UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

MARCOS ERICK RODRIGUES DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES E ESTUDOS DE PÓS-TRATAMENTO E ECOTOXICIDADE

FORTALEZA
2011

MARCOS ERICK RODRIGUES DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES E ESTUDOS DE POS-TRATAMENTO E ECOTOXICIDADE

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

FORTALEZA
2011

MARCOS ERICK RODRIGUES DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES E ESTUDOS DE POS-TRATAMENTO E ECOTOXICIDADE

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil – Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Tese defendida e aprovada em 25/03/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará – UFC

Dr. Alexandre Colzi Lopes
Pesquisador Pós-Doc PNPD/CAPES

Profa. Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Dedico este trabalho:

À Deus, por ter guiado meus caminhos.

À minha mãe pelo amor, carinho e orações em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado força, sabedoria e perseverança, por iluminar e direcionar meus caminhos colocando pessoas tão especiais que foram fundamentais para a realização desse sonho. ***Senhor, muito obrigado!***

Aos meus pais Erivam e Socorro pelo amor e carinho, por me ensinarem os verdadeiros valores da vida e pelo esforço realizado pela educação.
Às minhas irmãs Elaine e Shamira, pelo amor e carinho fornecidos sempre.

À minha noiva Gláucia pelo seu amor, sua paciência, compreensão e incentivo.

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos pela imensa contribuição não só nesse trabalho, mas na minha formação profissional. Agradeço pela orientação ao longo do doutorado, pelo apoio, motivação, confiança e por sua amizade.

Aos professores Dr. Ronaldo Nascimento, Dr. Antonio Idivan Nunes, Dra. Ana Barbara pelas correções e sugestões no exame de qualificação.

Aos professores Dr. Ronaldo Stefanutti, Dr. Ivanildo José da Silva Junior e Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa por aceitarem participar da banca examinadora.

Ao Dr. Alexandre Colzi pelas contribuições durante a fase final desse trabalho e pela disponibilidade em participar da banca examinadora

Ao companheiro e amigo Paulo Igor pelos momentos de aprendizado que compartilhamos durante a realização desse trabalho.

As amigas Suianne Priscilla e Márcia Rodrigues pela parceria durante os ensaios ecotoxicológicos.

Ao amigo Antônio Lima que se dispôs a monitorar o reator aeróbio durante minha ausência.

Aos bolsistas Daniel, Patrícia e Ívens pela importante colaboração nas análises realizadas no LABOSAN.

Aos amigos do curso de pós-graduação: Eliézer, Neyliane, Soráia, Márcio Botto, Rannyêr, Mayara, Cleto, Carlos Henrique, Gustavo, Erika Rocha, Elisângela e Germana Paiva, pelos momentos alegres compartilhados durante o mestrado e doutorado.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica Erivelton, Xavier, Bete e Júnior e Shirley pela ajuda durante o curso de mestrado e doutorado.

À Vicunha Têxtil, na pessoa do Engenheiro Químico Macilon Siebra, por permitir a coleta do efluente e aos demais funcionários da empresa pela ajuda.

Aos meus primos e amigos: Aglaêrton, Rosinha, Glauciane, Idel, Iran Filho, Ricardo, Eunice, Webister, Val, Dirley e Diana, pelos momentos de descontração e de muitos risos, em especial, na terrinha do leite (Milhã).

Ao meu primo Aglaêrton pelas valiosas palavras de apoio, incentivo e acima de tudo pelo exemplo de pessoa e profissional.

À tia Lenice (*in memoriam*) pela força e incentivo.

À tia Estelina pelo carinho, apoio e por suas orações.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

"Se consegui enxergar mais longe é porque estava apoiado sobre ombros de gigantes"
Isaac Newton

RESUMO

O descarte de efluentes têxteis em águas superficiais representa um sério problema ambiental e de saúde pública devido, principalmente, à presença de corantes na sua composição, muitos dos quais são potencialmente tóxicos e carcinogênicos. A remoção de cor e a mineralização de seus subprodutos é uma das maiores dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias desse segmento. Nesta pesquisa, buscou-se avaliar o tratamento de efluentes têxteis em sistemas anaeróbios de um e dois estágios, estudar opções de pós-tratamento por processos biológicos aeróbios e de oxidação avançada, e utilizar testes de ecotoxicidade no estudo dos diversos efluentes produzidos. Foram realizados experimentos com sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios (R_2) tratando esgotos têxteis real e sintéticos. Nestes experimentos, foram avaliados o efeito da concentração do corante, concentração do doador de elétrons externo, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o efeito do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS) na eficiência de descoloração. Outros dois sistemas anaeróbios de um estágio (R_3 e R_4) foram operados em paralelo, alimentados com esgoto têxtil real com TDH de 12h a fim de avaliar o efeito do AQDS na descoloração de efluentes reais. Durante o pós-tratamento aeróbio, foi avaliada a aplicação de um reator de lodos ativados em batelada seqüencial com ciclo total de 24h, operando com os efluentes, sintético e real, previamente tratados no reator UASB. Avaliou-se, também, a aplicação do processo de oxidação avançada (POA) do tipo UV/H_2O_2 como opção de pós-tratamento dos efluentes têxteis tratados no reator UASB, tanto em relação à descoloração quanto na mineralização dos subprodutos gerados na redução dos corantes. A avaliação da toxicidade dos efluentes foi realizada pelos ensaios de toxicidade aguda utilizando a *Daphnia magna* como organismo teste. Os resultados dessa pesquisa revelaram que o sistema anaeróbio de dois estágios mostrou-se mais estável que o sistema de um estágio quando operado como o esgoto real e sintético com os corantes *Congo Red* (CR) *e Reactive Black 5* (RB5) e mais eficiente para o corante RR2 na ausência de AQDS. Entretanto, na presença do AQDS a eficiência de descoloração do *Reactive Red 2* (RR2) foi elevada para os dois sistemas, mascarando o efeito da separação de fase. Para o efluente têxtil real, não foi verificado efeito algum da aplicação do AQDS no R_3, mesmo em baixo TDH e limitada concentração de doador de elétrons. O pós-tratamento dos efluentes real e sintéticos no reator aeróbio foi capaz de reduzir a DQO abaixo de valor exigido pela portaria 154/02 da SEMACE. O processo de oxidação avançada com UV/ H_2O_2 mostrou-se eficaz na remoção de cor e DQO dos efluentes têxtil real e sintéticos. Os testes de toxicidade aguda ratificaram o potencial tóxico dos efluentes têxteis e os subprodutos de sua degradação assim como a capacidade de mineralização das aminas em sistemas seqüenciais anaeróbio/aeróbio.

Palavras-chave: tratamento anaeróbio; remoção de cor; pós-tratamento; lodos ativados; processo de oxidação avançada (POA); ecotoxicidade.

ABSTRACT

Disposal of textile effluents in surface waters represents a serious environmental and public health problem mainly due to the presence of dyes in their composition, many of which are potentially toxic and carcinogenic. The color removal and mineralization of byproducts is the major difficulty faced by the wastewater treatment plants of these industries. This thesis studied the treatment of textile effluents in one-stage and two-stage anaerobic systems, post-treatment options by using aerobic biological and advanced oxidation processes, and use the ecotoxicity tests for the various effluents produced. Experiments were performed in one-stage (R_1) and two-stage (R_2) anaerobic systems treating real and synthetic textile wastewaters. In these experiments, we evaluated the dye concentration effect, as well as external electron donor concentration, hydraulic retention time (HRT) and the redox mediator anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) effect on color removal efficiency. Two other one-stage anaerobic systems (R_3 and R_4) were operated in parallel at the HRT of 12 hours and fed with real textile wastewater to assess the AQDS effect on the decolourisation of real textile effluents. During the aerobic post-treatment, we evaluated the application of sequencing batch reactor (SBR) with 24 hours total cycle to treat synthetic and real textile wastewaters pre-treated in the UASB reactor. We also evaluated the application of UV/H_2O_2 advanced oxidation process (AOP) to treat real textile wastewaters pre-treated in the UASB reactor, both in terms of color removal and mineralization of byproducts generated upon dye reduction. The evaluation of the effluents toxicity was performed by acute toxicity tests using Daphnia magna as test organism. The results revealed that the two-stage anaerobic system was more stable than the one-stage system for both real and the synthetic dyes Congo Red (CR) and Reactive Black 5 (RB5), and more efficient for the dye RR2 in absence of AQDS. However, in the presence of AQDS, color removal efficiency of RR2 was higher for both systems, masking the effect of phase separation. For real textile wastewater, it was not observed any effect of the AQDS application on R3, even when a short HRT or low electron donor concentration was applied. The aerobic and AOP post-treatments were able to reduce the effluents COD to values lower than the limits defined at the Legislation nº 154 of SEMACE. The UV/H_2O_2 AOP-type was effective in removing color and COD from both real and synthetic textile effluents. The acute toxicity tests revealed the toxic potential of textile effluents and their by-products as well as the aromatic amines mineralization in anaerobic/aerobic systems.

Keywords: anaerobic treatment; color removal; post-treatment; activated sludge; advanced oxidation process (AOP); ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Distribuição das exportações mundiais por produto, 2007 (WTO, 2008). 27
Figura 3.2: Etapas mais comuns do processo têxtil e seus principais poluentes. 30
Figura 3.3: Fórmula estrutural dos corantes azo *Reactive Red 2* (RR2) e *Reactive Red 4* (RR4). 33
Figura 3.4: Fórmula estrutural dos corantes antraquinônicos *Reactive Blue 19* (RB19) e *Reactive Blue 5* (RB5). 33
Figura 3.5: Visão geral da degradação dos corantes azo e aminas aromáticas durante o tratamento anaeróbio-aeróbio. 54
Figura 3.6: *Daphnia magna* cultivada no Labosan-UFC, 2010. 59
Figura 4.1: Estrutura molecular do corante diazo *Congo Red* (CR). 62
Figura 4.2: Estrutura molecular do corante diazo *Reactive Black 5* (RB5). 62
Figura 4.3: Estrutura química do corante monoazo *Reactive Red 2* (RR2). 62
Figura 4.4: Estrutura química do mediador redox AQDS. 64
Figura 4.5: Esquema simplificado do reator anaeróbio de um estágio (R_1). 65
Figura 4.6: Esquema simplificado do sistema anaeróbio de dois estágios (R_2). 66
Figura 4.7: Sistema anaeróbio de um estágio (R_1). 66
Figura 4.8: Sistema anaeróbio de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$); $R_{2/A}$: Reator Acidogênico e $R_{2/M}$: Reator Metanogênico. 67
Figura 4.9: Lodo de inóculo utilizado nos sistemas anaeróbios de um e dois estágios. 67
Figura 4.10: Reatores anaeróbios do tipo UASB (R_3 e R4). 72
Figura 4.11: Detalhes do reator de lodos ativados em batelada utilizado na pesquisa. 74
Figura 4.12: Representação esquemática do reator de lodos ativados em batelada. 74
Figura 4.13: Representação esquemática do fotoreator utilizado nessa pesquisa. (A) Vista Superior e (B) Vista Frontal 76
Figura 4.14: Fotoreator utilizado nessa pesquisa. (A) Vista frontal, (B) Vista lateral 77
Figura 4.15: Teste preliminar de toxicidade aguda utilizando *Daphnia magna*. 79
Figura 4.16: Recipientes na câmara de germinação durante o ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna.* 80
Figura 5.1: Eficiência de remoção de cor no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de CR. 83

Figura 5.2: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) nas etapas II, III e IV.....84
Figura 5.3: Eficiência de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de etanol.....87
Figura 5.4: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) nas etapas V e VI. 87
Figura 5.5: Eficiência de remoção de cor do CR nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios (R_2) com TDH de 24 e 12h.....90
Figura 5.6: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) na etapa VII.....91
Figura 5.7: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{1.}$.....92
Figura 5.8: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/A.}$.....93
Figura 5.9: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/M.}$.....93
Figura 5.10: Valores médios de DQO afluente e efluente (eixo y esquerdo) e eficiência média de remoção (eixo y direito) do reator $R_{1.}$.....95
Figura 5.11: Valores médios de DQO afluente e efluente (eixo y esquerdo) e eficiência média de remoção (eixo y direito) do reator R_2. 95
Figura 5.12: Eficiência de remoção de cor do efluente têxtil real nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$). 99
Figura 5.13: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_1. 102
Figura 5.14: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/A}$.....103
Figura 5.15: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/M}$. 103
Figura 5.16: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RB5 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).....107
Figura 5.17: Boxplot das eficiências de remoção do RB5 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II e III. 108
Figura 5.18: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).....113
Figura 5.19: Boxplot das eficiências de remoção do RR2 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas I e II.....114

Figura 5.20: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II, III e IV.....116
Figura 5.21: Boxplot das eficiências de remoção do RR2 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas III e IV.....117
Figura 5.22: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor do efluente têxtil real durante as etapas II e III. 122
Figura 5.23: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor de efluente têxtil real durante as etapas III e IV.....126
Figura 5.24: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor de efluente têxtil real durante as etapas III até VII.....128
Figura 5.25: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_3. 130
Figura 5.26: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R4.....131
Figura 5.27: Eficiência de remoção de DQO no RBS durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil.....135
Figura 5.28: Variação do pH do afluente e efluente ao reator de lodos ativados batelada durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil. 136
Figura 5.29: Variação da DQO afluente e efluente ao reator de lodos ativados em batelada durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil. 137
Figura 5.30: Espectro de absorbância (visível) do esgoto bruto (efluente da indústria têxtil) e efluentes do reator UASB e do RBS. 138
Figura 5.31: Espectro de absorbância (UV + visível) do esgoto bruto (efluente da indústria têxtil) e efluentes do reator UASB e do RBS. 139
Figura 5.32: Esgoto têxtil bruto (A), efluente do reator UASB (B) e de lodos ativados (C). 140
Figura 5.33: Eficiência de remoção de DQO no RBS para o efluente têxtil sintético. 143
Figura 5.34: Variação da DQO afluente e efluente ao RBS.....143
Figura 5.35: Espectro de absorbância (UV+visível) do efluente bruto (efluente sintético contendo 420 mg/L de CR), do efluente após o reator UASB e do efluente após o RBS.....144
Figura 5.36: Esgoto têxtil sintético CR (A), efluente do reator UASB (B) e efluente do RBS (C).....146
Figura 5.37: Variação temporal da DQO afluente, DQO efluente e da eficiência de remoção de DQO no RBS durante a etapa de pós-tratamento do efluente sintético (RB5).....148

Figura 5.38: Espectro de absorbância (UV + visível) do esgoto bruto e efluentes do reator UASB e RBS. 150
Figura 5.39: Eficiência na remoção de cor do efluente sintético (RB5) no RBS durante a etapa de pós-tratamento. 151
Figura 5.40: Esgoto têxtil sintético RB5 (A), efluente do reator UASB (B) e efluente do sistema de lodos ativados (C). 152
Figura 5.41: Espectro de absorção na região do UV + visível para t = 30min do efluente têxtil real antes e após o tratamento com UV e UV/H_2O_2. 156
Figura 5.42: Efluente da Indústria têxtil após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV e UV/H_2O_2) em t = 30min. 156
Figura 5.43: Espectro de absorção na região do UV + visível para t = 2h do efluente têxtil sintético contendo o corante *Congo Red* (CR) antes e após o tratamento com UV e UV/H_2O_2. 158
Figura 5.44: Efluente têxtil sintético contendo o corante Congo Red (CR) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 2h 159
Figura 5.45: Espectro de absorção na região (UV + visível) do efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Black 5* (RB5) antes e após o tratamento com UV/H_2O_2 em t = 1h. 159
Figura 5.46: Efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Black 5* (RB5) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 1h. 159
Figura 5.47: Espectro de absorção na região (UV + visível) do efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Red 2* (RR2) antes e após o tratamento com UV/H_2O_2 em t = 1h. 160
Figura 5.48: Efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Red 2* (RR2) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 1h. 160

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características de efluentes gerados nas etapas do processo têxtil. 31
Tabela 3.2: Características de efluentes têxteis mistos. 31
Tabela 3.3: Regiões do espectro eletromagnético e relação entre comprimento de onda e cor. 34
Tabela 3.4: Sistemas de reatores anaeróbios tratando efluentes têxteis sintéticos e reais.....42
Tabela 4.1: Solução de macronutrientes.....63
Tabela 4.2: Solução de micronutrientes (elementos traço) 63
Tabela 4.3: Dimensões dos reatores. 64
Tabela 4.4: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo CR. 68
Tabela 4.5: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Reactive Black 5*. 69
Tabela 4.6: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Reactive Red* 2. 70
Tabela 4.7: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil real. 71
Tabela 4.8: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios R_3 e R_4. 73
Tabela 4.9: Efluentes estudados e as condições operacionais do reator UASB durante o período em que foi realizado o pós-tratamento aeróbio 75
Tabela 4.10: Seqüência operacional do reator de lodos ativado em batelada. 75
Tabela 4.11: Descrição dos efluentes e das condições operacionais nos experimentos utilizando o fotoreator. 78
Tabela 4.12: Descrição das Amostras em que foram realizados teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*. 79
Tabela 5.1: Desempenho dos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) durante a aclimatação. 82
Tabela 5.2: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$). 84
Tabela 5.3: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistemas de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de etanol. 88

Tabela 5.4: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$). 91

Tabela 5.5: Desempenho dos sistemas de um e dois estágios durante a aclimatação. 98

Tabela 5.6: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente têxtil real nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$). 100

Tabela 5.7: DQO afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO nos sistemas de um e dois estágios.....104

Tabela 5.8: Desempenho dos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) durante a fase de aclimatação. 106

Tabela 5.9: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RB5 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$). 107

Tabela 5.10: Valores médios dos parâmetros operacionais dos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios ($R_{2/A}$ e $R_{2/M}$) operados com efluente sintético contendo o corante RB5. 110

Tabela 5.11: Estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RB5. 111

Tabela 5.12: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas I e II. 114

Tabela 5.13: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II, III e IV.....116

Tabela 5.14: Valores médios dos parâmetros operacionais dos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios ($R_{2/A}$ e $R_{2/M}$) operados com efluente sintético contendo o corante RR2. 119

Tabela 5.15: Estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RR2. 120

Tabela 5.16: Desempenho dos sistemas de um estágio durante a aclimatação. 121

Tabela 5.17: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas II e III..122

Tabela 5.18: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas III e IV.125

Tabela 5.19: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas III até VII. 127

Tabela 5.20: Estatística descritiva dos valores de DQO afluente, efluente e eficiência de remoção nos reatores anaeróbios R_3 e R_4 tratando o efluente têxtil real. 132

Tabela 5.21: Valor de p obtido nos testes de hipótese de comparação de médias de eficiências de remoção de DQO nos reatores R_3 e R_4.....133
Tabela 5.22: Desempenho do reator UASB no tratamento do efluente da indústria têxtil. ..134
Tabela 5.23: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente da indústria têxtil no reator anaeróbio e aeróbio 140
Tabela 5.24: Desempenho médio do reator UASB operado com efluente têxtil sintético com TDH de 24h e adição de 1g/L de DQO. 141
Tabela 5.25: Estatística descritiva dos parâmetros operacionais do reator UASB durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5. 147
Tabela 5.26: Valores médios da DQO afluente, efluente e eficiência de remoção no reator anaeróbio e aeróbio durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5. 149
Tabela 5.27: Valores médios da absorbância e eficiência de remoção de cor do efluente sintético (RB5) no reator anaeróbio e aeróbio. 151
Tabela 5.28: Resultados dos ensaios de pós-tratamento do efluente têxtil real com UV e UV/H_2O_2. 154
Tabela 5.29: Resultados dos ensaios de pós-tratamento dos efluentes sintéticos (*Congo Red, Reative Black 5 e Reactive Red 2*) com UV/H_2O_2. 155
Tabela 5.30: Amostras com intervalo de diluições selecionadas no teste preliminar. 162
Tabela 5.31: Valores de CE_{50} dos testes ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e classificação das amostras segundo IBAMA (1987). 163

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB74	*Acid Blue 74*
AB25	*Acid Blue* 25
ADMI	American Dye Manufacturer Institute
AGV	Ácidos graxos voláteis
AO6	*Acid Orange 6*
AO7	*Acid Orange 7*
AO8	*Acid Orange 8*
AO10	*Acid Orange 10*
AQDS	Antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio
AT	Alcalinidade total
CA	Carvão ativado
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Carga orgânica volumétrica
CR	*Congo Red*
CV	Coeficiente de Variação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DP	Desvio padrão
DY12	*Direct Yellow* 12
DQO	Demanda química de oxigênio
EGSB	*Expanded granular sludge bed* (reator de leito granular expandido)
FAB	Filtro anaeróbio em batelada
FT	Fator de toxicidade
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
MO	*Methil Orange*
MO1	*Mordant Orange 1*
MR	Mediador redox
•OH	Radical hidroxila
OR	Osmose reversa

pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo de Oxidação Avançada
R_1	Reator anaeróbio de um estágio
R_2	Reator anaeróbio de dois estágios
$R_{2/A}$	Reator acidogênico
$R_{2/M}$	Reator metanogênico
RB5	*Reactive Black* 5
RB19	*Reactive Blue* 19
RBS	Reator em batelada seqüencial
RLF	Reator de leito fluidificado
RMF	Região Metropolitana de Fortaleza
RR2	*Reative Red* 2
RR4	*Reactive Red* 4
RV5	*Reactive Violet* 5
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	*Upflow anaerobic sludge blanket* (reator de manta de lodo)
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV	Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 23
2. OBJETIVOS 25
2.1. Objetivo geral 25
2.2. Objetivos específicos 25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
3.1. A indústria têxtil e o meio ambiente 26
3.2. Características dos efluentes têxteis 29
3.3. Classificação dos corantes 32
3.4. Métodos de medição de cor 34
3.5. Processos de remoção de cor de efluentes têxteis 35
3.5.1. Métodos não biológicos de descoloração de efluentes têxteis 35
3.5.2. Métodos biológicos de descoloração de efluentes têxteis 38
3.6. Tratamento de efluentes têxteis em reatores anaeróbios 41
3.6.1. Estrutura do corante 47
3.6.2. Concentração de corante 47
3.6.3. Tempo de detenção hidráulica (TDH) 47
3.6.4. Concentração de biomassa 48
3.6.5. Tipo de substrato (doador de elétrons) 48
3.6.6. Concentração do substrato (doador de elétrons) 49
3.6.7. Receptores alternativos de elétrons 49
3.6.8. Mediadores redox (MR) 50
3.6.9. Temperatura 51
3.6.10. Toxicidade do corante 52
3.7. Pós-tratamento de efluentes têxteis provenientes de reatores anaeróbios 53
3.7.1. Tratamento aeróbio como opção de pós-tratamento de efluentes têxteis 53
3.7.2. Processo de Oxidação Avançada como opção de pós-tratamento de efluentes têxteis 55
3.8. Ensaios de Toxicidade aguda com *Daphnia magna* 58
4. MATERIAL E MÉTODOS 61
4.1. Aplicação de reatores anaeróbios de um e dois estágios no tratamento de efluentes sintéticos contendo corantes azo 62

