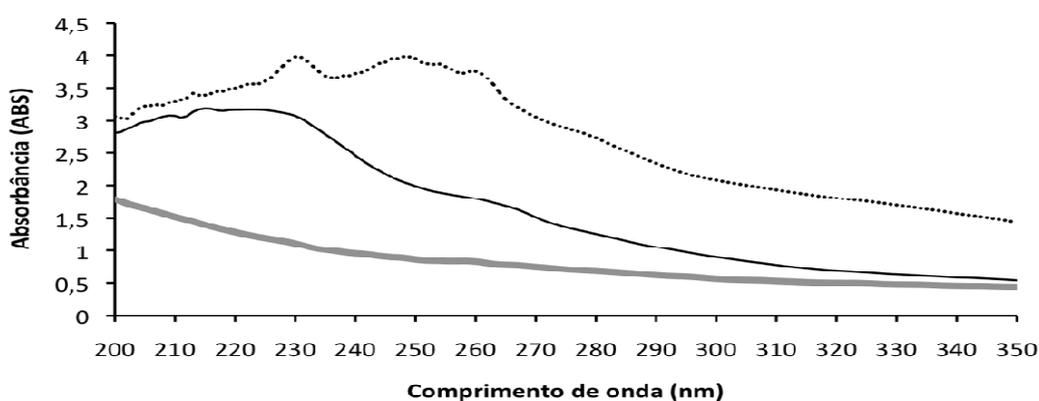


Figura 25. Varredura do efluente têxtil, na faixa de 200 a 350 nm, ao longo do sistema: (—) afluente, (.....) efluente do reator UASB e (—) efluente do sistema.

### 5.15 Ensaios de toxicidade

Os resultados dos testes de toxicidade com *Daphnia magna* como indicador são apresentados na Tabela 8, expressa como fator de diluição (Fd).

Tabela 8. Toxicidade do efluente têxtil

Fase	Fator de diluição (Fd)		
	Afluente	Efluente UASB	Efluente BAS
F-IB	64	64	1
F-II	16	4	2

Os resultados obtidos indicaram que tanto o afluente quanto o efluente do reator UASB apresentaram maior toxicidade em F-IB. De fato, nessa fase a indústria apresentou grande consumo de corantes e sal, o que deve ter contribuído para a alta toxicidade. Já em F-II, a indústria estava em período de baixa produtividade com os menores consumos de corantes, sal e metabissulfito de sódio. No entanto, o sistema demonstrou alta capacidade em reduzir a toxicidade, produzindo efluentes com valores de FD igual a 1, significando efluente sem toxicidade.

Os resultados vão de encontro aos observados por Frijter's et al (2006) e Sponza e Isik (2005) que avaliaram a toxicidade de um efluente após a o tratamento anaeróbio/aeróbio, onde o efluente do reator anaeróbio apresentou uma toxicidade elevada e o efluente do reator aeróbio uma toxicidade reduzida.

O Fd pode, ainda, ser transformado em porcentagem equivalente a toxicidade aguda (CL50), conforme a Equação (2) proposta por Bertolotti e Zagatto, (2006). Os dados de (CL50) são apresentados na Tabela 9.

$$P.E.E = 100/Fd \text{ (I)} \quad \text{(Equação 2)}$$

Cujo:

P.E.E = Porcentagem Equivalente do Efluente (CL50)

Fd = Fator de diluição

Tabela 9. Porcentagem equivalente a toxicidade aguda do efluente têxtil ao longo do sistema.

Fase	Amostras			Valor de Referência
	Afluente	Efluente UASB	Efluente BAS	
F-IB	1,56	1,56	100	≥100 R.N.**
F-II	6,25	25	50	10-100 MoT** 1-10 MT** <1 ET**

\*Hoffman, (1994) e Parish, (1989). \*\* R.N. – Relativamente não tóxico; Mo.T. – Moderadamente tóxico; M.T – Muito tóxico; e E.T – Extremamente tóxico.