4.1.1. Composição do Efluente Sintético 62
4.1.2. Reatores 64
4.1.3. Lodo de inóculo 67
4.1.4. Procedimento experimental 68
4.1.4.1. Efluente Sintético contendo o corante Congo Red (CR) *68*
4.1.4.2. Efluente Sintético contendo o corante Reactive Black 5 (RB5) *69*
4.1.4.3. Efluente Sintético contendo o corante Reactive Red 2 (RR2) *69*
4.2. Aplicação de reatores anaeróbios de um e dois estágios no tratamento de efluentes da Indústria Têxtil 70
4.2.1. Efluente da Indústria Têxtil 70
4.2.2. Procedimento experimental – Efluente da Indústria Têxtil 71
4.3. Aplicação de mediador redox na descoloração de efluente da Indústria Têxtil em reatores anaeróbios 72
4.4. Aplicação do Reator Aeróbio de Lodos Ativados em Batelada no Pós-tratamento de Efluentes Sintéticos e da Indústria Têxtil tratados anaerobiamente 73
4.4.1. Descrição do Reator Aeróbio 73
4.4.2. Procedimento experimental 74
4.5. Aplicação do Fotoreator no Pós-tratamento dos Efluentes Sintéticos e da Indústria Têxtil 76
4.5.1. Fotoreator 76
4.5.2. Procedimento experimental 77
4.6. Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna* 78
4.6.1. Descrição dos ensaios de toxicidade 78
4.7. Análises 80
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 82
5.1. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Congo red* usando reatores UASB de um e dois estágios 82
5.1.1. Desempenho dos sistemas na fase de aclimatação 82
5.1.2. Efeito da concentração do corante na remoção de cor 82
5.1.3. Efeito da concentração do doador de elétrons na remoção de cor 86
5.1.4. Efeito do TDH na remoção de cor 90
5.1.5. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com CR 92

5.2. Remoção de cor de efluente têxtil real usando reatores UASB de um e dois estágios 98
5.2.1. Aclimatação 98
5.2.2. Remoção de cor do efluente têxtil real 99
5.2.3. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas 101
5.3. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Reactive Black 5* (RB5) usando reatores UASB de um e dois estágios 106
5.3.1. Desempenho dos sistemas na fase de aclimatação 106
5.3.2. Efeito da concentração do corante RB5 na remoção de cor 106
5.3.3. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com efluente sintético contendo o corante RB5 110
5.4. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Reactive Red 2* (RR2) usando reatores UASB de um e dois estágios 113
5.4.1. Efeito da concentração do corante RR2 na remoção de cor 113
5.4.2. Efeito do mediador redox (AQDS) na remoção de cor 115
5.4.2. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com efluente sintético contendo o corante RR2 118
5.5. Aplicação de reatores UASB na remoção de cor de efluente têxtil real suplementado com o mediador redox AQDS 121
5.5.1. Aclimatação 121
5.5.2. Remoção de cor de efluente têxtil real e efeito do mediador redox AQDS 121
5.5.3. Efeito do doador de elétrons extra na remoção de cor 125
5.5.4. Efeito do TDH na remoção de cor 127
5.5.5. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos reatores 129
5.6. Pós-tratamento aeróbio dos efluentes tratados no reator UASB 134
5.6.1. Pós-tratamento do efluente da indústria têxtil com reator de lodos ativados em batelada 134
5.6.1.1. Desempenho do reator anaeróbio (UASB) 134
5.6.1.2. Desempenho do reator aeróbio (RBS) 135
5.6.2. Pós-tratamento do efluente sintético contendo o corante CR (420 mg/L) com o reator de lodos ativados em batelada 141
5.6.2.1. Desempenho do reator anaeróbio 141
5.6.2.2. Desempenho do reator aeróbio e da seqüência anaeróbio/aeróbio 142

5.6.3. Pós-tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5 (200 mg/L) com o reator de lodos ativados em batelada 146
5.6.3.1. Desempenho do reator anaeróbio 146
5.6.3.2. Desempenho do reator aeróbio e da seqüência anaeróbio/aeróbio 147
5.7. Pós-tratamento de efluentes têxteis tratados no reator UASB utilizando o fotoreator (UV/H_2O_2) 153
5.8. Testes de toxicidade para os efluentes sintéticos e da Indústria têxtil 162
6. CONCLUSÕES 167
7. RECOMENDAÇÕES 169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 170

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006), tendo sido responsável por 1,7% das exportações mundiais em 2007, o que correspondeu ao montante de US$ 238,1 bilhões (WTO, 2008). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (VIANA, 2005).

Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b).

O descarte desses efluentes coloridos representa um sério problema ambiental e de saúde pública, pois, além de afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, muitos corantes e seus subprodutos são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (BANAT *et al*., 1996; WEISBURGER, 2002).

A remoção de cor desses compostos ainda é uma das maiores dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias têxteis, já que os corantes e pigmentos são fabricados para serem resistentes à biodegradação, podendo permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo. Por exemplo, segundo Hao, Kim e Chiang (2000), o tempo médio de degradação do corante hidrolisado *Reactive Blue* 19 é cerca de 46 anos a pH 7 e 25ºC.

Dentre os diferentes métodos de descoloração de efluentes contendo corantes, o tratamento biológico tem merecido bastante destaque por ser economicamente atraente.

Entretanto, a remoção de cor de corantes por bactérias aeróbias, como, por exemplo, no sistema de lodos ativados, é normalmente baixa (10 – 30%) (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006), a qual é associada principalmente à adsorção do corante no lodo (ALINSAFI *et al*., 2006). Por outro lado, sob condições anaeróbias, tais corantes são usualmente os únicos aceptores finais de elétrons, fazendo com que melhores eficiências de remoção sejam alcançadas (60-80%).

Contudo, a descoloração de corantes recalcitrantes, em reatores anaeróbios, é, em geral, um processo lento, sendo necessário o emprego de elevados tempos de detenção hidráulica (TDH). Logo, a aplicação de mediadores redox no tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes, como, por exemplo, vitaminas baseadas em flavinas e quinonas

presentes em húmus, pode aumentar as taxas de descoloração (CERVANTES *et al*., 2001; DOS SANTOS *et al*., 2004; VAN DER ZEE *et al*., 2001).

Durante o processo redutivo dos corantes azo, sob condições anaeróbias, são geradas as incolores (usualmente) aminas aromáticas, as quais são recalcitrantes sob condições anaeróbias. Assim, antes de qualquer emissão, pós-tratamentos devem ser incluídos para além da DQO residual do efluente têxtil removerem as carcinogênicas aminas aromáticas (DOS SANTOS, 2005a).

Muitos métodos podem ser utilizados como pós-tratamento de efluentes industriais têxteis (ANJANEYULU; CHARY; RAJ, 2005; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). A opção de pós-tratamento biológico mais estudada é o tratamento por bactérias aeróbias, que poderiam utilizar as aminas aromáticas como fonte de carbono e nitrogênio (ISIK; SPONZA, 2008; KHEHRA *et al*., 2006; O'NEILL *et al*., 2000a; SPONZA; ISIK, 2002, 2005; TAN, 2001). Entretanto, não há certeza de que todas as aminas aromáticas serão degradadas sob tais condições (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Devido a essas limitações, outras técnicas, como coagulação-floculação, adsorção e processos de oxidação avançados (POA), têm sido cada vez mais pesquisadas como opção de pós-tratamento de efluentes têxteis provenientes de sistemas anaeróbios (HARRELKAS *et al*., 2008). No entanto, embora pós-tratamentos alternativos como ozonização, processo foto-Fenton (GARCIA-MONTAÑO *et al*., 2008) e fotocatálise (HARRELKAS *et al*., 2008) mostrem boas perspectivas, seus custos ainda são consideravelmente altos (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998; LIBRA; SOSATH, 2003).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o tratamento de efluentes têxteis em sistemas anaeróbios de um e dois estágios, estudar opções de pós-tratamento por processos biológicos aeróbios e de oxidação avançada, e utilizar testes de ecotoxicidade no estudo dos diversos efluentes produzidos.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar estudo comparativo da descoloração dos corantes azo: *Congo Red* (CR), *Reactive Black 5* (RB5) e *Reactive Red 2* (RR2) em sistemas anaeróbios de um e dois estágios;
- Avaliar o efeito da concentração dos corantes CR, RB5 e RR2 na eficiência de descoloração nos sistemas anaeróbios de um e dois estágios;
- Realizar estudo comparativo da descoloração do efluente têxtil real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios;
- Avaliar o efeito do mediador redox AQDS na eficiência de descoloração do efluente sintético contendo o corante RR2 em sistemas anaeróbios de um e dois estágios;
- Avaliar o efeito do mediador redox AQDS na eficiência de descoloração do efluente têxtil real em sistemas anaeróbios de um estágio;
- Realizar o pós-tratamento do efluente têxtil real e dos efluentes sintéticos (CR e RB5) utilizando um reator aeróbio de lodos ativados em batelada e um reator de oxidação avançada (UV/H_2O_2);
- Avaliar a toxicidade aguda, com *Daphnia magna*, dos efluentes anaeróbios, aeróbios e do processo de oxidação avançada;
- Avaliar o desempenho dos sistemas anaeróbios de um e dois estágios quanto à remoção de DQO e a outros parâmetros operacionais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A indústria têxtil e o meio ambiente

A indústria têxtil é um dos segmentos industriais de grande importância na maioria dos países (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006). Tradicionalmente, o setor têxtil auxiliou o processo de industrialização de vários deles. Foi, por exemplo, o impulsionador da revolução industrial inglesa nos séculos XVIII e XIX (MOUTINHO; CAMPOS, 2000). Atualmente, esse setor tem um papel de destaque na economia dos países desenvolvidos e é considerado o carro-chefe em muitos países em desenvolvimento (VIANA, 2005).

Em 2000, a indústria têxtil européia era composta de aproximadamente 114 mil empresas, movimentando, em média, 198 milhões de euros por ano. A Itália, líder europeu em produção de tecidos, juntamente com a Alemanha, o Reino Unido, a França e a Espanha eram responsáveis por mais de 80% da produção da União Européia, que se tornou o líder mundial em exportações de tecidos e o terceiro maior exportador de vestuário (IPPC, 2003).

Nos países em desenvolvimento que se tornaram grandes exportadores de produtos têxteis e de vestuário, como a China e a Índia, o percentual das exportações desses produtos, em relação ao total das suas exportações, chega a 20 e 27%, respectivamente, enfatizando a importância do setor têxtil (VIANA, 2005).

Em 2007, o setor têxtil e o de vestuário contribuíram, respectivamente, com 1,7 e 2,5% nas exportações mundiais (Figura 3.1), correspondentes aos montantes de US$ 238,1 bilhões e US$ 345,3 bilhões (WTO, 2008).

Nesse mesmo ano, a União Européia foi o líder em exportações de produtos têxteis, sendo responsável por 33,9% (US$ 80,62 bilhões) das exportações mundiais. A China ficou em segundo lugar, com 23,5 % (US$ 55,97 bilhões), seguida pelos Estados Unidos, com 5,2% (US$ 12,39 bilhões). Quanto às importações, a União Européia liderou com 33,7% (US$ 84,21 bilhões), seguida pelos Estados Unidos, com 9,6% (US$ 24,09 bilhões), e, em terceiro lugar, pela China, que contribuiu com 5,4% (US$ 16,64 bilhões) (WTO, 2008).

Em relação ao setor de vestuário, no ano de 2007, os três maiores exportadores foram a China, a União Européia e a Turquia, que responderam, respectivamente, por 33,4% (US$ 115,2 bilhões), 29,9% (US$ 103,4 bilhões) e 4,1% ($14,0 bilhões) do total mundial. Os três maiores importadores foram a União Européia, contribuindo com 45,5% (US$ 162,8 bilhões) nas importações mundiais, seguido pelos Estados Unidos, com 23,7% (US$ 84,9 bilhões), e pelo Japão, com 6,7% (US$ 24,0 bilhões) (WTO, 2008).

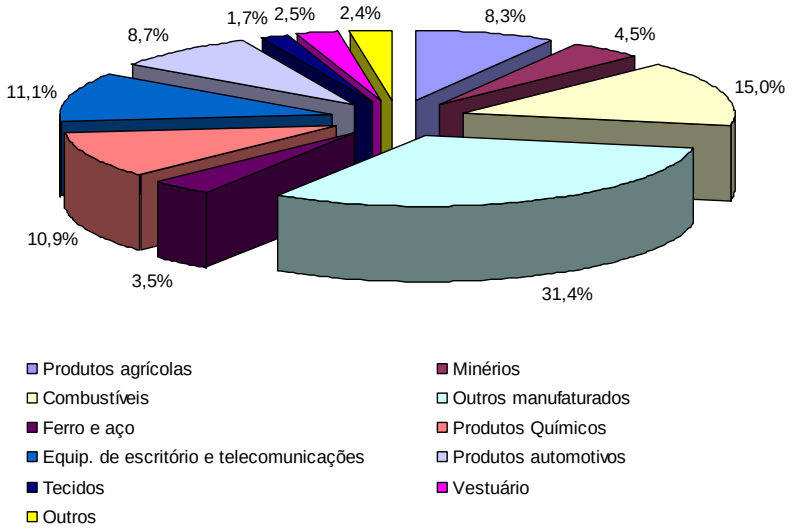


Figura 3.1: Distribuição das exportações mundiais por produto, 2007 (WTO, 2008).

Em 2000, estima-se que foram produzidos $5 \cdot 10^{10}$ kg de fibras no mundo, consumindo aproximadamente $8 \cdot 10^{8}$ kg de diversos corantes e pigmentos (BROADBENT, 2001). Dos diferentes tipos de fibras processados, o algodão representa a maior fração (45%), seguido pelo poliéster (14%), pela viscose (12%), pela lã (8%) e pelo acrílico (4%) (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006).

No Brasil, a indústria têxtil também tem grande relevância no desenvolvimento do país (VIANA, 2005). Historicamente, apesar da ênfase à indústria de base na década de 50 e da introdução da indústria automobilística na década de 60, essa indústria contribuiu de forma significativa para a industrialização brasileira desde períodos anteriores à década de 50 (MOUTINHO; CAMPOS, 2000).

Em 1997, o Brasil estava entre os dez maiores produtores mundiais de fios/filamentos, tecidos e malhas, especialmente de algodão. Nesse último segmento, de malhas com predominância de algodão, o Brasil era o terceiro maior produtor mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da Índia (GORINI, 2000).

Em 1999, passou a ocupar a sétima posição na produção de fios e tecidos planos e permaneceu na terceira posição na produção de tecidos de malha. Entretanto, no comércio internacional, o Brasil era apenas um dos vinte maiores comerciantes têxteis do mundo (MONTEIRO FILHA; SANTOS, 2002). Quanto à geração de empregos na indústria nacional, o setor têxtil e de confecção respondeu por 14% (GORINI, 2000).

Em 2002, a indústria têxtil brasileira obteve um faturamento total equivalente a 4,0% do PIB nacional e 10,6% do PIB industrial e empregou cerca de 1,7% da população

ativa, que correspondia a 11,2% do total de trabalhadores do setor industrial do país (VIANA, 2005).

Em 2004, ano de grande crescimento das exportações brasileiras, no setor têxtil e de confecções, o valor total das exportações chegou a US$ 2,08 bilhões, superando em 26% o desempenho alcançado em 2003 (VIANA, 2005).

Em 2007, o Brasil não fazia parte dos quinze maiores exportadores mundiais de produtos têxteis, mas ocupava o décimo terceiro lugar em importação, respondendo por 0,9% (US$ 2,28 bilhões) do total de importações mundiais. Em relação à economia nacional, as exportações, nesse setor, corresponderam a 0,9%, enquanto que as importações corresponderam a 1,9% (WTO, 2008).

A indústria têxtil brasileira e, particularmente, a nordestina são predominantemente produtoras de fios, tecidos e malhas de fibras naturais, especialmente o algodão. O Ceará é o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis, aumentando a importância desse setor, que tem tradição, especialmente, no segmento de fiação (VIANA, 2005).

Principal produtor têxtil do Nordeste, o Ceará tem seu setor basicamente formado por médias e grandes empresas, ocupando o segundo lugar no Brasil. A indústria têxtil responde por 16,5% do PIB estadual e gera 18 mil empregos, cerca de 30,0% dos empregos do setor nordestino. A indústria têxtil do Ceará está concentrada espacialmente na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), possuindo grandes empresas com ênfase na produção de fios de algodão e tecido *denim*, destacando-se a Vicunha, maior indústria têxtil da América Latina, que concentra quatro de suas unidades produtivas brasileiras na RMF (VIANA; ROCHA; NUNES, 2008).

Com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes. Processos têxteis, como branqueamento, tingimento, impressão e acabamento, que dão aos tecidos suas propriedades visuais, físicas e estéticas, liberam, por meio das águas residuárias, um enorme número de produtos químicos que tem um efeito negativo sobre o meio ambiente e a saúde pública (DOS SANTOS, 2005b; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b).

Produtos químicos como os alquis fenóis etoxilados (presentes em detergentes e agentes umectantes), reportados como causadores de distúrbios na reprodução de espécies aquáticas; os agentes seqüestrantes, como os ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA) e dietilenotriaminopentacético (DTPA), capazes de formar complexos com metais, afetando sua

biodisponibilidade; e, finalmente, os corantes e pigmentos, fabricados para serem resistentes à degradação por métodos comuns de tratamento, são exemplos de compostos perigosos em efluentes têxteis (DEPA, 1997).

Em particular, o descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (BANAT *et al*., 1996; WEISBURGER, 2002).

Em adição ao problema ambiental, a indústria têxtil consome grandes quantidades de água potável, sendo responsável por até 15% do consumo industrial (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b; TWARDOKUS; SOUZA; SOUZA, 2005). Em muitos países onde a água potável é escassa, esse grande consumo de água tem se tornado intolerável, e a reciclagem da água residuária tem sido recomendada, de forma a diminuir a demanda do recurso água (BALAN, 2002; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b).

3.2. Características dos efluentes têxteis

O processo têxtil envolve diferentes etapas, que geram os efluentes. A quantidade e a composição desses efluentes dependem de diversos fatores, como o tipo de tecido, o tipo de processo, e os produtos químicos utilizados (BISSCHOPS; SPANJERS, 2003; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). Resultantes das várias etapas, neles se encontram compostos como gomas, corantes, ácidos, álcalis, detergentes, agentes umectantes, assistentes de tingimento, agentes dispersantes e emulsificantes, lubrificantes e amaciantes (BALAN, 2002; BROADBENT, 2001). Muitos desses compostos, como mencionado previamente, são perigosos.

Conhecer a origem e a composição dos efluentes gerados nas diferentes etapas do processo industrial é necessário não somente para o projeto e para a eficiente operação da estação de tratamento, mas também para o estudo de impacto ambiental da indústria têxtil e o cumprimento dos padrões de lançamento. Logo, a caracterização adequada dos efluentes têxteis é importante (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006).

As etapas mais comuns do processo têxtil (Figura 3.2) são: engomagem, desengomagem, purga, branqueamento, mercerização, tingimento, estampagem e acabamento (BISSCHOPS; SPANJERS, 2003; DEPA, 1997; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; WALTERS; SANTILLO; JOHNSTON, 2005).

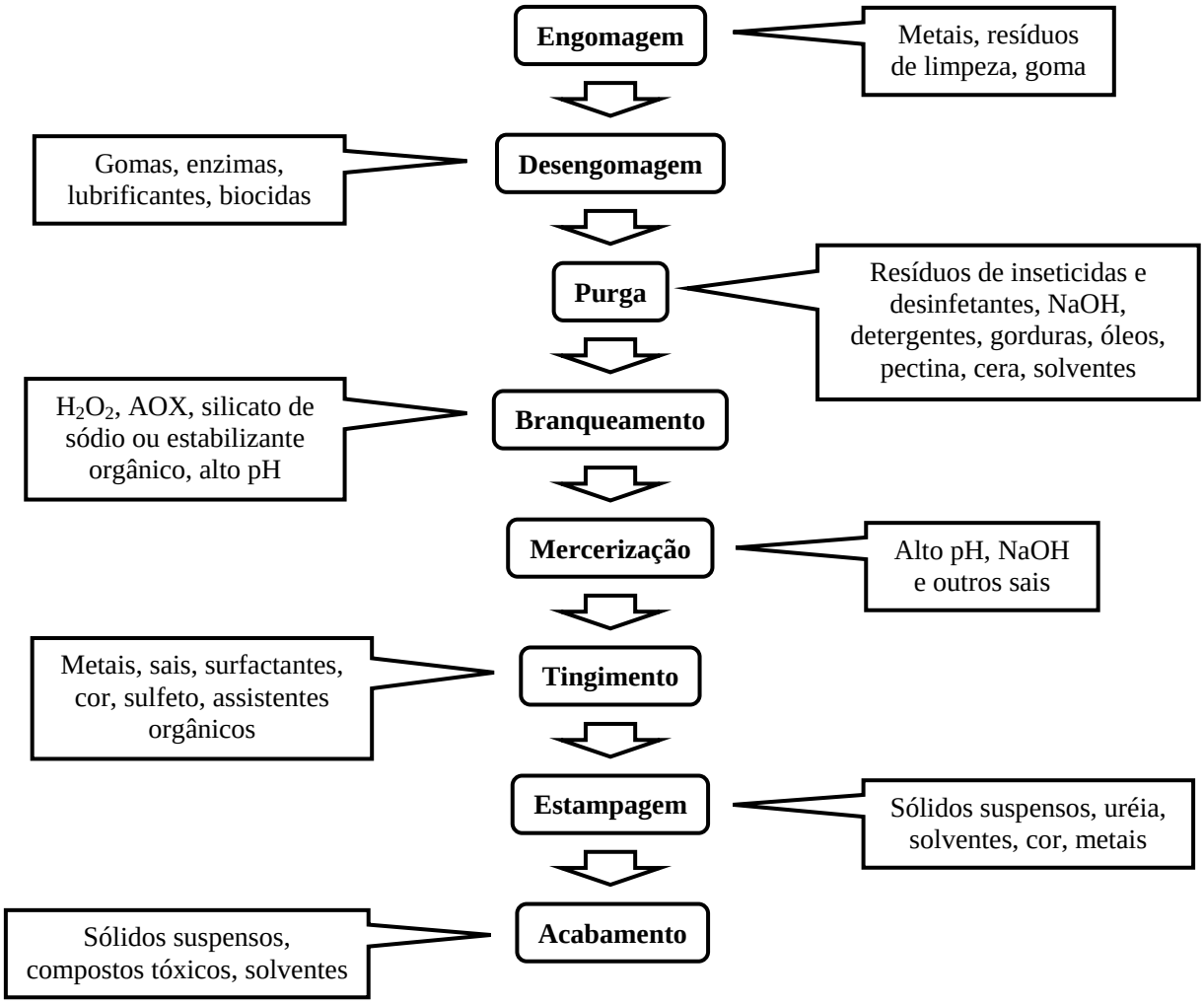


Figura 3.2: Etapas mais comuns do processo têxtil e seus principais poluentes.
Fonte: Adaptado de Dos Santos; Cervantes; Van Lier, (2007b).

A Tabela 3.1 apresenta alguns dos parâmetros mais importantes da caracterização de efluentes gerados em cada etapa do processo têxtil, sendo possível a observação de grandes flutuações nos seus valores.

Tabela 3.1: Características de efluentes gerados nas etapas do processo têxtil.

Etapa	DQO (g/L)	DBO (g/L)	ST (g/L)	pH	Cor (ADMI)	Consumo de água (L/kg)
D	1,0-20,0	0,2-5,2	7,6-42,9	6-9,2	64-1900	12,5-35
P	3,2-90,0	0,1-60,0	11,0-49,3	7,2-14	694-2000	4-77,5
B	0,3-13,5	0,08-1,7	0,9-14,4	4,9-13,5	153	3-124
M	1,6	0,05-0,1	0,6-1,9	5,5-9,5	-	232-308
T	0,6-8,0	0,01-2,0	0,2-14,1	3,5-14	1450-4750	8-300
E	0,6-49,2	0,1-1,8	0,2-0,3	5-10,8	1450	20 - 520

D, desengomagem; P, purga; B, branqueamento; M, mercerização; T, tingimento; E, estampagem; DQO, demanda química de oxigênio; DBO, demanda bioquímica de oxigênio; ST, sólidos totais; ADMI, American Dye Manufacturer Institute.
Fonte: adaptado de BISSCHOPS; SPANJERS, 2003; DOS SANTOS, BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b.

A Tabela 3.2 exibe faixas de valores de algumas características de efluentes têxteis mistos. Constata-se que esses despejos geralmente contêm altos níveis de DQO e cor, e elevado pH. Como a sua composição depende dos tipos de processos e tecidos utilizados na fábrica, a faixa de valores é bem ampla.

Tabela 3.2: Características de efluentes têxteis mistos.

Parâmetro	Faixa de valores
Vazão (m^3/dia)	20 – 35000
T (°C)	26,7 – 41,1
Cor (UC)	230 – 4637
Sólidos totais (mg/L)	3428
Sólidos suspensos (mg/L)	35 – 1200
Sólidos dissolvidos (mg/L)	250 – 4102
pH	9,25 – 14
DQO (mg/L)	100 – 6480
DBO (mg/L)	35 – 1595
Condutividade (μS/cm)	5,18 – 9,78

Fonte: adaptado de NOSHEEN; NAWAZ; REHMAN, 2000; OKE; OKUOFU; OTUN, 2006; SPONZA, 2002.

3.3. Classificação dos corantes

Segundo Dos Santos *et al* (2007b), os corantes podem ser classificados de acordo com suas aplicações e estruturas químicas. A molécula dos corantes pode conter um ou mais cromóforos, que são grupos funcionais responsáveis pela sua cor, assim como grupos substituintes retiradores ou doadores de elétrons que modificam ou intensificam essa característica, denominados auxocromos (CHRISTIE, 2001).

Os cromóforos mais importantes são o azo (–N=N–), a carbonila (–C=O), o meteno (–CH=), o nitro (=NO_2) e os grupos quinóides. Os auxocromos mais importantes são os grupos amina (–NH_3), carboxila (–COOH), sulfonato (–SO_3H) e hidroxila (–OH) (DOS SANTOS, 2005b; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b).

Hao *et al.* (2000) divide os corantes em várias classes, sendo os corantes ácidos definidos como corantes aniônicos solúveis em água com diferentes cromóforos ligados a grupos ácidos funcionais como nitro, carboxílico e sulfônico. Corantes diretos são sais altamente solúveis de corantes ácidos sulfonados. Corantes reativos também são altamente solúveis e aniônicos. Corantes dispersos são insolúveis e não iônicos.

Os corantes azo representam a maior fração dos corantes produzidos atualmente no mundo, representando cerca de 60 a 70% de todos os corantes produzidos (CARLIELL *et al.*, 1995). Eles não ocorrem livremente na natureza, sendo sintetizados em escala industrial através de uma seqüência de reações em dois estágios, chamadas diazotização (CHRISTIE, 2001). Os grupos azo são ligados principalmente a anéis de benzeno e naftaleno, e são descritos como corantes azo mono, di, tri etc., de acordo com o numero de ligações azo. As fórmulas estruturais de dois corantes azo são mostradas na Figura 3.3.

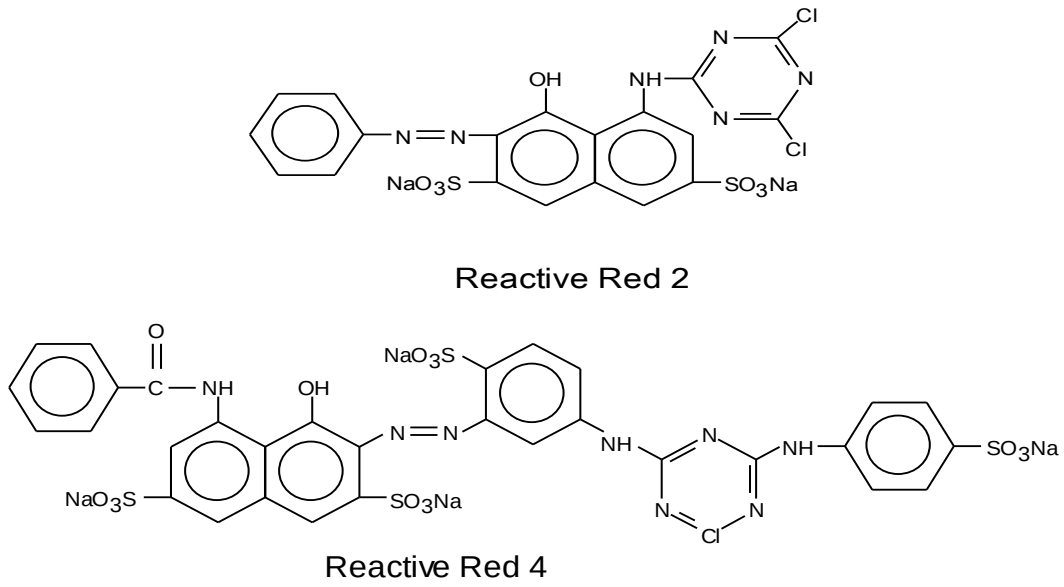


Figura 3.3: Fórmula estrutural dos corantes azo *Reactive Red 2* (RR2) e *Reactive Red 4* (RR4).

O segundo grupo de corantes mais usados são os que possuem o cromofóro antraquinônico, que é a base de muitos corantes dispersos (HAO *et al*, 2000). As cores formadas pelos corantes antraquinônicos são mais abrangentes, cobrindo quase todo o espectro visível (CHRISTIE, 2001). As fórmulas estruturais de dois corantes antraquinônicos são mostradas na Figura 3.4.

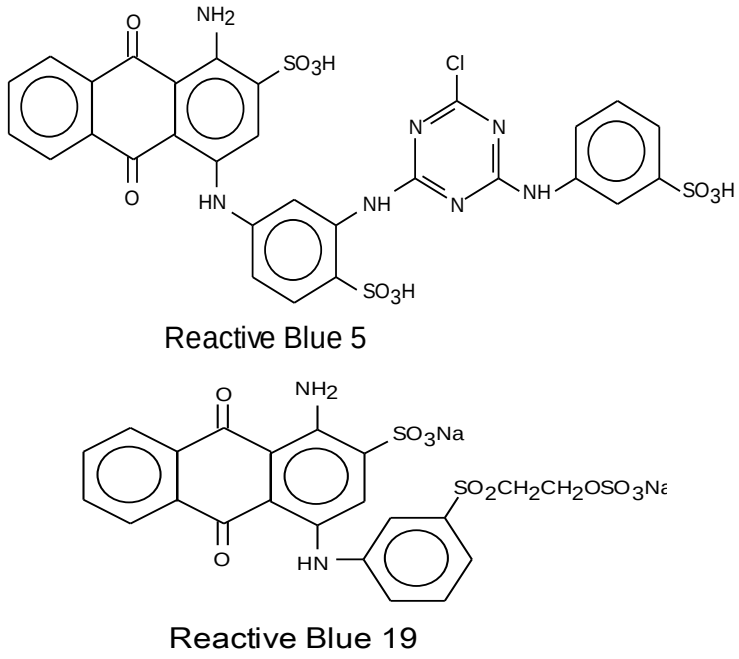


Figura 3.4: Fórmula estrutural dos corantes antraquinônicos *Reactive Blue 19* (RB19) e *Reactive Blue 5* (RB5).

3.4. Métodos de medição de cor

A luz visível se encontra em um estreito intervalo no espectro luminoso, no qual o olho humano só é capaz de detectar comprimentos de onda na faixa de 360 e 780 nm, conforme mostrado na Tabela 3.3 (CHRISTIE, 2001).

Tabela 3.3: Regiões do espectro eletromagnético e relação entre comprimento de onda e cor.

Região eletromagnética	Comprimento de onda	Percepção de cor
Luz visível	350 – 400	Não perceptível
	400 – 435	Violeta
	435 – 480	Azul
	480 – 490	Azul esverdeado
	490 – 500	Verde azulado
	500 – 560	Verde
	560 – 580	Verde amarelado
	580 – 595	Amarelo
	595 – 605	Laranja
	605 – 750	Vermelho
	750 – 780	Não perceptível

Fonte: Christie (2001).

A cor na água pode ser resultado de fenômenos naturais como decomposição da matéria orgânica presente (húmus), presença de ferro ou manganês, e também por ação antropogênica como resíduos industriais (tecelagem, tinturarias, produção de papel) e esgotos domésticos. Sua medição é utilizada freqüentemente como parâmetro de qualidade de água de abastecimento. É importante diferenciar cor aparente e cor verdadeira, neste caso a segunda é obtida após centrifugação a fim de remover a turbidez da amostra.

Os métodos mais comuns para medição de cor envolvem a comparação visual e a espectrofotometria. Na comparação visual a cor da amostra de água é comparada com a cor de uma solução padrão (normalmente solução de cloroplatinato de cobalto), ou apropriados discos de cor calibrados com a solução padrão. Esse método é muito usado em estações de tratamento de água, mas não é indicado para efluentes altamente coloridos (DOS SANTOS, 2005b).

O método espectrofotométrico é mais indicado para efluentes com alta concentração de cor, em que se determinam as características da cor como tonalidade, comprimento de onda dominante, luminescência (grau de brilho) e pureza (grau de saturação) (HAO, 2000).

3.5. Processos de remoção de cor de efluentes têxteis

A cor é uma característica facilmente reconhecida nos efluentes têxteis, devendo ser removida antes do descarte nos corpos receptores (BANAT *et al*., 1996). As etapas de tingimento e enxágüe são as que mais contribuem com a cor, já que podem conter grandes quantidades de corantes (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). Dependendo da classe do corante em uso, a porcentagem não fixada à fibra, durante o processo de tingimento, e descartada no efluente, pode variar de 5 a 50% (HARDIN, 2007).

Atualmente, existem diferentes métodos de descoloração de efluentes têxteis, que serão a seguir descritos.

3.5.1. Métodos não biológicos de descoloração de efluentes têxteis

A) Físico-químicos

Coagulação-floculação

É um dos métodos de tratamento de águas residuárias mais comuns e tem sido largamente utilizado no tratamento de efluentes têxteis para a remoção de cor (BROADBENT, 2001; HARDIN, 2007). Pode ser usado como pré-tratamento, pós-tratamento ou como sistema de tratamento principal (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A tecnologia é simples e consiste da adição de espécies inorgânicas, na maioria dos casos, ou orgânicas, em pH controlado, que formam flocos com os corantes, sendo posteriormente removidos por flotação, sedimentação, filtração ou outras técnicas físicas (HARDIN, 2007; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, capazes de remover matéria coloidal e vários corantes aniônicos (BROADBENT, 2001). Para aumentar a capacidade de sedimentação dos flocos, polieletrólitos podem também ser dosados durante a fase de floculação (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Polímeros catiônicos são capazes de se agregar, até mesmo, a corantes reativos (BROADBENT, 2001).

Embora a técnica possua vantagens como simplicidade, capacidade de remoção de cor relativamente rápida e redução significativa de DQO (SOUTHERN, 1995), algumas desvantagens podem ser apresentadas. O processo é caro, já que os produtos químicos,

adicionados continuamente, têm o único propósito de serem descartados, na forma de lodo. Isso aumenta a quantidade de resíduos sólidos gerados pela estação de tratamento, que devem receber tratamento e disposição adequados (GONÇALVES *et al*., 2008; HARDIN, 2007). Além disso, os corantes com alta solubilidade em água resistem ao processo, demandando maior quantidade de coagulantes para se obter remoção de cor razoável (HARDIN, 2007; ROBINSON *et al*., 2001).

Métodos de coagulação-floculação foram aplicados com sucesso na remoção de corantes de enxofre e dispersos, enquanto corantes ácidos, diretos, reativos e à cuba (*vat*) apresentaram capacidade de coagulação-floculação muito baixa (MARMAGNE; COSTE, 1996).

B) Químicos

Oxidação

A oxidação química envolve tipicamente o uso de um agente oxidante como ozônio (O_3), hipoclorito de sódio (NaOCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato (MnO_4) e, até mesmo, ácidos, que decomporão os corantes em moléculas menores, geralmente incolores. Entretanto, caso a oxidação seja apenas parcial, não havendo a completa mineralização dos corantes, os subprodutos gerados podem ser tóxicos (HARDIN, 2007).

O peróxido de hidrogênio é um dos principais agentes oxidantes e não é agressivo ao meio ambiente, já que os produtos da sua redução são á água (H_2O) e o oxigênio (O_2) (GEMEAY *et al*., 2003; ROBINSON *et al*., 2001). Embora possua baixo custo e seja capaz de remover a cor e reduzir a DQO dos efluentes têxteis, um longo tempo de reação é necessário para garantir sua eficiência, logo esse agente necessita ser ativado de alguma forma, como, por exemplo, por irradiação com luz ultravioleta (UV) (HARDIN, 2007; ROBINSON *et al*., 2001).

O hipoclorito de sódio também é um poderoso oxidante que tem sido usado na descoloração dos resíduos de indústrias têxteis, curtumes e tinturarias. Como pré-tratamento, ele pode aumentar a biodegradabilidade dos compostos biologicamente resistentes (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Entretanto, o seu uso deve ser evitado pelo fato de produzir compostos organoclorados potencialmente perigosos (HARDIN, 2007). Além disso, esse método não é adequado para corantes dispersos (ROBINSON *et al*., 2001).

O ozônio é o oxidante mais largamente utilizado por ser capaz de reagir com muitos corantes, garantindo, geralmente, boas eficiências de remoção de cor (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002). Na descoloração de corantes antraquinônicos, por exemplo, o processo pode alcançar eficiências superiores a 85% (LIU; LUO; WEI, 2007). Entretanto, em alguns casos, para se obter eficiência de remoção de cor mais alta e mineralizar os compostos intermediários tóxicos, períodos de ozonização mais longos e doses elevadas de ozônio podem ser necessários (ISIK; SPONZA, 2004). Além disso, os corantes dispersos e os insolúveis em água representam um inconveniente para o processo, assim como o alto custo do ozônio (HAO; KIM; CHIANG, 2000).

C) Físicos

Filtração

O uso de métodos de filtração por membranas, como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), tem aumentado no tratamento avançado de efluentes industriais, possibilitando o reúso da água e a recuperação de produtos químicos (AL-REKABI; QIANG; QIANG, 2007; DOS SANTOS, 2005b). A ultrafiltração, por exemplo, tem se mostrado adequada na recuperação de hidróxido de sódio, na etapa de mercerização, e do corante índigo, no tingimento, possibilitando o seu reúso e, logo, diminuindo o consumo desses produtos (SÓJKA-LEDAKOWICZ *et al*., 1998).

Embora tenha desvantagens, como altos custos de investimento e operação, colmatação (*fouling*) potencial da membrana e produção de um rejeito altamente concentrado que precisa de tratamento e destino adequados (SOUTHERN, 1995; ROBINSON *et al*., 2001), a tecnologia de membranas é altamente eficiente no tratamento de efluentes têxteis, principalmente quando se visa ao reúso de água.

Por exemplo, eficiências de remoção de cor próximas a 100% foram obtidas para soluções de corantes ácidos, dispersos, reativos e diretos ao se utilizar um sistema de nanofiltração precedida de duas unidades de microfiltração (HASSANI *et al*., 2008). Adicionalmente, o reúso de água de efluentes de tingimento é possível pelo uso de osmose reversa, apesar da necessidade de um pré-tratamento de coagulação e microfiltração para evitar a colmatação da membrana (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Adsorção

O processo de adsorção é um dos métodos mais efetivos na remoção de corantes de soluções aquosas (ÖZACAR; SENGIL, 2005). Um adsorvente adequado deve possuir altas afinidade e capacidade de adsorção em relação aos compostos a serem removidos, além de sua regeneração ser possível (KARCHER; KORNMÜLLER; JEKEL, 2001).

Entretanto, um adsorvente específico é somente aplicável a uma classe particular de corante. Logo, usar somente um tipo de adsorvente é difícil no tratamento de resíduos coloridos de composição complicada. Além disso, a disposição dos adsorventes utilizados apresenta um problema adicional. Um pré-tratamento ácido/base pode aperfeiçoar a remoção de cor, mas se torna proibitivo por causa das grandes vazões de efluente (HAO; KIM; CHIANG, 2000).

O carvão ativado (CA), granular ou em pó, conhecido por sua excelente capacidade de adsorver vários contaminantes aquosos e gasosos, tem sido o adsorvente mais utilizado na remoção de cor (HAO; KIM; CHIANG, 2000; FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005). Entretanto, devido aos seus altos custos, à grande quantidade de efluentes produzidos pela indústria têxtil e à inexistência de unidades de regeneração em alguns lugares (FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005), pesquisas têm sido direcionadas para a utilização de adsorventes alternativos de baixo custo, como, por exemplo, materiais naturais que contêm quitina (FIGUEIREDO; BOAVENTURA; LOUREIRO, 2000) e serragem de pinheiro (ÖZACAR; SENGIL, 2005), que mostrou considerável potencial na remoção de corantes com complexos metálicos.

3.5.2. Métodos biológicos de descoloração de efluentes têxteis

A) Aeróbios

Compostos aromáticos são susceptíveis à degradação biológica sob condições aeróbias e anaeróbias (FIELD *et al*., 1995). Embora os corantes sejam, em sua maioria, compostos aromáticos, como os do tipo azo, eles são resistentes à degradação por bactérias aeróbias, principalmente quando contêm substituintes nitrosos e sulfônicos em sua estrutura (CLAUS; FABER; KÖNIG, 2002). Entretanto, a literatura reporta que algumas bactérias aeróbias são capazes de reduzir compostos do tipo azo, por meio de enzimas específicas chamadas de azo-redutases, produzindo aminas aromáticas (STOLZ, 2001).