Os dados apresentados na Tabela 9 indicam que o afluente do sistema apresentou-se muito tóxico, e que a toxicidade foi maior em F-IB. A toxicidade do afluente foi diminuída em F-II em relação a F-IB, devido a diminuição no uso de produtos químicos no período da coleta da amostra para análise de toxicidade (fevereiro de 2011)- Tabela 3. O efluente do UASB, em F-IB, apresentou-se muito tóxico e, em

F-II, moderadamente tóxico. Portanto o sistema foi mais eficiente em reduzir a toxicidade em F-IB do que em F-II. É provável que o material precipitado perdido, liberado do UASB para o BAS tenha influenciado no processo de degradação dos compostos tóxicos (por exemplo, amins) pelos micro-organismos aeróbios. Segundo a resolução CONAMA 430/11 o efluente para ser lançado no corpo receptor não pode apresentar ecotoxicidade, estando apenas o efluente em F-IB passível a liberação em corpo receptor.

## 6. Conclusões

- ✓ O sistema composto por reator anaeróbio tipo UASB seguido de biofiltro aerado submerso foi pouco eficiente em remover cor e matéria orgânica de efluente têxtil. O que, provavelmente, ocorreu em consequência da presença de sulfato em altas concentrações (acima de 300 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) que se tornou a rota metabólica principal de remoção de matéria orgânica no sistema.
- ✓ Ocorreu a precipitação de metais combinados com sulfeto no reservatório de alimentação dos reatores e no interior do reator UASB, formado pela redução do sulfato.
- ✓ O material precipitado prejudicou a remoção de sulfato, cor e matéria orgânica no sistema UASB/BAS, além de aumentar os níveis de toxicidade do afluente e efluente do reator UASB. O sulfeto precipitado em condições anaeróbias foi oxidado em condições aeróbias re-estabelecendo a concentração de sulfato para valores próximos aos do afluente do sistema.
- ✓ O acetato foi o principal ácido formado em condições anaeróbias, no reservatório de alimentação do sistema, tendo sido consumido nos reatores UASB/BAS, principalmente na última fase de operação (8 e 6h de TDH).
- ✓ As baixas eficiências de remoção de cor observadas no reator UASB (máximo de 32 % para TDH igual a 8h) devem ser consequência do baixo aproveitamento energético do uso de doador de elétrons (acetato) para redução de corantes, em comparação à redução do sulfato.
- ✓ A remoção de corantes no reator UASB deve ter ocorrido via formação de aminas aromáticas, que foram removidas no reator aeróbio.
- ✓ Ocorreu remoção do sulfato de 41 e 54% no reator UASB, seguido de re-oxidação deste no BAS.
- ✓ O tratamento anaeróbio/aeróbio se mostrou muito eficiente para diminuição dos níveis de toxicidade a organismos aquáticos (*Daphnia magna* como indicador).

## 7. Sugestões

As seguintes sugestões são colocadas com o intuito de aperfeiçoar o sistema de tratamento proposto para efluentes têxteis:

- ✓ Realizar a medição dos gases gerados no reator UASB, com o intuito de melhor entendimento das vias sulfetogênica e metanogênica.
- ✓ Avaliar a degradação dos compostos azo e geração de intermediários por cromatografia, buscando identificar os subprodutos da rota de degradação.
- ✓ Avaliar a comunidade microbiana nos reatores a fim de qualificar e quantificar os grupos microbianos.
- ✓ Operar os reatores com tempos de detenção hidráulico superiores aos do presente trabalho, visando promover remoção de sulfato e cor do efluente têxtil.
- ✓ Avaliar o comportamento do LAS no sistema.