Dentre os processos de tratamento aeróbio, o sistema de lodos ativados é um dos mais empregados na indústria têxtil, pois apresenta boa estabilidade e alta eficiência de remoção de carga orgânica (BALAN, 2002; TUNUSSI; ALEM SOBRINHO, 2003). Entretanto, como grande parte dos corantes é recalcitrante à degradação aeróbia, esse sistema apresenta baixa eficiência de remoção de cor (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006; GONÇALVES *et al*., 2008), cujo principal mecanismo é a adsorção dos corantes no lodo (ALINSAFI *et al*., 2006).

Quanto mais grupos sulfônicos na sua estrutura, mais solúveis e, logo, menos passíveis ao tratamento por lodos ativados são os corantes. Enquanto os corantes básicos e diretos respondem bem a esse tipo de tratamento, os corantes reativos e alguns corantes ácidos são muito pouco removidos. Corantes insolúveis, como os dispersos e os vat, podem ser removidos, em grande parte, pelo decantador primário (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007).

Por fim, o lodo excedente descartado deve receber destino adequado, como incineração ou disposição em aterro sanitário. Sua utilização na agricultura como fertilizante, proibida por lei em muitos países, deve ser evitada devido à presença de metais pesados nos corantes (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007).

B) Anaeróbios

Sob condições anaeróbias, a descoloração efetiva dos corantes pode ser alcançada (VAN DER ZEE; LETTINGA; FIELD, 2001). Tal processo é também conhecido como redução de corante, sendo reportada, na literatura, principalmente, a bioquímica da redução dos corantes azo (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). A quebra da ligação azo (–N=N–) envolve a transferência de dois pares de elétrons (equivalentes redutores) em dois estágios. Em cada estágio, um par de elétrons é transferido para o corante azo, que atua como receptor final de elétrons, dando origem às aminas aromáticas (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b):

$$R_1–N=N–R_2 + 2e^- \rightarrow R_1–HN–NH–R_2 \text{ (Hidrazo intermediário)}$$
$$R_1–HN–NH–R_2 + 2e^- \rightarrow R_1–NH_2 + R_2–NH_2 \text{ (Aminas aromáticas)}$$

A redução de corantes sob condições anaeróbias é uma combinação de mecanismos biológicos e químicos. A contribuição biológica pode ser atribuída a azo-

redutases – enzimas especializadas produzidas por bactérias capazes de crescer usando os corantes como única fonte de carbono e energia – ou a enzimas sem especificidade que catalisam a redução de vários contaminantes, incluindo os corantes azo. Como ainda não foi encontrada nenhuma evidência de azo-redutases anaeróbias, uma reação co-metabólica é, provavelmente, o principal mecanismo de redução do corante (STOLZ, 2001). Ou seja, os microrganismos responsáveis crescem utilizando outros substratos, e, nesse processo, há a remoção da cor e produção das aminas aromáticas, no caso dos corantes do tipo azo (REINEKE, 2001).

A contribuição química na redução de corantes azo e subseqüente descoloração sob condições anaeróbias pode ser atribuída a redutores biogênicos como sulfeto, cisteína, ascorbato e Fe^{+2} (STOLZ, 2001; VAN DER ZEE *et al*., 2003).

Como a degradação de corantes é atribuída a caminhos metabólicos secundários, condições de crescimento microbiano apropriadas devem ser garantidas pela adição de quantidades suficientes de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007) e de fonte de carbono (doador de elétrons), que tem papel muito importante no processo de descoloração redutiva. Enquanto acetato e outros ácidos graxos voláteis são usualmente pobres doadores de elétrons, etanol, glicose, H_2/CO_2 e formiato são doadores mais efetivos na redução de corantes azo (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS *et al*., 2003).

Embora a descoloração possa ser alcançada com diferentes microrganismos, ainda não foi encontrada nenhuma espécie capaz de remover a cor de uma grande variedade de corantes. Logo, o uso de populações mistas, como o lodo granular anaeróbio, parece ser uma alternativa mais viável no tratamento de efluentes têxteis, os quais são compostos de vários tipos de corantes (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). Além de apresentar relativas robustez e versatilidade contra compostos xenobióticos, essas populações são mais resistentes a mudanças ambientais súbitas (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007).

A aplicação de mediadores redox (melhor descrito no item 3.4.8), como, por exemplo, vitaminas baseadas em flavinas e quinonas presentes em húmus, no tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes, pode aumentar as taxas de descoloração, já que acelera o processo de transferência de elétrons do doador primário (substrato) ao receptor final (corante) (CERVANTES *et al*., 2001; DOS SANTOS *et al*., 2004; VAN DER ZEE *et al*., 2001). Essa transferência e, logo, a eficiência de remoção de cor também podem ser aumentadas aplicando-se tratamento a alta temperatura (55°C) (DOS SANTOS *et al*., 2005b).

Como geralmente os efluentes têxteis são descartados a altas temperaturas, reatores termofílicos bastante compactos podem ser utilizados como unidade de pré-tratamento desses despejos (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006).

3.6. Tratamento de efluentes têxteis em reatores anaeróbios

O tratamento anaeróbio de efluentes têxteis tem o principal objetivo de remover os altos níveis de cor desses despejos. Vários estudos têm investigado o processo de remoção de cor utilizando efluentes sintéticos ou reais por meio de reatores anaeróbios em escala de laboratório (Tabela 3.4). A maioria dos experimentos estuda a descoloração dos corantes azo, já que são os corantes mais consumidos mundialmente.

As eficiências de descoloração obtidas pelos sistemas anaeróbios dos estudos listados na Tabela 3.4 foram, em sua maioria, superiores a 70% e, em vários casos, bem próximas a 100%. Eficiências muito baixas geralmente refletem condições operacionais inadequadas como, por exemplo, baixos tempos de detenção hidráulica, baixas concentrações de substrato doador de elétrons e níveis tóxicos de corantes ou outros compostos químicos.

A seguir, serão apresentados alguns fatores que podem ser importantes para o processo anaeróbio de remoção de cor.

Tabela 3.4: Sistemas de reatores anaeróbios tratando efluentes têxteis sintéticos e reais

Reator			Efluente					Remoção de cor (%)	Referência
Tipo[a]	**TDH[b] (h)**	**T[c] (°C)**	**Corante[d]**	**C (mg/L)**	**Substrato[e]**	**MR[f]**	**C (μM)**		
RLF	1-24	25	AO7	5	EC, peptona, EL e	-	-	60-91	Seshadri, Bishop e Agha (1994)
			AO8	5-15	ração de truta			80-98	
			AO10	5-15				17-82	
			AR14	5				15-86	
RLF	24-50	35	Efluente têxtil de algodão					0-37	Sen e Demirer (2003)
	24		Efluente têxtil de algodão + glicose					40-62	
	50		Efluente têxtil de algodão + esgoto doméstico sintético					0-12	
RLF	6-24	37	Mistura de corantes azo reativos (20 mg/L cada) + acetato					66-95	Georgiou e Aivasidis (2006)
	6		Efluente de processamento de algodão e algodão-poliéster + acetato					68-85	
UASB	8-20	25-30	AY17	40	Glicose	-	-	20	An *et al*. (1996)
			BB3	40				72	
			BR2	40				78	
	6-10		Efluente têxtil + esgoto doméstico sintético					70-80	
UASB	~8	30	MO1	2,8-75	-	-	-	10-60[g]	Donlon *et al*. (1997)
				2,8-75	AGV			55-98	
				2,8-100	Glicose			56-100	
UASB	24-48	35	RR141	1500	Amido e acetato	-	-	~78%	O'Neill *et al*. (1999a)
(RA)	(12)	29-32	Efluente de tingimento preto + tapioca					(41-47)	Chinwetkitvanich, Tuntoolvest e Panswad
			Efluente de tingimento vermelho + tapioca					(5-14)	(2000)
			Efluente de tingimento azul + tapioca					(6-22)	
			Efluente sintético azul (mistura de 3 corantes) + tapioca					(0-39)	
UASB	12							67-71	

								39-58	
								48-56	
								36-63	
UASB	24	35	RR141	150-750	Amido e acetato	-	-	38-59	O'Neill *et al*. (2000a)
UASB	24	35	RR141	450	Amido e acetato	-	-	64	O'Neill *et al*. (2000b)
UASB	18	35	RY175	320	Amido	-	-	96	Willets *et al*. (2000)
			RB235	320				92	
			RR235	64-635				57-92	
			RR141	320				77	
			RY168	320				43	
		55						100	
								100	
								99-100	
								90	
								63	
UASB	2-6	30	AO7	200	AGV	AQDS	0-30	70-99	Cervantes *et al*. (2001)
UASB	6	n.m.	RR2	200	AGV	AQDS	0-155	5-98	Van der Zee *et al*. (2001)
UASB	3-30	n.m.	RBk5	100	Glicose	-	-	82-98	Sponza e Isik (2002)
UASB	9,4	27-35	Efluente de tinturaria têxtil (700-2000 mg Pt/L)					78-92	Tunussi e Alem Sobrinho (2003)
UASB	5-5,5	n.m.	RR2	100	AGV	-	-	32-36	Van der Zee *et al*. (2003)
UASB	20	37	Mistura de corantes azo (250 mg/L) + CMC, amido, acetato e glicose					100	Isik (2004)
UASB	86,4	n.m.	DBk38	3200	Glicose	-	-	81	Isik e Sponza (2004a)
UASB	8-24	37	AO7	60-300	Acetato	-	-	56-92	Brás *et al*. (2005)
			DR254	60-300				82-92	
UASB	16-22	37	DR28	100	Glicose	-	-	~100	Isik e Sponza (2005a)
UASB	6-100	37	Mistura de corantes azo (250 mg/L) + CMC, amido, acetato e glicose					90-95	Isik e Sponza (2005b)

UASB	9,6-79,2	37	AO7	100-200	Glicose	-	-	78-98	Méndez-Paz, Omil e Lema (2005)
UASB	24-48	16-30	AO7	60-300	Bacto-peptona e sucrose	-	-	58-97	Ong *et al*. (2005a)
UASB	15-16,5	37	DBk38	100-3200	Glicose	-	-	80-100	Sponza e Isik (2005a)
UASB	17	n.m.	Efluente de processamento de lã + glicose + corantes azo (200 mg/L)					81-96	Isik e Sponza (2006)
UASB	24	35	Mistura de corantes ácidos (10-300 mg/L) + glicose					73-94	Somasiri *et al*. (2006)
UASB	8	28	DR28		Etanol	-	-	95-99	Costa *et al*. (2008)
						AQDS	50	98-99	
UASB	8	n.m.	DR28	400-800	Etanol	-	-	94-97	Monteiro *et al*. (2008)
						AQDS	50	98-99	
UASB	6-100	n.m.	Mistura de corantes azo (250 mg/L) + CMC, amido, acetato e glicose					90-94	Isik e Sponza (2008)
UASB	24	35	Efluente têxtil + esgoto sintético + glicose					90-95	Somasiri *et al*. (2008)
FA	26-90	37	Efluente de tingimento + efluente de desengomagem (amido e PVA)					89-95	Minke e Rott (1999)
FA	36	n.m	AO10	5-100	Glicose	-	-	90-100	Rajaguru *et al*. (2000)
			ABk1	10-100				100	
			DR28	25-200				95-100	
			DR2	25-200				80-100	
(RA)	(24)	37	Mistura de corantes básicos (250-1200 mg/L) + soro do leite em pó					(~40)	Talarposhti, Donnelly e Anderson (2001)
FA	48-96							73-98	
FA	12-72	n.m.	Efluente têxtil + glicose					20-95	Kapdan e Alparslan (2005)
FA	12	20-45	AR88	100	Glicose e extrato de levedura	-	-	98	Khehra *et al*. (2006)
FA	9-23	30	Efluente têxtil + glicose e EL					55-94	Sandhya e Swaminathan (2006)
FA	3,6-10	30	RmR	50	Glicose, EL	-	-	72-82	Sandhya, Swaminathan e Kaul (2005)

			RmB	50				86-94	
			GdY	50				83-85	
DTI	34-84	35	RR141	1500	Amido e acetato	-	-	Máx. 62%	O'Neill *et al*. (1999a)
RBS	13	22-27	RV5	60-100	Amido	-	-	30-90	Lourenço, Novais e Pinheiro (2000)
RBS	18	30	RBk5	20-100	Glicose e acetato	-	-	57-62	Luangdilok e Panswad (2000)
			RB19	20-100				32-57	
			RB5	20-100				37-68	
			RB198	20-100				8-44	
RBS	9-13	n.m.	RV5	60-100	Amido	-	-	20-90	Lourenço, Novais e Pinheiro (2001)
	11		RBk5	30				65	
RBS	18,5	37	RBk5	533	Amido, CMC e PVA	-	-	86-96	Shaw, Carliell e Wheatley (2002)
RBS	12	28	RmR RR	50-500	Glicose	-	-	57-95	Kapdan e Ozturk (2005)
RBS	21,5	25	AO7	50-100	Bacto-peptona e sucrose	-	-	33-80	Ong *et al*. (2005b)
RBS	21,5	n.m.	AO7	100	Bacto-peptona e sucrose	-	-	80-96	Ong *et al*. (2005c)
RBS	2-19	28	RmR RR	60	Glicose	-	-	40-95	Kapdan e Oztekin (2006)
RBS	6-24	25	RV5	100	Glicose			72-89	Çinar *et al*. (2008)
EGSB	10	55	RR2	100-1350	Glicose, AGV	-	-	46-93	Dos Santos *et al*. (2003)
						AQDS	6-24	54-98	
EGSB	10	30	RR2	600	Glicose, AGV	-	-	56	Dos Santos (2005a)
						AQDS	25	88	
		55						95	
								95	
EGSB	2,5-10	30	RR2	600	Glicose, AGV	-	-	13-56	Dos Santos *et al*. (2005)
						AQDS	25	47-88	

		55						69-95	
								79-95	
EGSB	10	n.m.	RR2	18-74	Etanol	-	-	66-84	Braúna (2007)
						AQDS	12,5-25	74-83	
EGSB	10	30	RR2	600	Glicose, AGV	-	-	56	Dos Santos, Cervantes e van Lier (2007a)
						AQDS	25	88	
		55						95	
								95	
FAB	21,5	30-35	AO6	50-300	Glicose	-	-	94-95	Singh *et al*. (2007)
			AO7	100-300				96-98	

[a]Tipo de reator: RLF, reator de leito fluidificado; UASB, *upflow anaerobic sludge blanket* (reator de manta de lodo); (RA), reator de pré-acidificação; FA, filtro anaeróbio; DTI, digestor tubular inclinado; RBS, reator em batelada seqüencial; EGSB, *expanded granular sludge bed* (reator de leito granular expandido); FAB, filtro anaeróbio em batelada.

[b]Tempo de detenção hidráulica: para os RSB, o TDH corresponde à duração da fase de reação anaeróbia.

[c]Temperatura: n.m., não mencionada, entretanto são consideradas condições mesofílicas.

[d]Corante: A: *acid*; B, *basic*; D, *direct*; Gd, *golden*; M, *mordant*; R, *reactive*; Rm, *remazol*; B, *blue*; Bk, *black*; O, *orange*; R, *red*; V, *violet*; Y, *yellow*.

[e]Substrato: EC, extrato de carne; EL, extrato de levedura; AGV, ácidos graxos voláteis (acetato, propionato e butirato); PVA, álcool polivinílico; CMC, carboximetil celulose.

[f]Mediador redox: AQDS, antraquinona-2,6-dissulfonato.

[g]Falha do reator após 50 dias.

3.6.1. Estrutura do corante

O processo de descoloração é bastante afetado pela estrutura dos corantes que compõem os efluentes têxteis. Sob mesmas condições operacionais, diferentes eficiências de remoção de cor são obtidas quando diferentes corantes são testados. Normalmente, maiores eficiências são alcançadas no tratamento de corantes azo, enquanto outros, como os antraquinônicos e os ftalocianinos, por serem mais recalcitrantes, têm eficiências menores (BRÁS *et al*., 2005; LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2001; RAJAGURU *et al*., 2000; SANDHYA, SWAMINATHAN; KAUL, 2005; SINGH *et al*., 2007; WILLETS *et al*., 2000).

3.6.2. Concentração de corante

Outro fator importante no processo de remoção de cor é a concentração de corante. Essas concentrações, nos efluentes têxteis reais, variam normalmente de 10 a 250 mg/L (O'NEILL *et al*., 1999b). Em alguns experimentos apresentados na Tabela 3.4, as concentrações aplicadas excedem bastante essa faixa de valores. Segundo Van der Zee e Villaverde (2005), altas concentrações de corante podem afetar negativamente a eficiência de descoloração, tanto por exceder a capacidade de redução biológica do reator quanto por causar toxicidade à biomassa microbiana aeróbia ou anaeróbia.

Experimentos que estudaram a influência da variação da concentração de corante no processo de remoção de cor mostram que eficiências mais altas são obtidas quando concentrações mais baixas são aplicadas (BRÁS *et al*., 2005; BRAÚNA, 2007; COSTA *et al*., 2008; DOS SANTOS *et al*., 2003; KAPDAN; OZTURK, 2005; MÉNDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; O'NEILL *et al*., 2000a; ONG *et al*., 2005a; RAJAGURU *et al*., 2000; SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994; SPONZA; ISIK, 2005; WILLETS *et al*., 2000).

3.6.3. Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Vários estudos mostram que, geralmente, a eficiência de remoção de cor é diretamente proporcional ao tempo de detenção hidráulica (BRÁS *et al*., 2005; DOS SANTOS *et al*., 2005b; KAPDAN; OZTEKIN, 2006; MÉNDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; ONG *et al*., 2005a; SANDHYA; SWAMINATHAN, 2006; SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994; SPONZA; ISIK, 2002; TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001). Tal fato

indica que o processo de transferência de elétrons, responsável pela redução e conseqüente descoloração do corante, é relativamente lento para alguns tipos de corantes.

3.6.4. Concentração de biomassa

A concentração de biomassa também tem papel relevante na descoloração de corantes. Por exemplo, em um reator em batelada seqüencial (RBS) tratando efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Violet* 5 (RV5), ao se reduzir sua concentração de biomassa de 2 para 1,2 g SSV/L, observa-se um decréscimo considerável da eficiência de remoção de cor de 90% para 30% (LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2000).

Sistemas com maior capacidade de retenção de biomassa, como os reatores anaeróbios de fluxo ascendente, podem, então, ser mais eficientes na descoloração de corantes do que sistemas em batelada seqüencial, que possuem menor capacidade de retenção de biomassa (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). Isso pode ser constatado pelo fato de que, para o corante *Reactive Black* 5 (RB5), uma maior eficiência de remoção de cor foi obtida em um reator UASB (SPONZA; ISIK, 2002) em comparação à fase anaeróbia de reatores em batelada seqüencial operados com concentrações de corante e tempos de reação similares (LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2001; LUANGDILOK; PANSWAD, 2000).

3.6.5. Tipo de substrato (doador de elétrons)

Nos estudos listados na Tabela 3.4, os doadores de elétrons utilizados variaram de simples substratos, como ácidos graxos voláteis (AGV), etanol e glicose, a substratos mais complexos, incluindo constituintes relevantes de efluentes têxteis, como amido, álcool polivinílico (PVA) e carboximetil celulose (CMC).

Embora o processo de descoloração seja relativamente não específico em relação ao doador de elétrons, alguns substratos podem ser mais adequados na transferência de equivalentes redutores para os corantes, devido tanto ao próprio substrato quanto aos microrganismos envolvidos (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Tal fato pode ser evidenciado em um estudo realizado com o corante *Mordant Orange* 1 (MO1), em que um reator UASB utilizando glicose como doador de elétrons tolerou uma carga de corante quase duas vezes maior do que outro reator UASB que utilizou uma mistura de AGV (acetato, propionato e butirato), indicando a glicose como um substrato mais eficiente para a redução do corante em questão (DONLON *et al*., 1997).

3.6.6. Concentração do substrato (doador de elétrons)

A presença de um doador de elétrons é um pré-requisito para a redução do corante. Estudos mostram que a ausência de substrato reduz significativamente a eficiência de remoção de cor (DOS SANTOS *et al*., 2003), podendo, até mesmo, ocasionar falha do reator (DONLON *et al*., 1997).

No caso dos corantes azo, a quantidade teórica necessária de substrato doador de elétrons é pequena, quatro equivalentes redutores por ligação azo (–N=N–), o que equivale a 32 mg DQO por mmol de corante monoazo. Entretanto, essa quantidade requerida de substrato aumenta devido à competição com outras reações por equivalentes redutores. Além disso, a cinética da redução do corante azo pode aumentar com uma concentração maior de doador de elétrons (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Alguns estudos mostram que, apesar de a concentração de substrato exceder de 100 a 600 vezes a quantidade estequiométrica necessária, maiores eficiência de remoção de cor foram obtidas quando a concentração foi dobrada (O'NEILL *et al*., 2000a; ONG *et al*., 2005b, 2005c).

3.6.7. Receptores alternativos de elétrons

A redução de corantes é uma reação redox em que o corante é o receptor de elétrons. Logo, receptores alternativos normalmente presentes nos efluentes têxteis, como o nitrato e o sulfato, por terem potencial redox mais alto, podem interferir no processo, competindo pelos equivalentes redutores (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

A) Nitrato

Em um RBS operando com um tempo de reação anaeróbio de 13 horas, observou-se que a presença de nitrato diminuiu a eficiência de remoção de cor do corante RV5 de 90 para 70% (LOURENÇO, NOVAIS; PINHEIRO, 2000). Esses resultados estão de acordo com dados de experimentos em batelada para a descoloração de corantes azo na presença de nitrato, em que as eficiências de remoção cor foram consideravelmente reduzidas (CARLIELL *et al*., 1995; YU; WANG; YUE, 2001).

Outro estudo, utilizando um filtro anaeróbio em batelada (FAB), também mostrou comportamento similar na presença de nitrato. Após 8 horas de operação, a eficiência de descoloração do corante *Acid Orange* 6 (AO6) foi reduzida de 90 para 60%. Entretanto, após

18 horas, nenhuma mudança significativa na eficiência foi observada, o que indica que tempos de reação mais longos são necessários para haja tanto a remoção de nitrato quanto a descoloração dos efluentes têxteis (SINGH *et al*., 2007).

Em contraste, Braúna (2007), operando reatores EGSB a TDH de 10 horas, não observou nenhuma mudança na eficiência de remoção de cor de efluente sintético contendo 0,12mM do corante *Reactive Red* 2 (RR2) na presença de concentrações de 3 e 5mM de nitrato. Tal fato pode ser explicado pela alta concentração de DQO de substrato (1350mg/L) no efluente sintético. Como a redução de 5mM de nitrato requer aproximadamente 240mg de DQO (SINGH *et al*., 2007), havia substrato suficiente para a redução do nitrato e do corante.

Pearce *et al*. (2006), em ensaios em batelada, também não observaram nenhum efeito do nitrato nas taxas de remoção de cor do corante azo RB5 pelo microrganismo facultativo *Shewanella* do tipo J18 143, em que a concentração de nitrato era cerca de 800 vezes superior à concentração do corante.

B) Sulfato

Dependendo da sua concentração no efluente e da capacidade do inóculo do reator de reduzi-lo (presença de bactérias redutoras de sulfato), o sulfato pode afetar de forma ambígua a remoção de cor dos corantes. Embora possa competir pelos elétrons disponíveis, sua redução gera sulfeto, que pode, então, contribuir com a redução dos corantes (CERVANTES *et al*., 2007).

Estudos mostram que a presença de sulfato não afetou de forma significativa a remoção de cor (CHINWEKITVANICH; TUNTOOLVEST; PANSWAD, 2000; VAN DER ZEE *et al*., 2003), estando de acordo com dados de experimentos em batelada de descoloração de corantes azo na presença de sulfato (CARLIELL *et al*., 1995; VAN DER ZEE *et al*., 2003). Isso pode ser explicado pelo fato de que, em reatores anaeróbios de alta taxa, onde se tem alta concentração de biomassa, a redução biológica é muito mais importante do que a redução química pelo sulfeto formado a partir do sulfato (VAN DER ZEE *et al*., 2003).

3.6.8. Mediadores redox (MR)

Observa-se que, geralmente, maiores eficiências de remoção de cor são obtidas em reatores com tempos de detenção hidráulica mais longos, com maiores concentrações de biomassa e de substrato doador de elétrons, e com menores concentrações de corante,

apontando a transferência de equivalentes redutores como a etapa limitante da redução anaeróbia dos corantes.

Esse problema pode ser normalmente contornado pelo uso de compostos mediadores redox, que tem a capacidade de transportar equivalentes redutores de um doador de elétrons para o corante, aumentando a cinética da reação de redução e, logo, as taxas de descoloração (FIELD *et al.*, 2000).

Experimentos com reatores anaeróbios mostraram que a dosagem contínua de concentrações catalíticas de quinonas solúveis aumentava consideravelmente a eficiência de redução de corantes azo, inclusive quando operados a um TDH de apenas 2 horas (BRAÚNA, 2007; CERVANTES *et al*., 2001; DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007a; DOS SANTOS *et al*., 2003, 2005; VAN DER ZEE *et al*., 2001).

3.6.9. Temperatura

A redução dos corantes é composta de uma parte biológica e de uma química, ou seja, os equivalentes redutores biologicamente gerados reduzem quimicamente os corantes. Em geral, essa reação química segue a equação de Arrhenius, logo, um aumento na temperatura pode aumentar a freqüência de colisão dos reagentes, melhorando a cinética da reação (DOS SANTOS, 2005b).

Essa hipótese parece estar de acordo com dados encontrados por Ong *et al*. (2005a), que mostraram aumentos nas taxas de remoção de cor do corante AO7, em reator UASB mesofílico, com a variação da temperatura de 16 para 22 e, depois, para 35°C. Entretanto, é importante lembrar que o aumento da temperatura também aumenta o metabolismo dos microrganismos responsáveis pela geração dos equivalentes redutores, o que contribui para a melhora da eficiência de descoloração observada. Logo, nesse estudo, não se pode atribuir, certamente, o aumento das taxas de remoção de cor apenas à elevação da temperatura.

Outros estudos, entretanto, ao comparar reatores mesofílicos com termofílicos, mostraram que temperaturas mais altas, realmente, aumentam as eficiências de remoção de cor de corantes azo (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007a; DOS SANTOS *et al*., 2005; WILLETS *et al*., 2000). Então, como a maioria das águas residuárias têxteis, principalmente as provenientes da etapa de tingimento, são descartadas a altas temperaturas, o uso de tratamento anaeróbio termofílico pode ser vantajoso na descoloração de efluentes têxteis (DOS SANTOS, 2005b).

Embora o uso de mediadores redox na remoção de cor de corantes sob condições termofílicas possa ser vantajoso, estudos em fluxo contínuo mostraram que o seu impacto é mínimo ou, até mesmo, irrelevante sob tais condições, pois foi mascarado pelo grande efeito da temperatura nas taxas de descoloração (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007a; DOS SANTOS *et al*., 2003, 2005).

3.6.10. Toxicidade do corante

A toxicidade dos corantes à biomassa anaeróbia está geralmente associada às altas concentrações, à presença de metais pesados (corantes ftalocianinos) ou à presença de grupos reativos não hidrolisados (corantes reativos) (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Embora corantes contendo grupos nitro possam ser mais tóxicos (DONLON *et al*., 1997), ensaios anaeróbios de toxicidade, em batelada, geralmente não apresentam inibição severa da metanogênese quando são aplicadas concentrações de corantes abaixo de 100 mg/L (BEYDILLI *et al*., 1998; CARLIELL *et al*., 1995).

Entretanto, Seshadri *et al*. (1994), estudando o efeito da variação da concentração de corantes azo na remoção de DQO e cor em reatores de leito fluidificado, constataram que os corantes *Acid Orange* 10 (AO10) e *Acid Orange* 8 (AO8), ambos na concentração de 15 mg/L, causaram, respectivamente, inibição significativa nos processo de descoloração e remoção de DQO.

Em contraste, um experimento em fluxo contínuo, utilizando reator UASB no tratamento do corante azo à base de benzidina *Direct Black* 38 (DBk38), mostrou que, somente em concentrações muito altas (3200mg/L) de corante, houve redução da eficiência de remoção anaeróbia de DQO, enquanto que, para concentrações não superiores a 1600 mg/L, o processo não foi seriamente inibido (SPONZA; ISIK, 2005).

Em relação à toxicidade dos corantes reativos, a sua hidrólise parece ter bastante importância. Por exemplo, a atividade metanogênica de um reator UASB foi quase totalmente inibida ao tratar o corante reativo RR2 não hidrolisado. Tal fenômeno está de acordo com os ensaios de toxicidade em batelada do mesmo estudo, que utilizaram o RR2 não hidrolisado e pré-hidrolisado (VAN DER ZEE *et al*., 2001).

Em geral, devido às altas temperatura e alcalinidade da etapa de tingimento, uma hidrólise significativa dos corantes reativos pode ser esperada, reduzindo o risco de corantes não hidrolisados tóxicos em efluentes têxteis. Entretanto, para efluentes de processo de

tingimento à baixa temperatura, uma etapa de hidrólise anterior ao tratamento anaeróbio pode ser necessária (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

3.7. Pós-tratamento de efluentes têxteis provenientes de reatores anaeróbios

3.7.1. Tratamento aeróbio como opção de pós-tratamento de efluentes têxteis

Geralmente a degradação biológica dos corantes azo ocorre em dois estágios. A primeira etapa envolve a clivagem redutora das ligações azo, resultando na formação de aminas aromáticas, geralmente incolores, mas potencialmente perigosas. A segunda etapa envolve a degradação das aminas aromáticas. A redução dos corantes azo geralmente requer condições anaeróbias, enquanto a degradação das aminas aromáticas é um processo biológico quase exclusivamente aeróbio (Figura 3.5) (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). Um processo de tratamento anaeróbio-aeróbio é, portanto, muito indicado para a remoção de corantes azo de efluentes (FIELD *et al.*, 1995; KNACKMUSS, 1996).

Segundo Zissi e Liberatos (1996) as aminas aromáticas podem ser mineralizadas no tratamento aeróbio por meio de enzimas não específicas que facilitam a abertura dos anéis aromáticos. Field *et al.* (1995) observou que o estágio aeróbio de um sistema de tratamento seqüencial anaeróbio/aeróbio eliminou a DQO residual, a qual era atribuída às aminas aromáticas recalcitrantes em meio anaeróbio.

A completa mineralização de corantes através da biodegradação das aminas produz CO_2, H_2O e NH_3 sob condições aeróbias. Como conseqüência, o processo de tratamento seqüencial anaeróbio/aeróbio é bastante efetivo tanto na remoção de cor quanto de carbono orgânico (SPONSA; ISIK, 2005).

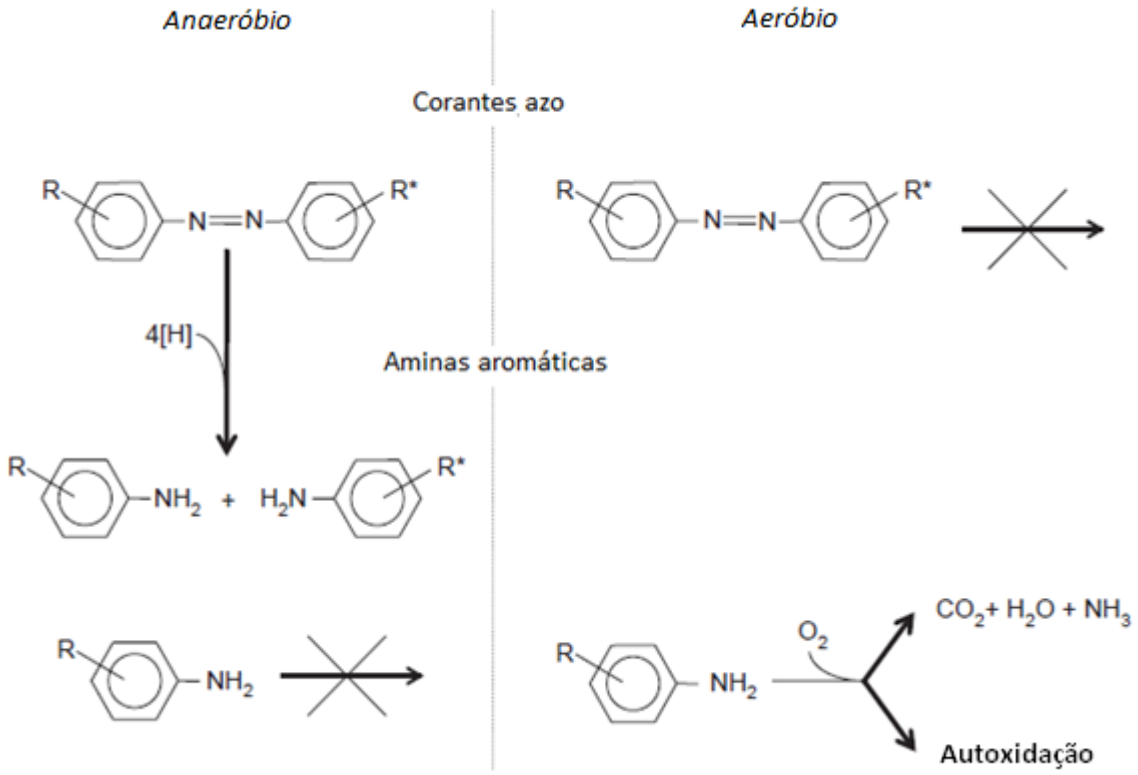


Figura 3.5: Visão geral da degradação dos corantes azo e aminas aromáticas durante o tratamento anaeróbio-aeróbio.
Fonte: Adaptado de Van der Zee e Villaverde (2005)

Diversos estudos revelam provas da remoção parcial ou total de muitas aminas aromáticas na fase aeróbia (TAN *et al.*, 1999; KALYUZHNI; SKYLAR, 2000; GOTTLIEB *et al.*, 2003). A diminuição ou desaparecimento dos picos (às vezes não identificados), em cromatogramas de HPLC (KALYUZHNYI; SKLYAR, 2000; LOURENÇO *et al.*, 2000; O'NEILL *et al.*, 2000b; TAN *et al.*, 2000; LOURENÇO *et al.*, 2003; ISIK; SPONZA, 2004b), a diminuição ou o desaparecimento das aminas aromáticas detectadas em um método baseado na diazotação (RAJAGURU *et al.*, 2000; SPONZA; ISIK, 2005), bem como a diminuição da absorbância na região UV (CRUZ; BUITRÓN, 2001; SHAW *et al.*, 2002; ISIK; SPONZA, 2004b), têm indicado a remoção das aminas aromáticas. Além disso, a grande redução da toxicidade (principalmente avaliada por testes com fotobactérias ou de inibição da respiração) entre os efluentes do estágio anaeróbio e do efluente da fase aeróbia (O'NEILL *et al.*, 2000; LIBRA *et al.*, 2004; FRIJTERS *et al.*, 2006) ou entre o efluente de um reator completamente anaeróbio e do efluente de um reator combinado anaeróbio-aeróbio (GOTTLIEB *et al.*, 2003) fornecem evidências indiretas para a remoção de aminas aromáticas.

Vários estudos sugerem que muitas das aminas aromáticas geradas a partir da redução dos corantes azo sob condições anaeróbias são removidas na fase aeróbia de tratamento. No entanto, tem sido reportado que, algumas aminas aromáticas não podem ser removidas. Especialmente os produtos da clivagem dos corantes azo reativos *Reactive Black 5* e *Reactive Violet 5* foram freqüentemente relatados como não removidos na fase aeróbia (SOSATH *et al.*, 1997;. LOURENÇO *et al.*, 2000;. LUANGDILOK; PASWAD, 2000; PANSWAD; LUANGDILOK, 2000; LOURENÇO *et al.*, 2001;. SHAW *et al.*, 2002, LOURENÇO *et al.*, 2003; LIBRA *et al.*, 2004).

De acordo com a Figura 3.5, outra transformação que as aminas aromáticas podem sofrer quando expostas ao oxigênio é a autoxidação. Especialmente as aminas com grupo hidroxila no substituinte orto, incluindo uma grande fração de aminas aromáticas são suscetíveis a autoxidação (KUDLICH *et al.*, 1999). Descobriu-se que muitas aminas aromáticas, por exemplo, anilinas substituídas e aminobenzidinas, oxidam-se inicialmente a oligômeros e, finalmente, a polímeros de cor escura, com baixa solubilidade, que são facilmente removidos da fase aquosa (KLIBANOV; MORRIS, 1981; FIELD *et al.*, 1995). No entanto, a autoxidação nem sempre implica em um alto grau de polimerização, podendo ser limitada a dimerização ou apenas a uma pequena alteração na estrutura molecular (desaminação, por exemplo), produzindo compostos estáveis, solúveis em água e altamente coloridos (KUDLICH *et al*., 1999).

Embora tenha sido observado em alguns estudos que a autoxidação de aminas aromáticas durante o tratamento aeróbio provocou um aumento da cor do efluente, (KALYUZHNYI; SKLYAR, 2000; LIBRA *et al.*, 2004), uma ligeira diminuição da cor foi também freqüentemente observada (KAPDAN; ALPARSLAN, 2005; ONG *et al.*, 2005a).

3.7.2. Processo de Oxidação Avançada como opção de pós-tratamento de efluentes têxteis

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (CHANG *et al.*, 2010).

Os POAs são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxila (•OH), que destroem inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante.

Nos POAs são comumente utilizados O_3, H_2O_2 ou O_2 como agentes oxidantes. O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem cinética de reação bastante elevada (GEORGIOU *et al.*, 2002).

A combinação de H_2O_2 com radiação UV é um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxila. Essa combinação tem se mostrado bastante eficaz na degradação de corantes azo (INCE; STEPHEN; BOLTON, 1997; INCE; GONENC, 1997; GEORGIOU *et al.*, 2002). Além disso, o processo UV/H_2O_2 tem várias vantagens sobre outros POAs: (i) não há formação de lodo durante o tratamento; (ii) pode ser realizado em condições ambientais e (iii) o oxigênio formado neste processo também é útil para tratamento biológico aeróbio (MARECHAL; SLOKAR; TAUFER, 1997).

A completa descoloração e mineralização de corantes na presença da radiação UV/H_2O_2 foi relatada por Colonna *et al.* (1999), Neamtu *et al.* (2001). Já Galindo e Kalt (1999) demonstraram que o processo UV/H_2O_2 é capaz de destruir totalmente a estrutura dos cromóforos dos corantes azo e que a taxa de reação depende da estrutura e natureza dos grupos auxiliares ligados aos núcleos aromáticos dos corantes.

Segundo Costa *et al.*(2004) o peróxido de hidrogênio na presença da radiação UV é rapidamente dissociado, produzindo os radicais hidroxila que decompõem os corantes azo, de acordo com as equações abaixo.

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot OH$ **(Equação 3.1)**

$\cdot OH + (R_1–N=N–R_2) \rightarrow$ Produtos de degradação **(Equação 3.2)**

Os produtos de degradação são, em geral: CO_2, NO_3^- , SO_4^{2-}, Cl^-, H_2O e pequenas moléculas de ácidos orgânicos alifáticos.

Guimarães *et al.* (2008) comentam que a eficiência do processo UV/H_2O_2 aumenta com a dosagem de peróxido. Entretanto, elevadas concentração de H_2O_2 não necessariamente favorecem a cinética das reações entre os radicais e os corantes. O acúmulo de peróxido pode atuar consumindo os radicais hidroxila, de acordo com a reação mostrada na equação 3.3.

$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + \cdot O_2H$ **(Equação 3.3)**

Além de água, a reação acima produz o radical hidroperoxila, menos reativo que o radical hidroxila. Assim, o excesso de peróxido reage com os radicais hidroxila e compete

com o ataque desses radicais aos corantes em solução durante a fotólise (SHU; CHANG; FAN, 2004).

Assim, a cinética das reações de degradação dos corantes é favorecida pelo aumento da concentração de peróxido até um ponto crítico. Essa condição crítica está relacionada a vários fatores tais como a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado, o pH médio das reações, o comprimento de onda da radiação UV, a concentração e as características estruturais dos corantes, além de outros fatores específicos como a presença de sais inorgânicos, os quais afetam as reações dos radicais hidroxilas (GUIMARÃES *et al*., 2008; CHANG *et al.*, 2010).

Bali (2004) estudou a fotodegradação dos corantes azo, *Congo Red* (CR) e *Reactive Black 5* (RB5), pelo processo UV/H_2O_2 utilizando um fotoreator em escala de laboratório equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (16W). O autor observou que para a concentração de 100mg/L dos corantes CR e RB5, a concentração ótima de peróxido e o tempo de radiação foram de 2040mg/L em 120min e 1530mg/L em 58 min, com eficiência de descoloração de 85,7 e 100%, respectivamente. Além disso, o autor comentou que o aumento da concentração do oxidante, acima desses valores, conduziu a uma ligeira queda na eficiência do processo.

Aleboyeh, Aleboyeh e Moussa (2003) avaliaram o processo de oxidação avançada (UV/H_2O_2) na descoloração dos corantes *Acid Orange 8* (AO8), *Acid Blue 74* (AB74) e *Methil Orange* (MO), utilizando um fotoreator contendo uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (15W). Os autores observaram que o aumento do tempo de irradiação e da relação [H_2O_2]/[corante] elevaram as taxas de descoloração dos três corantes estudados. Ressalta-se que para o tempo de irradiação a relação ocorreu de forma linear, enquanto que a razão [H_2O_2]/[corante] apresentou taxas máximas de descoloração em torno de 70, 65 e 55 para os corantes AB74, MO e AO8, respectivamente.

Bali, Catalkaya e Sengul (2004) utilizaram um fotoreator com lâmpada (UV – 16W) em escala de laboratório na fotodegração dos corantes *Reactive Black 5*, *Direct Yellow 12* e *Congo Red*, ambos na concentração de 100mg/L. Os autores avaliaram tanto a descoloração quanto a mineralização dos corantes. Os resultados mostraram que as taxas de descoloração eram dependentes da concentração de peróxido inicial, e que a resistência ao ataque dos radicais hidroxila foi diferente entre os corantes utilizados. Foi possível atingir quase completa descoloração, em 60min, do RB5 (99%) e DY12 (98%) com concentração de peróxido de 850 e 340mg/L, respectivamente. Já o corante CR mostrou-se mais resistente e a máxima eficiência de descoloração foi de 70% com 1700mg/L de H_2O_2 após 120min de

irradiação. A máxima eficiência de mineralização após 120 min de reação, e as dosagens correspondentes de H_2O_2 foram: 50%, 850mg/L; 55%, 340mg/L; e 12%; 1700mg/L para os corantes RB5, DY12 e CR, respectivamente.

Alguns autores reportam o efeito da concentração inicial do corante no processo de descoloração e mineralização em fotoreatores do tipo UV/H_2O_2. Em geral, o aumento da concentração dos corantes reduz as taxas de degradação (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004; BALI, 2004; GUL; YILDIRIM, 2009; GHODBANE; HAMDAOUI, 2010; CHANG *et al*., 2010; ELMORSI *et al.,* 2010).