## 8. Referências Bibliográficas

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. 4º Modavil leva informações sobre negócios da moda de Caruaru. Disponível em: [http://www.abit.org.br/sitenoticia\\_detalhe.asp?controle=2&tipo=2&id\\_menu=20&id\\_oma=PT&id\\_noticia=1652&#ancora](http://www.abit.org.br/sitenoticia_detalhe.asp?controle=2&tipo=2&id_menu=20&id_oma=PT&id_noticia=1652&#ancora). Acessado em 30 de maio de 2011.
- AEPA (Australian Environmental Protection Authority) (1998). Environmental guidelines for the textile Dyeing and Finishing Industry, State Government of Victoria, Melbourne, Victoria, Australia.
- Ahmed M. N., Ram R. N. (1992). Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*. 77: 79–87.
- Ahmed B. C., Soloman P.A., Velan M., Miranda L.R., Balasubramanian N., Siva R. (2010). Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent. *Journal of Hazardous Materials*. (176): 154–164.
- Albuquerque M. G. E., Lopes A. T., Serralheiro M. L., J.M. Novais, Pinheiro H. M. (2005). Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme and Microbial Technology*. (36): 790-799.
- Ali N., Hameed A., Ahmed S. (2009). Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*. (164): 322–328
- Alinsafi A., Motta M., Le Bonte S., Pons M. N., Benhammou A. (2006). Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes Pigments*. (69): 31–39.
- Alphenaar, P.A., Visser, A., Lettinga, G., (1993). The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content. *Bioresource Technology*. (43): 249–258.

- Amorim, S. M. (2010). Avaliação da interferência de diferentes doadores de elétrons e mediadores redox sobre a remoção anaeróbia de cor em efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
- APHA, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>a</sup> ed.
- Bertoletti, E.; Zagatto, P. A. (2006). Aplicação dos ensaios ecotoxicológicos e legislação pertinente. In: Zagatto, P. A.; Bertoletti, E. (Eds.) Ecotoxicologia Aquática – Princípios e aplicações 1<sup>o</sup> ed. São Paulo, SP, Brasil. Editora Roma, p. 347 – 382.
- Bitencourt M. P. (2002). Reaproveitamento do Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (Tingimento e Lavagem). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.
- Bonakdarpour B., Vyrides I., Stuckey D. C. (2011). Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic e aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. *International Biodeterioration & Biodegradation*. (65): 591-599
- Brás R., Gomes A., Ferra M.I.A., Pinheiro H.M., Gonçalves I.C. (2005). Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *Journal Biotechnology*. (115): 57–66.
- Bromley-Challenor K. C. A., Knapp J. S., Zhang Z., Gray N. C.C., Hetheridge M. J., Evans R. M. (2004) Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Research* . (34):4410-4418
- Carliell C. M., Barclay S. J., Naidoo N., Buckley C. A., Mulholland D. A., Senior E. (1995) Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic condition. *Water Science*. (21): 61-69.

- Carreira M. F. (2006). Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.
- Cervantes F. J., van der Zee F.P., Lettinga G., Field J.A. (2001) Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators, *Water Science and Technology*. (44): 123–128.
- Cervantes F. J., Enríquez J. E., Galindo-Petataán E., Arvayo H. , Razo-Flores E. , Field J. A. (2007) Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. *Chemosphere*. (68): 1082–1089.
- Chagas M. A. (2009) Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químico e biológico. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco.
- Chang J.S., Chen B.Y., Lin Y.C. (2004). Stimulation of bacterial decolorization of an azo dye by extracellular metabolites from *Escherichia coli* strain NO3. *Bioresource Technology* (91): 243–248.
- Chang, J. S. and Y. C. Lin (2000). Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* Strain. *Biotechnology Progress*. (16): 979.
- Chen X., ShenZ., Zhu X., FanY., Wang W. (2005). Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration, *Water Science*. (31): 127–132.
- Chen Y., Cheng J. J., Kurt S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review *Creamer*. *Bioresource Technology*. (99): 4044–4064.

- Chenicharo, C. A. L. (1997). *Reatores Anaeróbios*. Coleção: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Volume 5. DESA-UFMG. SEGRAC-MG.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.
- CONAMA, “Resolução no 430/2011”. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2011.
- Correia V.M., Stephenson T., Judd S.J. (1994). Characterization of textile wastewaters: a review, *Environmental Technology*. (15): 917–929.
- CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. Roteiro Complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. Recife, 2001. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>.
- Dilallo R., Albertson O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*. (4):356-365.
- Dos Santos A. B., Cervantes F. J., van Lier J. B. (2004). Azo Dye Reduction by Thermophilic Anaerobic Granular Sludge, and the Impact of the Redox Mediator Anthraquinone- 2,6-disulfonate (AQDS) on the Reductive Biochemical Transformation’. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 64- 62.
- Dos Santos A.B., Traverse J., Cervantes F.J., Van Lier J.B. (2005). Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*. (89): 42–52.
- Dos Santos A.B., Madrid M.P., De Bok F.A.M., Stams A.J.M., Van Lier J.B., Cervantes F.J. (2006). The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by thermophilic anaerobic consortium. *Enzyme and Microbial Technology*. (39): 38–46.