Bali (2004) comenta que a eficiência de remoção de cor decresceu como aumento da concentração dos corantes azo. A eficiência reduziu de 100%, quando a concentração inicial era de 50mg/L, para 41,8, 95,4 e 87,7% quando a concentração foi elevada a 250mg/L para os corantes CR, DY12 e RB5, respectivamente. O autor ressalta, ainda, que embora o decréscimo na eficiência de remoção dos corantes DY12 e RB5 não pareça significante, para o DY12, por exemplo, enquanto a completa descoloração de 50mg/L ocorreu em 54 minutos, 95,4% de remoção para 250mg/L foi conseguida após 106 minutos de irradiação.

Ghodbane e Hamdaoui (2010) também verificaram a redução da cinética de descoloração com o aumento da concentração do corante antraquinônico *Acid Blue 25* (AB25) durante o processo de tratamento com UV/H_2O_2. Os autores atribuem esse efeito a dois fatores: (i) o aumento da concentração de corante no meio eleva a densidade óptica da solução reduzindo a penetração da radiação UV (chamado de efeito do filtro interno) e provocando uma queda na produção de radicais hidroxila; (ii) a competição por radicais hidroxila entre os corantes e seus produtos intermediários da degradação. Bali (2004) cita também que enquanto para baixas concentrações de corantes as eficiências aumentavam quase que linearmente no tempo, em elevadas concentrações de corantes (200 a 250mg/L) foi observada uma fase estacionária.

3.8. Ensaios de Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Para Knie e Lopes (2004) a escolha da *Daphnia magna* (Figura 3.6) como organismo-teste fundamenta-se principalmente nos seguintes critérios:

a) Os descendentes são geneticamente idênticos, o que assegura certa uniformidade de respostas nos ensaios;

b) A cultura em laboratório sob condições controladas é fácil e sem grandes dispêndios;

c) O manuseio é simples, por causa do tamanho relativamente grande da espécie, em comparação com outros microcrustáceos;

d) A espécie reage sensivelmente à ampla gama de agentes nocivos;

e) A espécie é adequada para testes estáticos, semi-estáticos ou de fluxo contínuo;

f) O ciclo de vida e de reprodução é suficientemente curto, o que permite usar as daphnias também em testes crônicos;

g) A *Dapnhia magna* é internacionalmente reconhecida como organismo-teste e vem sendo utilizada há décadas em laboratórios ecotoxicológicos.

Figura 3.6: *Daphnia magna* cultivada no Labosan-UFC, 2010.

A toxicidade é a capacidade de uma substância exercer um efeito nocivo sobre um organismo, este efeito pode ser desde um distúrbio simples até a morte que dependerá tanto das propriedades químicas do composto, como da sua concentração (KNIE; LOPES, 2004; GRANADOS *et al*., 2004).

Os testes de toxicidade são ensaios nos quais um número conhecido de organismos é exposto aos agentes estressantes por períodos conhecidos de tempo e, posteriormente, os efeitos são avaliados quanto à sobrevivência ou mortalidade dos organismos, bem como efeitos comportamentais, morfológicos e fisiológicos (RAND; PETROCELLI, 1985 *apud* FALONE, 2007).

Os testes ecotoxicológicos podem ser realizados de três formas distintas: estático, semi-estático e de fluxo contínuo. O método mais utilizado é o estático, no qual a amostra não é trocada e os organismos-teste permanecem expostos a mesma solução-teste durante o período do ensaio (KNIE; LOPES, 2004).

Segundo a NBR13373/2005, os testes podem ser divididos de acordo com seus efeitos de toxicidade em teste agudo e teste crônico. Assim:

- Teste agudo: método que consiste na exposição de organismos-teste em um curto período de exposição (48h) a várias diluições da amostra ou concentrações de um composto químico para conhecer a diluição ou concentração que causa efeito deletério na mobilidade de 50% dos organismos;
- Teste crônico: método que consiste na exposição de organismos a concentrações subletais durante um período que compreende parte ou a totalidade do ciclo de vida do organismo e fornece os efeitos deletérios causados pela amostra na sobrevivência e reprodução.

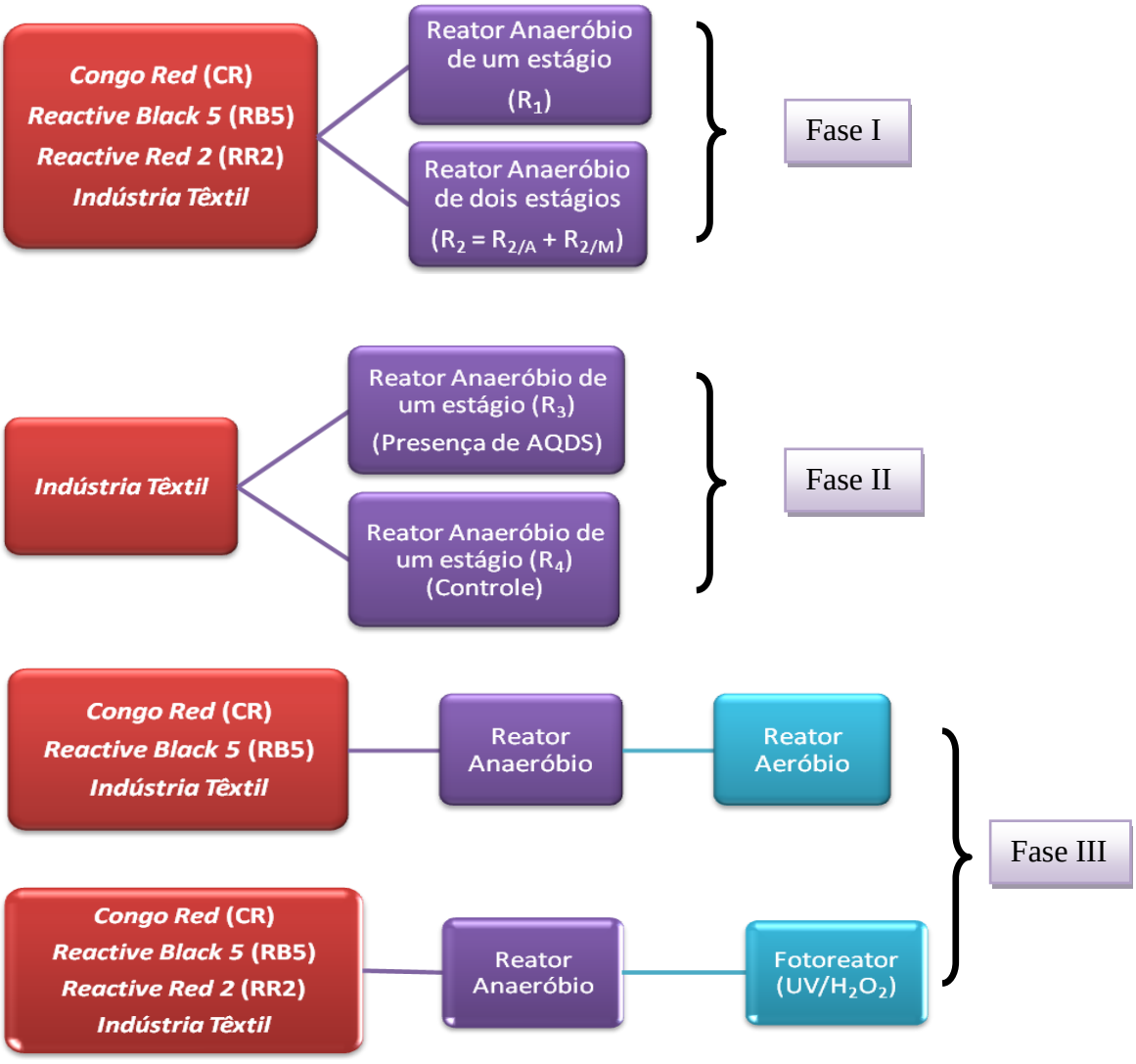
Nos ensaios de toxicidade aguda usualmente os critérios de avaliação são a mortalidade e a imobilidade dos organismos-teste. Em geral, observa-se mortalidade para peixes e imobilidade para invertebrados. Esses critérios são utilizados porque são facilmente determinados e têm significado biológico e ecológico para o ambiente (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

De acordo com a NBR 12713/2004, os resultados dos testes de toxicidade aguda para *Daphnia magna* podem ser expressos de três formas: determinação do CE $(I)_{50}$, determinação do fator de toxicidade (FT) e determinação qualitativa.

A determinação da CE $(I)_{50}$ representa a concentração nominal da amostra, no início do ensaio, que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos durante o tempo de exposição. É determinada através de métodos estatísticos (Trimmed Spearman-Karber). Quando se tratar de amostras de concentração desconhecida os valores devem ser expressos em percentagem (%), e para amostras com concentração conhecida, em mg/L.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia descrita a seguir é dividida segundo os processos de tratamento utilizados e os efluentes estudados ao longo da pesquisa.



Fase I: Aplicação dos sistemas anaeróbios de um e dois estágios com efluentes sintéticos e real.

Fase II: Aplicação do mediador redox AQDS na descoloração de efluente da Indústria Têxtil em reatores anaeróbios.

Fase III: Aplicação do reator aeróbio de lodos ativados em batelada e do fotoreator no pós-tratamento de efluentes sintéticos e da Indústria Têxtil.

4.1. Aplicação de reatores anaeróbios de um e dois estágios no tratamento de efluentes sintéticos contendo corantes azo

4.1.1. Composição do Efluente Sintético

Os efluentes sintéticos eram constituídos por água destilada, corante, fonte de carbono (doador de elétrons), meio basal (macro e micronutrientes) e tampão.

Foram utilizados, individualmente, três corantes azo: *Congo Red* (CR, ou *Direct Red* 28, DR28) (Vetec, Brasil) (Figura 4.1), *Reactive Black 5* (RB5, 55%, Sigma-Aldrich, USA) (Figura 4.2) e *Reactive Red 2* (RR2) (Procion Red MX-5B, 50%, Sigma-Aldrich, USA) (Figura 4.3)

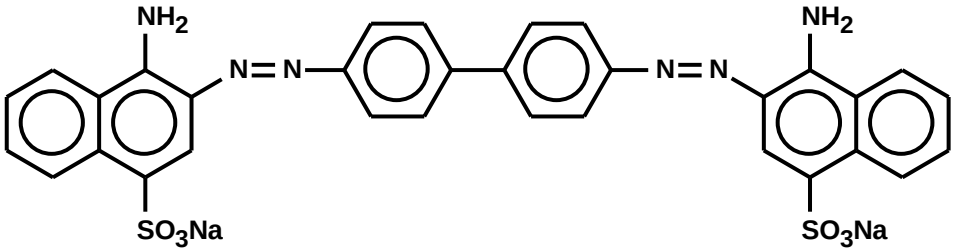


Figura 4.1: Estrutura molecular do corante diazo *Congo Red* (CR).

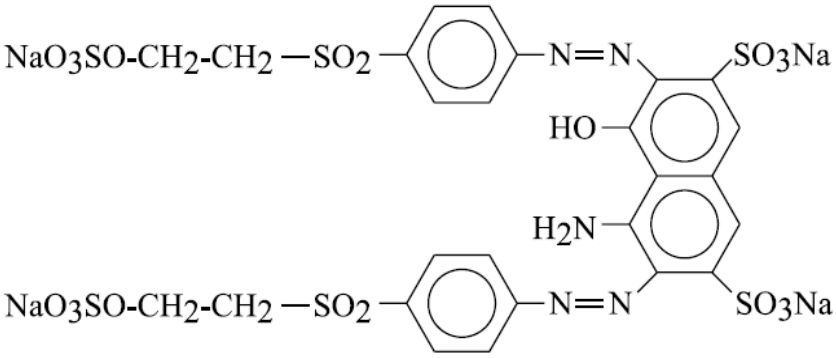


Figura 4.2: Estrutura molecular do corante diazo *Reactive Black 5* (RB5).

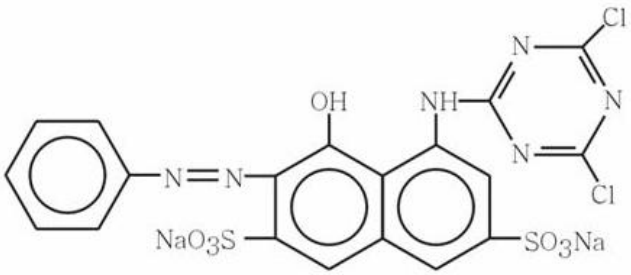


Figura 4.3: Estrutura química do corante monoazo *Reactive Red 2* (RR2).

O doador de elétrons era o composto etanol (CH_3CH_2OH) (99,8%, Dinâmica, Brasil).

O meio basal consistia de macronutrientes (Tabela 4.1) e 1 mL/L de elementos traço (micronutrientes) (Tabela 4.2) (DOS SANTOS, 2005b).

Tabela 4.1: Solução de macronutrientes

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH_4Cl	280
K_2HPO_4	250
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	100
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	10

Tabela 4.2: Solução de micronutrientes (elementos traço)

Nutriente	Concentração (mg/L)
H_3BO_3	50
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2000
$ZnCl_2$	50
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	500
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	38
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	50
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	90
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2000
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	92
$NaSeO_3 \cdot 5H_2O$	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

De forma a manter o pH próximo a 7,0, o efluente era tamponado com bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) na proporção de 1 g de $NaHCO_3$ para cada 1 g de DQO de etanol.

Em algumas etapas do experimento com o corante azo RR2 também se adicionava, no afluente de ambos os sistemas, um composto mediador redox, o antraquinona-

2,6-dissulfonato de sódio (AQDS) (Aldrich, USA) (Figura 4.4) para avaliação do seu impacto nas eficiências de remoção de cor.

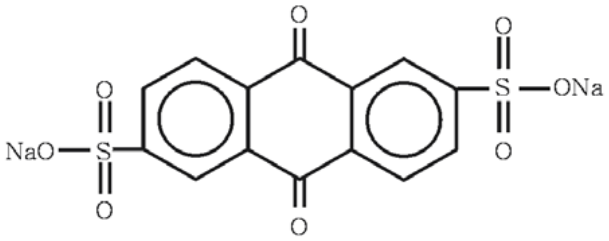


Figura 4.4: Estrutura química do mediador redox AQDS.

4.1.2. Reatores

Nesta fase da pesquisa, foram realizados três experimentos em fluxo contínuo instalados no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Ambos tiveram o objetivo de avaliar e comparar a remoção de cor de efluentes sintéticos contendo corantes azo em sistemas anaeróbios de um e dois estágios. No primeiro experimento utilizou-se o corante *Congo Red (CR)*, no segundo *Reactive Black* 5 *(RB5)*, e, no último, o corante presente era o *Reactive Red 2 (RR2)*.

Foram utilizados reatores UASB confeccionados a partir de tubos e conexões de PVC. O sistema de um estágio era composto por um único reator (R_1), enquanto o sistema de dois estágios (R_2) era composto por um reator acidogênico ($R_{2,A}$), um decantador feito de garrafa PET e um reator metanogênico ($R_{2,M}$).

As dimensões mais relevantes dos reatores mencionados podem ser visualizadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dimensões dos reatores.

Reator	**ϕ (mm)**	**H_T (cm)**	**V (L)**
R_1	100	70	5,2
$R_{2,A}$	75	75	1,1
$R_{2,M}$	100	70	5,1

ϕ, diâmetro interno; H_T, altura total; V, volume útil.

Com exceção do $R_{2,A}$, todos os reatores foram confeccionados no formato de Y, uma modificação do separador trifásico descrita por Cavalcanti (2003). A fim de evitar a formação de caminhos preferenciais ou curtos-circuitos através da manta de lodo e facilitar o desprendimento do biogás, evitando o efeito pistão (elevação da manta de lodo causada pelo

biogás preso), os reatores foram dotados de um sistema de homogeneização, composto por uma haste de aço inox acoplada a um motor de microondas com rotação nominal de 5 rpm (FREITAS NETO, 2007; LEITÃO, 2004).

O afluente era mantido em refrigeradores a uma temperatura de aproximadamente 5°C, de forma a evitar possível proliferação de microrganismos e, logo, sua degradação prematura. A alimentação dos reatores foi realizada por meio de bombas dosadoras (*ProMinent*, modelo *Concept Plus* CNPA 1000 NPB2 00A01) de vazão máxima nominal igual a 0,7 L/h, e os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente de aproximadamente 27°C.

O biogás gerado nos sistemas era coletado e lavado com solução de hidróxido de sódio (0,5N), obtendo-se apenas o gás metano, que era medido pelo método de deslocamento de líquido (frasco de Mariotte).

As Figuras 4.5 a 4.8 mostram os esquemas simplificados e as fotos dos experimentos supracitados.

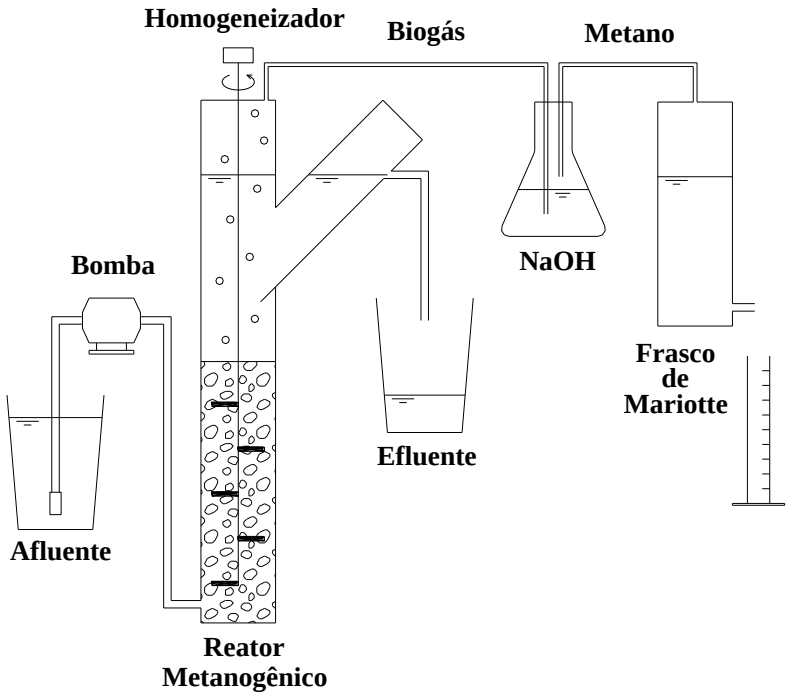


Figura 4.5: Esquema simplificado do reator anaeróbio de um estágio (R_1).

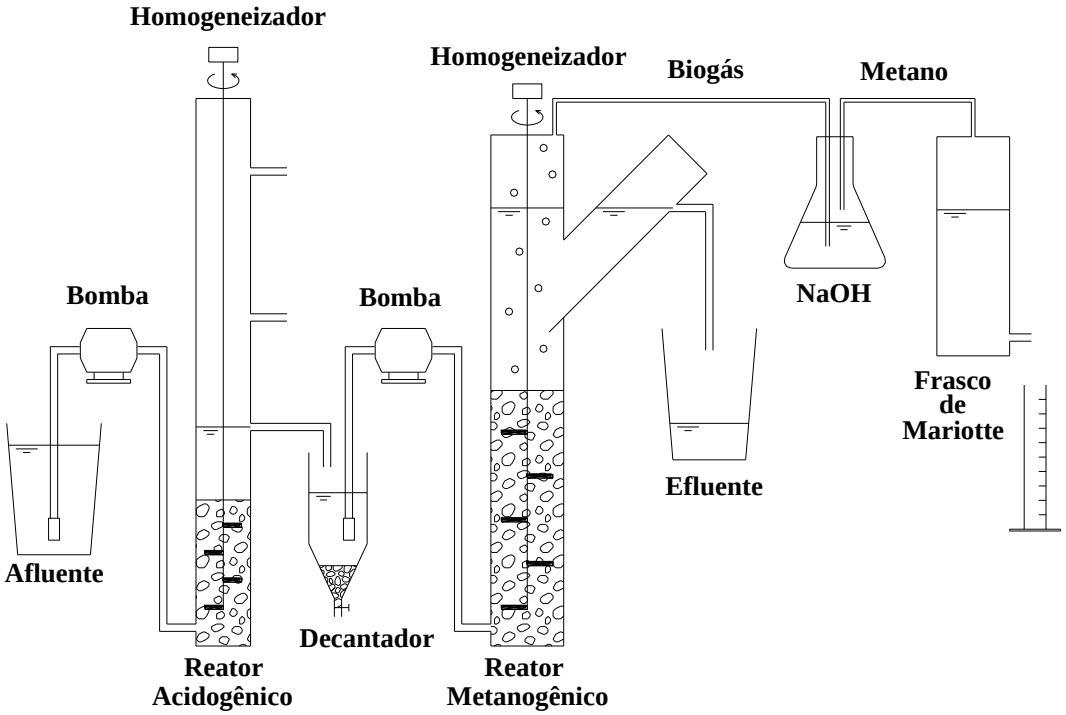


Figura 4.6: Esquema simplificado do sistema anaeróbio de dois estágios (R_2).