- Dos Santos A. B., Cervantes F. J., van Lier J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology* (98): 2369–2385
- Feitkenhauer, H., (2004). Fast online determination of surfactant inhibition in acidic phase bioreactors. *Water Science and Technology*. (49): 23–29.
- Ferraz Jr, A. D. N., Kato, M. T., Florencio, L., Gavazza, S. (in press). Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. *Water Science and Technology*.
- Ferraz A.D.N. (2010). Tratamento de efluente têxtil por reatores sequenciais anaeróbio/aeróbio. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pernambuco.
- Figueiredo S.A., Loureiro J.M., Boaventura R.A. (2005). Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. *Water Resarch*. (39): 4142–4152.
- Firmino P. I.M., Silva M. E. R., Cervantes F.I., Santos A. B. (2010) Color removal of dyes fro synthetic and real textile wastewaters in one and two-satge anaerobic systems. *Bioresource Technology*. (101): 7773-7779.
- Frijters C.T.M.J., Vos R.H., Scheffer G., Mulder R. (2006). Decolorizing and detoxifying textile wastewater in a full scale sequential anaerobic/aerobic system. *Water Resarch*. (40): 1249-1257.
- Forgacs E., Cserhàti T., Oros Gy. (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: review. *Environment International*. (30): 953–971.
- Forgiarini E. (2006) Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP), Dissertação de mestrado, UFSC, Santa Catarina, Brasil.

Geiser L., Varesio L., Veuthey J-L. (2003) Simultaneous analysis of metabisulfite and sulfate by CE with indirect UV detection. Application to and validation for a pharmaceutical formulation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. (31): 1059-1064.

Guaratini C.C., Zanoni M.V.B. (2000). Textile dyes. *Quimica Nova*. (23):71-78

Gupta V.K., Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review. *Journal of Environmental Management*. (90): 2313-2342.

Hassemer M. E. N. (2006). Oxidação Fotoquímica- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Para Degradação de Poluentes em Efluentes de Indústria Têxtil. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Hao O.J., Kim H., Chang P.C. (2000) Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environmental Science Technology*. (30) 449–505.

IBGE - Instituto Brasileiro Disponível em: de Geografia e Estatística Disponível em : <http://www.ibge.gov.br/municesportes/dados.php?tab=b5&codmun=0410&uf=26&descricao=Caruaru>. Acessado em 30 de maio de 2011.

Isik M., Sponza D.T. (2005). Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorizing simulated textile wastewater. *Process Biochemistry*. (40): 1189–1193.

Isik M., Sponza D. T. (2008). Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. *Separation and Purification Technology*. (60): 64–72

ITEP. (2008) Publicação bimestral da Associação Nacional das Empresas de Lavanderia – ano 32 – nº 186 – março/abril 2009-05-25\* [http://www.itep.br/itep\\_midia\\_ler.asp?codigo\\_conteudo=941&codigo\\_categoria=8](http://www.itep.br/itep_midia_ler.asp?codigo_conteudo=941&codigo_categoria=8)

Jiang, H., Bishop, P.L., (1994) Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science Technology*. (29): 525–530.

- Kaksonen AH, Reikkola-Vanhanen ML, Puhakka JA. (2003). Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research* (37): 255–66.
- Kapdan I. K., Ozturk R. (2005) Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 217–222.
- Kapdan I. K., Oztekin R. (2006) The effect of hydraulic residence time and initial COD concentration on color and COD removal performance of the anaerobic–aerobic SBR system. *Journal of Hazardous Materials*. (136): 896–901
- Khelifi E., Gannoun H., Touhami Y., Bouallagui H., Hamdi M. (2008) Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*. (152): 683–689
- Khehra M.S., Saini H.S., Sharma D.K., Chadha B.S., Chimni S.S. (2006). Biodegradation of azo dye C. I Acid Red 88 by an anoxic aerobic sequential bioreactor. *Dyes and Pigments*. (70): 1–7.
- Kunz A., Peralta-Zamora P., Moraes S. G., Durán N. (2002). Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*. (25): 78-82.
- Lee Y.H., Pavlostathis S.G. (2004). Reuse of textile reactive azo dyebaths following biological decolorization. *Water Environmental Research*. (76): 56–66.
- Lens P., Visser A., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga G. (1998). Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering* . (57): 676–685.
- Lens P, Vallero M, Esposito G, Zandvoort M. (2002). Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Environmental Science and Biotechnology*. (1):311–25.

- Liamleam W., Annachhatre A. P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*. (25): 452–463
- Lopes, S.I.C., Wang, X., Capela, M.I., Lens, P.N.L., 2007 Effect of COD/SO<sub>2</sub><sup>4-</sup> ratio and sulfide on thermophilic (55<sup>0</sup>C) sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 6. *Water Research*. (41): 2379–2392.
- Lourenço N.D., Novais J.M., Pinheiro H.M. (2001) Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal Biotechnology*. (89): 163–174.
- Lucena R. M, Gavazza S., Florencio L., Kato M. T., Morais M. A. (in press). Study of the diversity in a full-scale UASB reactor treating domestic wastewater. *World Journal Microbiology Biotechnology*.
- Mendez-Paz D., Omil F., Lema J.M. (2005). Anaerobic treatment of azo dye acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Research*. (39): 771–778.
- Metcalf e Eddy- *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, Reuse*. 4<sup>o</sup> ed. Nova York, 2003.
- Mezohegyi G., Bengoa C., Stuber F., Font J., Fabregat A., Fortuny A. (2008) Novel bioreactor design for decolourisation of azo dye effluents. *Chemical Engineering Journal*. (143): 293–298
- Moraes E. M., Adorno M. A. T., Foresti E. (2000) Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos. In: *Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia*, 6, Recife- PE, Editora Universitária da UFPE, Recife. 2: 235-238.
- Mustafa I., Delia T.S. (2004) Anaerobic/aerobic sequential treatment of a cotton textile wastewater, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (79): 1268–1274.

- Omil F., Lens P., Pol L.H., Lettinga G. (1996). Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*. (31): 699–710.
- Omil F., Lens P., Visser A., Hulshoff Pol L.W., Lettinga, G. (1998). Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering*. (57) 676–685.
- O'Neill C., Lopez A., Esteves S., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Wilcox S. (2000) Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*. (53): 249–254
- Ong S.A., Toorisaka E., Hirata M., Hano T. (2005) Decolourization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system. *Sep. Purif. Technol.* (42): 297–302.
- O'Reilly C.; Colleran E. (2006). Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties. *Microbiology Ecology*. (56):141-153.
- Oude Elferink S. J.W. H., Visser A., Hulshoff P. L. W., Stams A. J. M. (1994) Sulfate reduction in methanogenic bioreactor. *FEMS Microbiology Reviews*; (15):119–24.
- Pandey A., Singh P., Iyengar L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*. (59): 73–84.
- Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T. (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*. (58): 179–196.
- Pinheiro H. M., Touraud E., Thomas O. (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*. (61): 121 – 139.

- Pouly F., Touraud E., Buisson J-F., Thomas O. (1999) An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater. *Talanta*. (50):737–42.
- Rajaguru P., Kalaiselvi K., Palanivel M., Subburam V. (2000) Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system. *Applied Microbiology and Biotechnology*. (54): 268–273.
- Rau J., Knackmuss H.J., Stolz A. (2002) Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria, *Environmental Science and Technology*. (36):1497–1504
- Razo-Flores E., Luijten M., Donlon B., Lettinga G., Field J. (1997) Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. *Water Science Technology*. (36): 65-72.
- Robert M., Sanjeev C. (2005) Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, *Process Biochemistry*. (40):699–705.
- Sannin, L. B. B. (1997) A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Tecnologia e Meio Ambiente*. In: XIV Congresso da FLAQT – Caracas, 13-34.
- Santos, E.O. (2006) Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 138 p.
- Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar (2011) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review R.G. Saratale, G.D. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (42): 138–157
- Sen, S.; Demirerb, G. N. (2003) Anaerobic treatment of real textile wastewater with a Fluidized Bedreactor. *Water Reseach*. (37): 1868 – 1878.