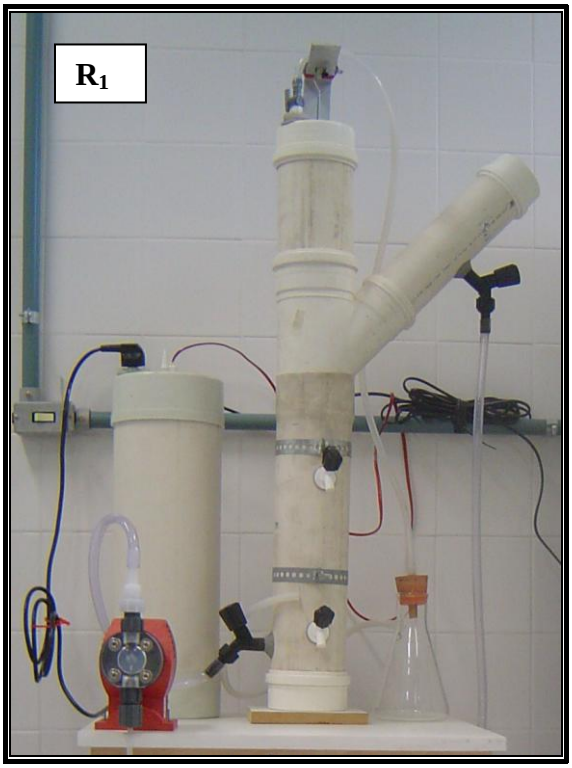


Figura 4.7: Sistema anaeróbio de um estágio (R_1).

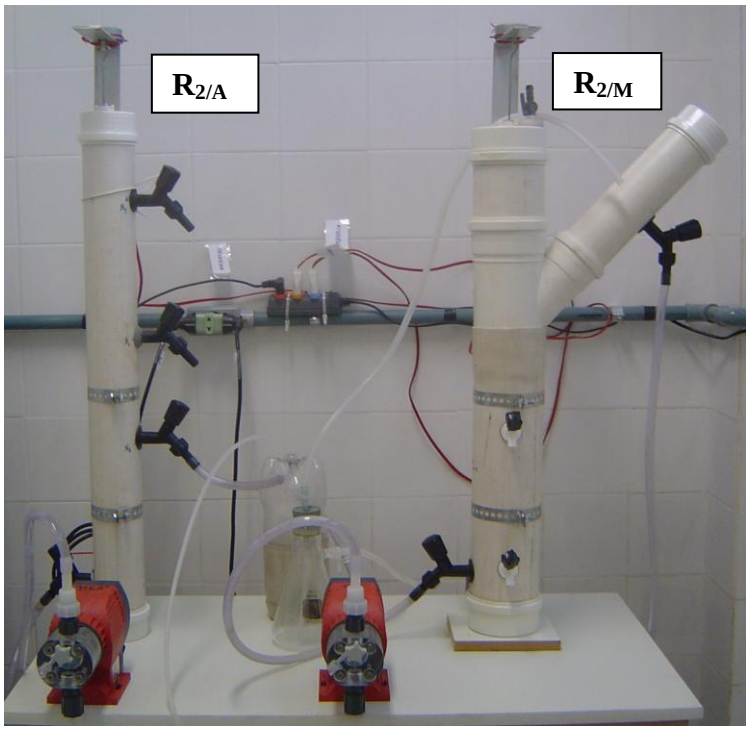


Figura 4.8: Sistema anaeróbio de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$); $R_{2/A}$: Reator Acidogênico e $R_{2/M}$: Reator Metanogênico.

4.1.3. Lodo de inóculo

O lodo anaeróbio, parcialmente granular (Figura 4.9), utilizado nos experimentos desta pesquisa foi coletado de um reator UASB mesofílico da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de cerveja localizada no Distrito Industrial da Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, e inoculado nos reatores a uma concentração de aproximadamente 30g SSV/L.

Figura 4.9: Lodo de inóculo utilizado nos sistemas anaeróbios de um e dois estágios.

4.1.4. Procedimento experimental

4.1.4.1. Efluente Sintético contendo o corante Congo Red (CR)

O primeiro experimento, no qual foi utilizado o efluente sintético contendo o corante azo *Congo Red* (CR), foi realizado em sete etapas, incluindo a partida (período de aclimatação) dos reatores (etapa I). Os detalhes de cada etapa podem ser observados na Tabela 4.4.

Após a obtenção de condições operacionais estáveis durante o período de aclimatação, o CR foi introduzido à baixa concentração de 0,3mM (~210 mg/L) (etapa II) a fim de evitar possível inibição da biomassa do reator pela toxicidade do corante. Após verificação da estabilidade dos reatores, a concentração de CR foi dobrada para 0,6mM (~420mg/L) (etapa III) e, em seguida, para 1,2mM (~840mg/L) (etapa IV), possibilitando a avaliação do desempenho dos sistemas anaeróbios de um e dois estágios na remoção de cor desse corante a diferentes concentrações.

Em seguida, para avaliar o efeito da concentração de substrato doador de elétrons no processo de descoloração anaeróbio do corante, a concentração de etanol foi reduzida para 0,2gDQO/L (etapa V) e, logo após, aumentada para 0,5gDQO/L (etapa VI).

Posteriormente, finalizando esse experimento, o TDH dos reatores foi reduzido à metade (etapa VII) de forma a verificar o efeito dessa redução nas eficiências de remoção de cor do CR.

Tabela 4.4: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo CR.

Parâmetros Operacionais							
Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII
Duração da etapa (dias)	30	9	14	17	15	37	21
Fim da etapa (dias)	30	39	53	70	85	122	143
TDH (h) R_1	24	24	24	24	24	24	12
TDH (h) $R_{2,A}$	4	4	4	4	4	4	2
TDH (h) $R_{2,M}$	20	20	20	20	20	20	10
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2	0,5	0,5
CR (mM)	-	0,3	0,6	1,2	1,2	1,2	1,2

4.1.4.2. Efluente Sintético contendo o corante Reactive Black 5 (RB5)

Os sistemas anaeróbios de um e dois estágios foram operados com o efluente sintético contendo o corante azo RB5 em três etapas, incluindo a partida (período de aclimatação) dos reatores (etapa I). Os detalhes de cada etapa podem ser observados na Tabela 4.5.

Em todas as etapas os sistemas operaram com o mesmo TDH de 12h. Entretanto, no sistema de dois estágios (R_2), 3h era no reator acidogênico ($R_{2,A}$) e 9h no reator metanogênico ($R_{2,M}$).

Após o período de aclimatação do lodo às condições operacionais (etapa I), passou-se a adicionar o corante RB5 ao afluente na concentração de 100mg/L (etapa II), a fim de avaliar os sistemas quanto a sua capacidade de remoção da cor. Em seguida, a concentração do corante foi aumentada para 200mg/L (etapa III), onde é possível verificar o efeito da carga de corante na operação dos sistemas anaeróbio operados em um e dois estágios.

Tabela 4.5: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Reactive Black 5*.

Parâmetros Operacionais			
Etapa	I	II	III
Duração da etapa (dias)	35	30	27
Fim da etapa (dias)	35	65	92
TDH (h) R_1	12	12	12
TDH (h) $R_{2,A}$	3	3	3
TDH (h) $R_{2,M}$	9	9	9
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	1,0
RB5 (mg/L)	-	100	200

4.1.4.3. Efluente Sintético contendo o corante Reactive Red 2 (RR2)

A operação dos sistemas anaeróbios de um e dois estágios com o efluente sintético contendo o corante azo *Reactive Red* 2 (RR2) foi dividida em quatro etapas, como detalhado na Tabela 4.6.

Os sistemas anaeróbios foram operados inicialmente com o efluente sintético contendo 100mg/L de RR2 (Etapa I). A seguir, a concentração do corante é elevada para 200mg/L (Etapa II). É valido ressaltar que o TDH e a concentração teórica de etanol permaneceram inalterados ao longo das etapas.

Com o objetivo de avaliar a influência do mediador redox AQDS no desempenho dos reatores anaeróbios de um e dois estágios, foi adicionado 25µM desse composto à composição do efluente sintético (Etapa III). Finalmente, foi avaliado o efeito da concentração do mediador redox AQDS na descoloração do corante RR2, nos sistemas anaeróbios em estudo. Para tanto foi elevada a concentração do AQDS para 50µM (etapa IV).

Tabela 4.6: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Reactive Red* 2.

Parâmetros Operacionais				
Etapa	I	II	III	IV
Duração da etapa (dias)	15	35	15	18
Fim da etapa (dias)	15	50	65	83
TDH (h) R_1	12	12	12	12
TDH (h) $R_{2,A}$	3	3	3	3
TDH (h) $R_{2,M}$	9	9	9	9
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	1,0	1,0
RR2 (mg/L)	100	200	200	200
Mediador Redox AQDS (µM)	-	-	25	50

4.2. Aplicação de reatores anaeróbios de um e dois estágios no tratamento de efluentes da Indústria Têxtil

4.2.1. Efluente da Indústria Têxtil

O efluente têxtil utilizado nesta pesquisa era coletado semanalmente em uma indústria de processamento de algodão (malha), localizada no Distrito Industrial da Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará. É válido mencionar que o processo de tingimento da indústria é contínuo e utiliza corantes reativos diversos.

Para a execução dos experimentos, o pH normalmente alcalino (~10) do efluente era ajustado para 7,0 com ácido sulfúrico (H_2SO_4), e, em seguida, eram adicionados o doador de elétrons (etanol), os nutrientes e o tampão (conforme descrito no item 4.1.1), de forma a garantir o desempenho adequado da biomassa microbiana nos reatores.

Os reatores anaeróbios de um e dois estágios utilizados no tratamento do efluente da Indústria Têxtil foram os mesmos utilizados nos experimentos como os efluentes sintéticos, descritos no item 4.1.2.

4.2.2. Procedimento experimental – Efluente da Indústria Têxtil

Encerrado o experimento com o efluente têxtil sintético, os reatores passaram por uma nova etapa de aclimatação (etapa I) a fim de eliminar resquícios de corantes da sua manta de lodo, o que poderia interferir nas análises de monitoramento da etapa posterior, que investigou o desempenho dos reatores de um e dois estágios na remoção de cor do efluente da Indústria têxtil, com (etapa II) e sem a adição de substrato (etapa III).

As condições de operação desses sistemas anaeróbios com o efluente têxtil são detalhadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios de um estágio (R_1) e dois estágios (R_2) com o efluente têxtil real.

Parâmetros Operacionais			
Etapa	I	II	III
Duração da etapa (dias)	22	48	43
Fim da etapa (dias)	22	70	113
TDH (h) R_1	24	24	24
TDH (h) $R_{2,A}$	4	4	4
TDH (h) $R_{2,M}$	20	20	20
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	-

Substrato na etapa I – Glicose; Substrato na etapa II - Etanol

4.3. Aplicação de mediador redox na descoloração de efluente da Indústria Têxtil em reatores anaeróbios

Neste experimento buscou-se avaliar e comparar a remoção de cor de efluentes têxteis em reatores anaeróbios do tipo UASB suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox em diferentes tempos de detenção hidráulica.

Os reatores UASB utilizados nesses experimentos, R_3 e R_4, foram confeccionados em acrílico, com diâmetro interno de 80 mm e volume útil de 2,6 L. A Figura 4.10 mostra em detalhes os reatores.

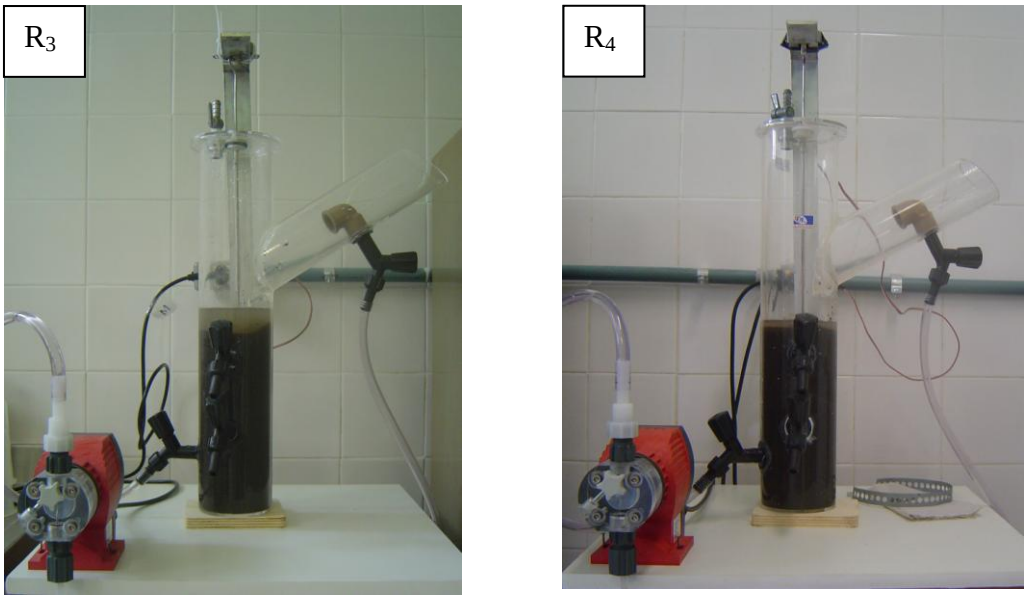


Figura 4.10: Reatores anaeróbios do tipo UASB (R_3 e R_4).

O efluente têxtil utilizado nesta etapa da pesquisa foi o mesmo descrito no item 4.2.1. Ressalta-se que a partir da Etapa III, também se adicionava, apenas no afluente do reator R_3, o composto mediador redox antraquinona-2,6-dissulfato de sódio (AQDS), cuja estrutura química é mostrada na Figura 4.4.

O experimento foi executado em sete etapas, incluindo a partida (período de aclimatação) dos reatores (etapa I). Os detalhes de cada etapa podem ser observados na Tabela 4.8.

Verificada a estabilidade dos reatores durante o período de aclimatação, iniciou-se a sua alimentação com efluente têxtil. Durante os primeiros dias, para evitar possíveis efeitos de toxicidade à biomassa microbiana dos reatores, o efluente real era diluído a 50% com água

destilada (etapa II). Após a obtenção de condições estáveis, os reatores passaram a ser alimentados com efluente real não diluído (100%) (etapa III).

Posteriormente, de forma a investigar o impacto de compostos mediadores redox nas eficiências de remoção do efluente têxtil, o AQDS foi adicionado ao afluente do R_3 (etapas III a VII).

Finalmente, nas etapas IV a VII, investigou-se o impacto da ausência de substrato doador de elétrons e a redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) no processo de descoloração do efluente têxtil pelos reatores, quando suplementados ou não com AQDS.

Tabela 4.8: Parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios R_3 e R_4.

Parâmetros Operacionais							
Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII
Duração da etapa (dias)	44	35	29	40	18	18	16
Fim da etapa (dias)	44	79	108	148	166	184	200
TDH (h) R_1	12	12	12	12	6	6	6
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	1,0	-	0,5	1,0	-
Concentração (%)	-	50	100	100	100	100	100
AQDS (μM) (R_3)	-	-	100	100	100	100	100

4.4. Aplicação do Reator Aeróbio de Lodos Ativados em Batelada no Pós-tratamento de Efluentes Sintéticos e da Indústria Têxtil tratados anaerobiamente

4.4.1. Descrição do Reator Aeróbio

O reator de lodos ativados operado em batelada seqüencial (RBS) foi confeccionado em acrílico com formato cilíndrico de diâmetro interno (D = 16cm) e volume total útil de 3,5L. Ao longo do reator havia duas torneiras, sendo a inferior o ponto de entrada do esgoto, e a superior o ponto de descarga do efluente tratado ao final do ciclo. O suprimento de oxigênio era realizado por meio de um mini-compressor de ar, e sua distribuição ao longo de toda massa liquida era promovida por pedras porosas que eram localizadas uniformemente ao longo da base do reator, como mostrado na Figura 4.11.

Figura 4.11: Detalhes do reator de lodos ativados em batelada utilizado na pesquisa.

A Figura 4.12 representa, esquematicamente, o reator em batelada indicando sua divisão em: zona de lodo (volume reservado ao lodo do reator quando completada a sua sedimentação), zona de transição que visa evitar perda de biomassa durante o descarte, e finalmente a zona de carga que representa o volume de esgoto tratado em cada ciclo.

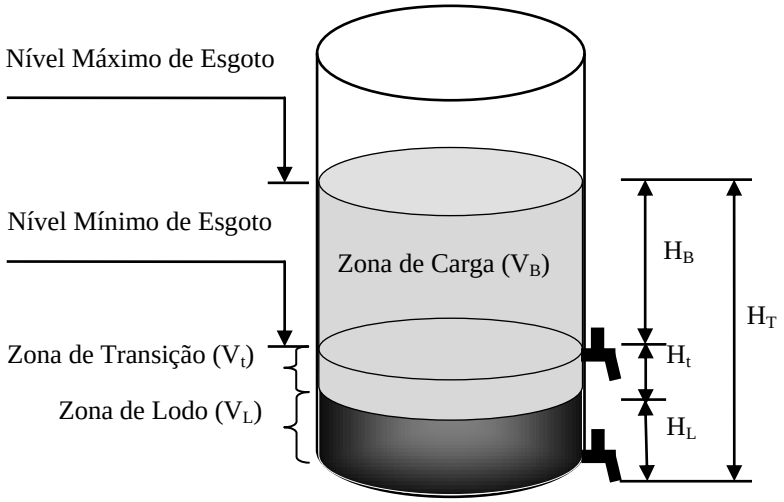


Figura 4.12: Representação esquemática do reator de lodos ativados em batelada.

4.4.2. Procedimento experimental

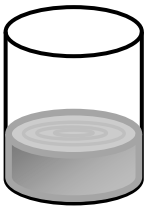
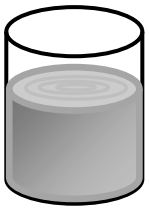
O reator de lodos ativados em batelada era alimentado com os efluentes previamente tratados nos reatores anaeróbios do tipo UASB. As condições operacionais e os efluentes durante o tratamento anaeróbio são resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Efluentes estudados e as condições operacionais do reator UASB durante o período em que foi realizado o pós-tratamento aeróbio

Efluente	**Tempo (dias)**	**TDH (h)**	**Etanol (gDQO/L)**	**$NaHCO_3$ (g/L)**
Efluente sintético com CR (420mg/L)	70	24	1,0	0,2
Efluente sintético com RB5 (200mg/L)	30	12	1,0	1,0
Efluente da Indústria têxtil	40	12	-	1,0
Efluente da Indústria têxtil	20	6	1,0	1,0

As condições operacionais do reator de lodos ativados em batelada foram as mesmas para todos os efluentes estudados durante o pós-tratamento. O ciclo em cada batelada durou cerca de 24h. A exposição geral dos ciclos, descrevendo cada fase, é mostrada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Seqüência operacional do reator de lodos ativado em batelada.

Imagem				
Fase do Ciclo	Enchimento	Aeração	Sedimentação	Descarte/Repouso
Objetivo da Fase	Introdução do Substrato	Biodegradação do substrato	Clarificação do Efluente tratado	Reserva de tempo entre ciclos
Duração da fase	1h	22h	1,5h	0,5h

Obs: As duas etapas iniciais (enchimento e aeração) se sobrepõem.

4.5. Aplicação do Fotoreator no Pós-tratamento dos Efluentes Sintéticos e da Indústria Têxtil

4.5.1. Fotoreator

O fotoreator utilizado nesta pesquisa foi confeccionado em geometria anelar, composto por um tubo de quartzo central, que possibilita a transmissão das radiações UV pelas suas paredes. Em torno desse tubo foram uniformemente distribuídas sete lâmpadas (UV–C) da marca Phillips, com comprimento de onda λ = 254nm e potência de 15 W cada (Figura 4.13). O volume útil do fotoreator era de aproximadamente 500mL que era na verdade o volume do tubo de quartzo. Com o intuito de evitar a saída da radiação do fotoreator foi instalada uma proteção cilíndrica de aço inox no entorno das lâmpadas (Figuras 4.13 e 4.14).

O fotoreator era dotado de uma torneira de entrada, situada na parte superior, a partir da qual se fazia a alimentação e uma de saída, situada na extremidade inferior, onde era feita a coleta do efluente tratado.