- Senthilkumar M., Gnanapragasam G., Arutchelvana V., Nagarajan S. (2011) Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*. (166):10–14
- Senthilkumar M., Arutchelvan V., Kanakasabai V., Venkatesh K.R., Nagarajan S. (2009). Biomineralisation of dye waste in a two-phase hybrid UASB reactor using starch effluent as a co-substrate, *International Journal of Environment and Waste Management*. 354–365.
- Singh P., Pandey A., Iyengar L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*. (59): 73–84.
- Somasiri W.; Li X-F.; Ruan W-Q; Jian C. (2008) Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*. (99):3692-3699.
- Somasiri W., Li X-F, Chen J. (2010) Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*. (177):792–798
- Soto M., Mendez R., Lema J.M., (1993) Sodium inhibition and sulphate reduction in the anaerobic treatment of mussel processing wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (58): 1–7.
- Sponza D.T., Isik M. (2005). Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. *Process Biochemistry*. (40): 2735 – 2744.
- Supaka N., Juntongjin K., Damronglerd S., Delia M.-L., Strehaiano P. (2004) Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system. *Chemical Engineering Journal*. (99):169–176.

- Sun J., Bi Z., Hou B., Cao Y., Hu Y. (2011) Further treatment of decolorization liquid of azo dye coupled with increased power production using microbial fuel cell equipped with an aerobic biocathode. *Water Research*. (45) : 283-291
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., 2001. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*. (35): 425–432.
- Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W. (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*. (72): 289–302.
- Van der Zee F. (2002). Anaerobic azo dye reduction. *Environmental Technology*. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- van der Zee F.P., Bisschops I.A.E., Lettinga G., Field J.A. (2003) Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environmental Science Technology*. (37):402–408.
- Verma, P. and D. Madamwar (2003) Decolorization of Synthetic Dyes by a Newly Isolated strain of *Serratia marcescens*. *World Journal Microbiology and Biotechnology*. (19):615-620 .
- Vossoughi, M., Shakeri, M., Alemzadeh, I. (2003) Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO<sub>4</sub> ratios. *Chemical Engineering Process*. (42): 811–816.
- Yerkes, D.W., Boonyakitombut, S., Speece, R.E. (1997) Antagonism of sodium toxicity by the compatible solute betaine in anaerobic methanogenic systems. *Water Science and Technology*. (37): 15–24.
- Yoo, E.S., Libra, J., Wiesmann, U. (2000) Reduction of azo dyes by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Water Science and Technology*. (41): 15–22.

- Wang X., Zeng G., Zhu J. (2008) Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, n hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. (153): 810 – 816.
- Wang J., Long M.C., Zhang Z.J., Chi L.N., Qiao X.L., Zhu H.X., Zhang Z.F., (2008) Removal of organic compounds during treating printing and dyeing wastewater of different process units. *Chemosphere*. (71): 195–202.
- Wang A., Ren N., Wang X., Lee D. (2008) Enhanced sulfate reduction with acidogenic sulfate-reducing bacteria. *Journal Hazardous Materials*. (154): 1060–1065.
- Wang R. C., Fan K. S., Chang J. S. (2009) Removal of Acid Dye by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-Immobilized Granular Activated Carbon under Visible Light Irradiation in a Recycle Liquid–Solid Fluidized Bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (40): 533-.
- Weisburger J.H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*. 9–20.
- Widdel F. (1998). *Microbiology and Ecology of Sulphate and Sulphur-reducing Bacteria: Biology of Anaerobic Organisms*, A.J.B. Zehnder, New York.
- Wong P. K., Yuen P. Y. (1996). Decolorization and Biodegradation of Methyl Red by *Klebsiella pneumoniae* RS-13. *Water Research*. (30): 1736