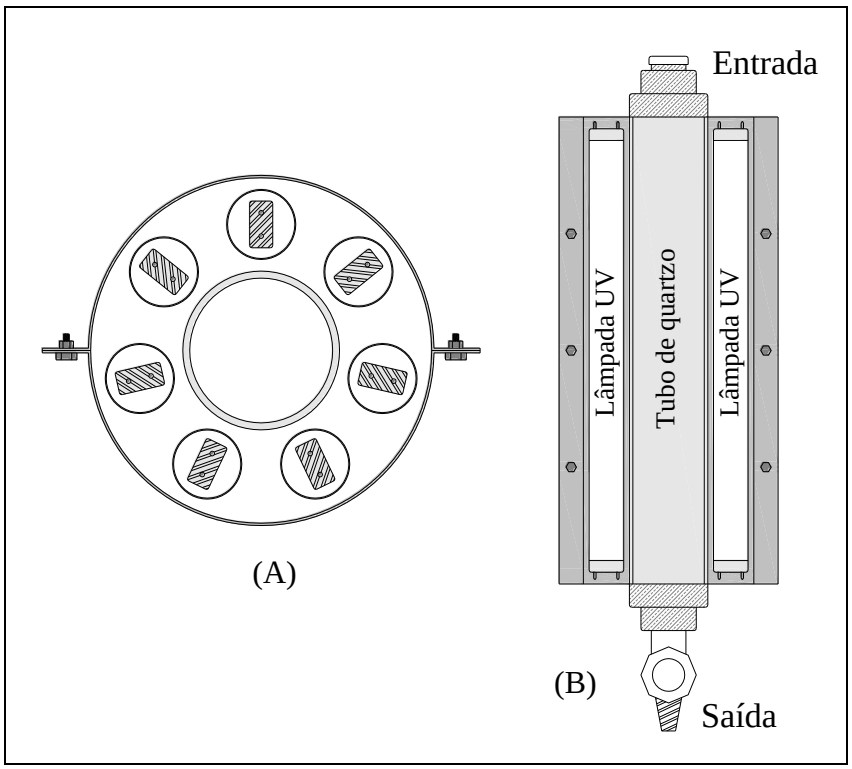


Figura 4.13: Representação esquemática do fotoreator utilizado nessa pesquisa. (A) Vista Superior e (B) Vista Frontal

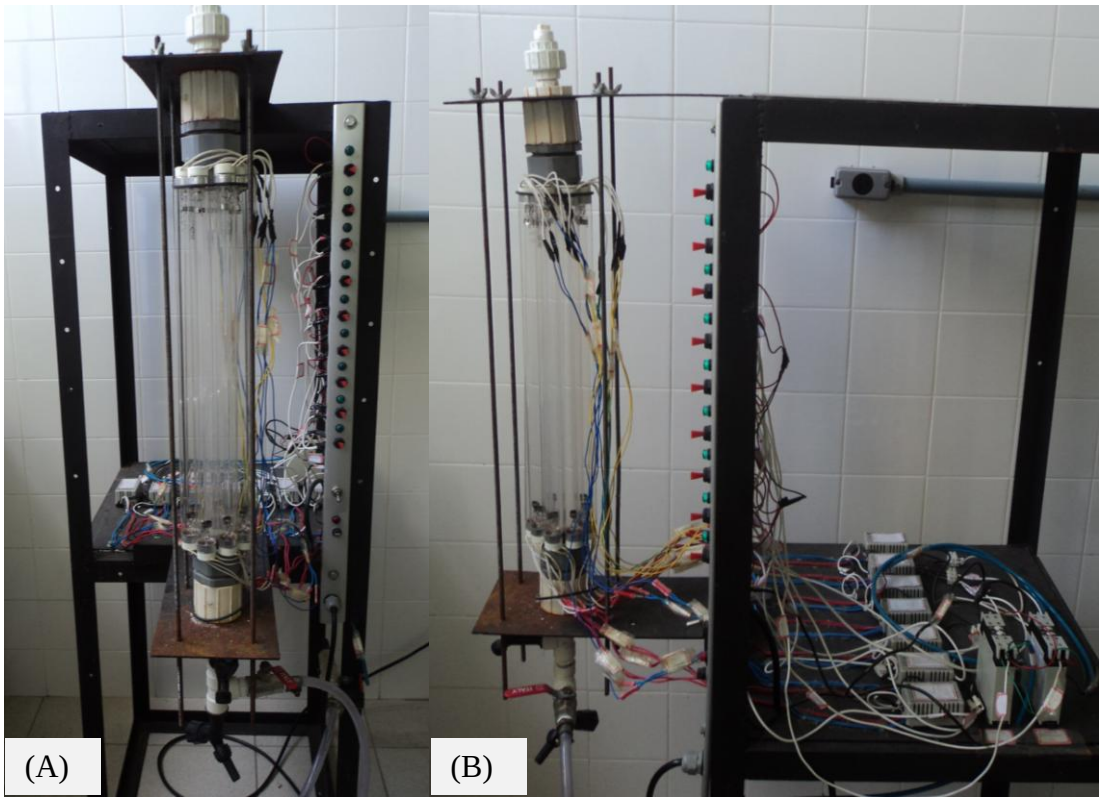


Figura 4.14: Fotoreator utilizado nessa pesquisa. (A) Vista frontal, (B) Vista lateral

4.5.2. Procedimento experimental

O fotoreator foi operado em batelada sem recirculação. Durante os experimentos foram avaliados o tempo de reação e a concentração de peróxido de hidrogênio para cada efluente testado. Ressalta-se que foram monitorados, em cada batelada, os seguintes parâmetros: temperatura, pH, DQO, cor e nitrato, além do peróxido residual.

A operação do fotoreator em cada batelada foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- 500 mL da amostra bruta eram coletadas em uma proveta;
- Adicionou-se a quantidade de peróxido referente a cada concentração estudada e transferiu-se para o fotoreator;
- Ligavam-se as lâmpadas e era iniciada a contagem do tempo de reação;
- Após esse tempo, as lâmpadas eram desligadas;
- Na coleta do efluente do fotoreator, descartava-se cerca de 150 mL, referente a uma zona inferior do reator que não era alcançada pelas radiações UV;
- Coletava-se 200 mL de amostra tratada.

Os experimentos no fotoreator foram realizados com os efluentes tratados nos reatores anaeróbios. Na Tabela 4.11 são descritas as condições operacionais em cada batelada.

Tabela 4.11: Descrição dos efluentes e das condições operacionais nos experimentos utilizando o fotoreator.

Amostra	Tempo de Reação (h)	Peróxido de Hidrogênio (mg/L)
Efluente Sintético - Corante CR (420mg/L)	1	400, 800 e 1200
	2	400, 800 e 1200
Efluente Sintético - Corante RB5 (200mg/L)	1	400, 800 e 1200
	2	400, 800 e 1200
Efluente Sintético - Corante RR2 (200mg/L)	1	400, 800 e 1200
	2	400, 800 e 1200
Efluente da Indústria Têxtil	0,5	100, 200, 400 e 600
	1,0	100, 200, 400 e 600

Como o efluente da indústria têxtil apresentava baixa concentração de corantes, quando comparado aos efluentes sintéticos, foram utilizados menores concentrações de peróxido de hidrogênio e tempos de reação.

4.6. Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

4.6.1. Descrição dos ensaios de toxicidade

A metodologia utilizada nos testes de toxicidade aguda com o organismo-teste *Daphnia magna* seguiu as recomendações da NBR 12.713/ 2004 e foi realizada pelo grupo de Ecotoxicologia do Laboratório de Saneamento (LABOSAN) da UFC.

O objetivo dos testes ecotoxicológicos foi avaliar a toxicidade dos esgotos têxteis sem tratamento, e a toxidade referente aos produtos de sua degradação sob condições anaeróbias, aeróbias e pelo processo de oxidação avançada (UV/H_2O_2). A Tabela 4.12 detalha as amostras em que foram realizados os testes de toxicidade aguda.

Tabela 4.12: Descrição das Amostras em que foram realizados teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Tipo de esgoto	**Amostra**
Esgoto sintético – *Congo Red* (420mg/L)	Esgoto bruto (Amostra sem tratamento) Efluente do Reator Anaeróbio (UASB) Efluente do Reator Aeróbio (RBS) Efluente do Fotoreator (UV/H_2O_2)
Esgoto sintético – *Reactive Black 5* (200mg/L)	Esgoto bruto (Amostra sem tratamento) Efluente do Reator Anaeróbio (UASB) Efluente do Reator Aeróbio (RBS) Efluente do Fotoreator (UV/H_2O_2)
Esgoto da Indústria Têxtil	Esgoto bruto (Amostra sem tratamento) Efluente do Reator Anaeróbio (UASB) Efluente do Reator Aeróbio (RBS)

Inicialmente foi feito um teste preliminar com cinco diluições da amostra e um controle (água de diluição), conforme a Figura 4.15, para estabelecer um intervalo de concentração a ser utilizado no ensaio definitivo. No teste preliminar utilizou-se a quantidade mínima recomendada na Norma Brasileira, que é de cinco organismos-teste por recipiente em um tempo de exposição de 48 h.

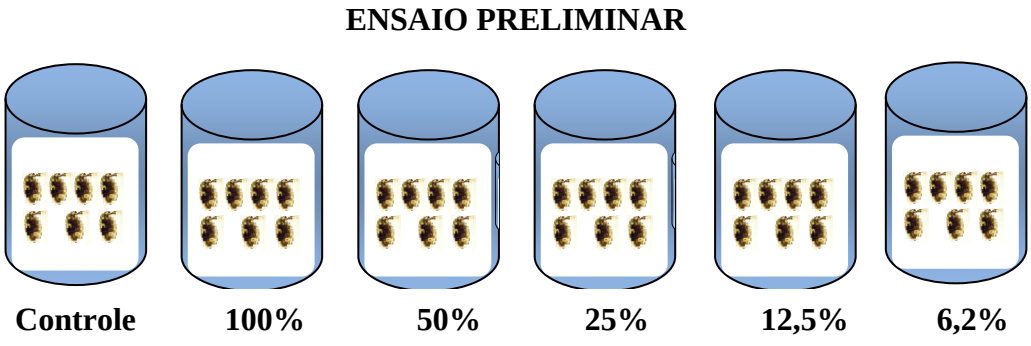


Figura 4.15: Teste preliminar de toxicidade aguda utilizando *Daphnia magna*.

A partir do intervalo de concentrações obtido do teste preliminar, prepararam-se novas diluições da solução-teste referentes às concentrações do teste definitivo. Para cada diluição e controle foram adicionados no mínimo 21 organismos, divididos em três replicatas.

Nesses ensaios eram utilizados 25mL de solução-teste em recipientes com capacidade de 50 mL, e, após a introdução dos neonatos, eram mantidos em câmara de germinação (*Tecnal – TE 401*) com temperatura entre 18ºC e 22ºC por 48 horas com foto período e sem alimentação. Os recipientes eram cobertos com papel filme (Figura 4.16).

Figura 4.16: Recipientes na câmara de germinação durante o ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna.*

Realizou-se a contagem de neonatos imóveis nos testes em 48 horas. Os dados referentes à quantidade de neonatos imóveis para cada diluição e controle foram inseridos no programa estatístico *Trimed Spearman-Karber* para o cálculo de CE_{50} (concentração efetiva que provoca imobilidade e/ou mortalidade de 50% dos organismos).

4.7. Análises

A cor era analisada, no mínimo, três vezes por semana e determinada fotometricamente (*Thermo – Nicolet Evolution* 100). Para os efluentes sintéticos, a absorbância era lida no comprimento de onda referente ao pico que foi obtido através da varredura no espectro visível. As absorbâncias máximas dos corantes ocorriam em: *Congo Red* (λ = 486nm), *Reactive Black 5* (λ = 598nm) e *Reactive Red 2* (λ = 513nm). As amostras eram previamente diluídas (1:5) em tampão de fosfato (10,86 g/L $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ e 5,98 g/L $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) e, então, centrifugadas por 2 minutos a 13000rpm (*Eppendorf – Mini Spin*).

Para o efluente real, a absorbância também era lida no comprimento de onda de máxima absorbância. No entanto, como a composição do efluente era variável, o valor desse λ não era fixo. Logo, fazia-se a varredura do espectro do efluente em cada análise, determinando, assim, o λ cuja absorbância era máxima, que normalmente se encontrava entre 510 e 580nm. Como a absorbância máxima do efluente real era sempre menor do que 1,0, as amostras eram apenas centrifugadas como mencionado anteriormente.

A DQO, o pH, a alcalinidade e os ácidos graxos voláteis (AGV) eram, geralmente, analisados duas vezes por semana nos experimentos com o reator anaeróbio e a cada batelada nos experimentos com o reator de lodos ativados e o fotoreator . A DQO era determinada fotometricamente (*Therm*o – *Nicolet Evolution* 100), pelo método de refluxo fechado, enquanto o pH era determinado por método potenciométrico (Digimed – DM 20). O peróxido residual foi determinado segundo o método iodométrico e a alcalinidade por método titulométrico, todos de acordo com *Standard Methods* (APHA, 2005). Os AGV eram determinados de acordo com o método titulométrico de Kapp (1984 *apud* RIBAS; MORAES; FORESTI, 2007). O oxigênio dissolvido e a temperatura eram obtidos através do oxímetro portátil (*YSI 550 A*).

O programa SigmaStat 3.5 foi usado para a análise estatística dos dados. Aplicou-se o teste não-paramétrico de Mann-Whitney, o qual não requer uma distribuição específica de dados, para comparar o desempenho de ambos os sistemas de tratamento. Os resultados dos testes são avaliados de forma que, para $p \leq 0.050$, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, os grupos são considerados estatisticamente diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Congo red* usando reatores UASB de um e dois estágios

5.1.1. Desempenho dos sistemas na fase de aclimatação

O desempenho geral dos sistemas anaeróbios utilizados, obtido durante o período de aclimatação (etapa I), é mostrado na Tabela 5.1. Ambos os sistemas apresentaram boa estabilidade durante esse período. A remoção média de DQO obtida pelos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2,A} + R_{2,M}$) foi de 61,1 e 59,4%, respectivamente.

Tabela 5.1: Desempenho dos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) durante a aclimatação.

Reator	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	pH	AT (mg/L)	AGV (mg/L)	AGV/AT
R_1	1400,1 (90,3)	61,1 (3,4)	7,4 (0,1)	629,2 (45,9)	147,5 (53,0)	0,23 (0,08)
R_2	1509,1 (90,9)	59,4 (13,6)	7,5 (0,1)	650,0 (65,2)	151,7 (19,0)	0,24 (0,04)

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Os valores médios de pH dos efluentes estiveram sempre próximos da faixa de 6,6 a 7,4 recomendada para o desempenho ideal de reatores anaeróbios (SPEECE 1996), indicando, pois, um metabolismo ativo dos microrganismos metanogênicos (SOMASIRI *et al*., 2008).

Segundo Behling *et al*. (1997), um bom indicador da estabilidade operacional de reatores anaeróbios é a relação AGV/AT, cujo valor ideal deve ser inferior a 0,4. Os dois sistemas apresentaram valores médios de AGV/AT dentro da faixa ideal, o que indicava haver alcalinidade suficiente nos reatores para neutralizar os ácidos formados. Dessa forma, os valores de pH são mantidos praticamente constantes e próximos à faixa ideal, evitando a acidificação (ou azedamento) dos reatores e subseqüente comprometimento do seu desempenho.

5.1.2. Efeito da concentração do corante na remoção de cor

Uma vez verificadas condições operacionais estáveis nos reatores (Etapa I), passou-se a introduzir nos dois sistemas o corante *Congo Red*, inicialmente à concentração de 0,3mM (~210mg/L) (Etapa II). A Figura 5.1 mostra que nesta etapa os valores de eficiência de remoção de cor foram bastante elevados, apresentando eficiências médias de 97,8 e 98,5%

(Tabela 5.2), respectivamente, para os sistemas de um e dois estágios. Embora tenham apresentado médias de eficiências bem próximas, pode-se afirmar, a partir do estudo estatístico de comparação de médias, que o sistema de dois estágios foi mais eficiente durante esta etapa (p = 0,032), fato que pode ser melhor visualizado no Boxplot mostrado na Figura 5.2. Ressalta-se que esse tipo de representação mostra, no Box, a mediana (50%), o primeiro quartil (25%) e o terceiro quartil (75%), além dos valores máximos e mínimos. Como, quanto menor a diferença entre o primeiro e o terceiro quartil, maior a homogeneidade dos resultados, verifica-se que o sistema de dois estágios R_2 apresentou maior estabilidade em relação ao sistema de um estágio R_1.

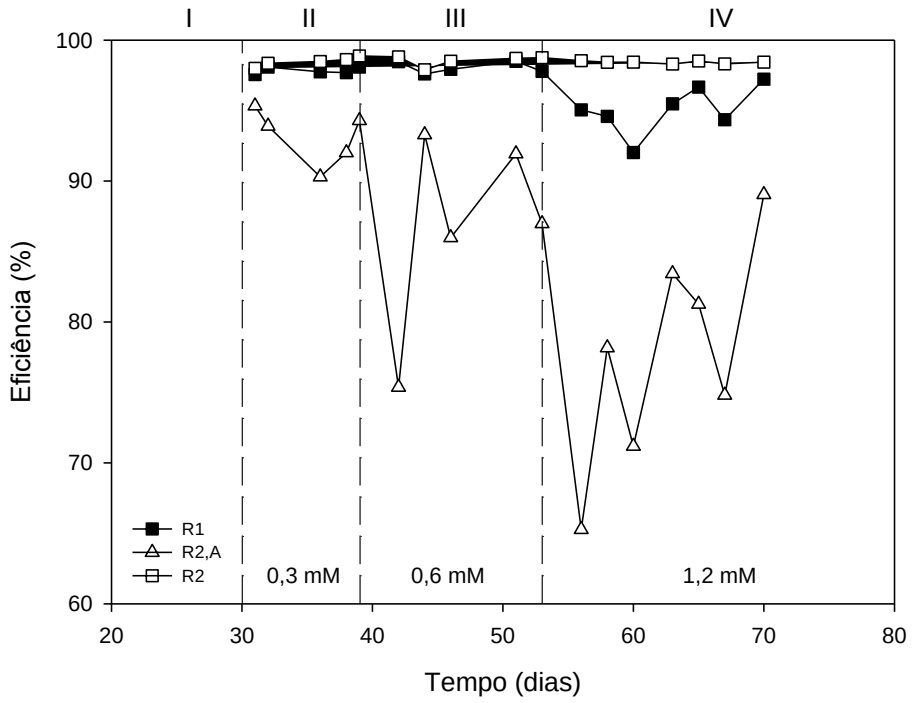


Figura 5.1: Eficiência de remoção de cor no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de CR.

Tabela 5.2: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Etapa	CR (mM)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
II	0,3	R_1	1,543 (0,205)	0,033 (0,004)	97,8 (0,2)
		$R_{2,A}$	1,622 (0,216)	0,112 (0,039)	93,2 (2,0)
		R_2	1,622 (1,078)	0,024 (0,002)	98,5 (0,3)
III	0,6	R_1	2,279 (0,274)	0,044 (0,009)	98,1 (0,4)
		$R_{2,A}$	2,320 (0,303)	0,320 (0,207)	86,7 (7,1)
		R_2	2,320 (1,515)	0,034 (0,007)	98,5 (0,4)
IV	1,2	R_1	2,740 (0,013)	0,136 (0,047)	95,1 (1,7)
		$R_{2,A}$	2,738 (0,018)	0,614 (0,221)	77,6 (8,0)
		R_2	2,738 (0,018)	0,043 (0,002)	98,4 (0,1)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

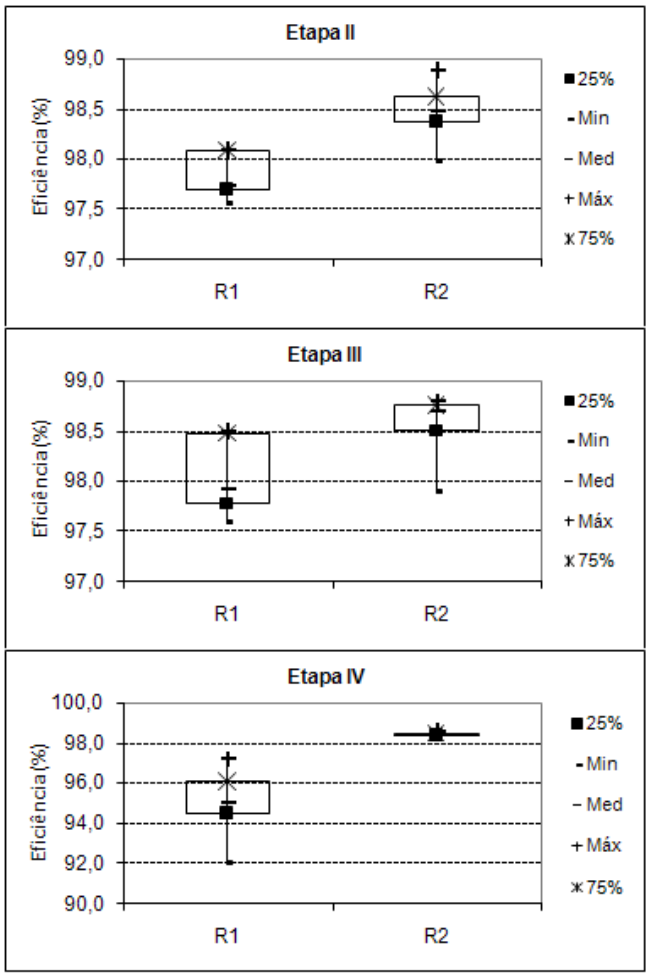


Figura 5.2: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) nas etapas II, III e IV.

Os resultados obtidos na etapa II (~210mg/L CR) apresentam-se melhores que os reportados por Rajaguru *et al*. (2000) que, ao utilizarem um filtro anaeróbio, com TDH de 36 horas, para tratar 200 mg/L de CR na presença de 5 g/L de glicose (5,35 g DQO/L), obtiveram 95% de descoloração. Logo, verifica-se que, mesmo com TDH e concentração de doador de elétrons maiores, a descoloração média desse reator não supera as obtidas por R_1 e R_2.

O reator acidogênico ($R_{2,A}$), embora apresentando uma leve instabilidade (Figura 5.1), atingiu eficiências superiores a 90% (Tabela 5.2), mesmo sendo operado com um TDH de apenas 4 horas. Portanto, pode-se inferir que o reator acidogênico foi o maior responsável pela descoloração total obtida pelo sistema de dois estágios, ficando o reator metanogênico ($R_{2,M}$), de TDH igual a 20 horas, responsável por apenas melhorar a qualidade final do efluente. A hipótese de tal concepção de reator de dois estágios se dá pelo fato de a metanogênese competir com o CR pelos mesmos elétrons gerados na oxidação do doador de elétrons. Portanto, separando os dois processos, aumentar-se-ia a chance dos elétrons serem encaminhados aos corantes e, conseqüentemente, seria obtida uma maior eficiência de remoção de cor. Entretanto, observou-se que o CR era facilmente reduzido, o que acabou mascarando o efeito da separação das etapas da acidogênese e metanogênese.

Na etapa III, a concentração de CR foi aumentada para 0,6mM (~420 mg/L). Verifica-se, em geral, um comportamento similar ao da etapa anterior, muito embora o $R_{2,A}$ tenha apresentado uma maior instabilidade, e sua eficiência média de remoção de cor tenha sofrido uma pequena redução de 93,2 para 86,7%. Mesmo assim, a eficiência média do sistema de dois estágios manteve-se em 98,5%.

Para a etapa III, não se verificou diferença estatística entre as médias de remoção de cor dos dois sistemas ($p = 0,056$).

Na etapa seguinte (etapa IV), a concentração de CR foi aumentada para 1,2mM (~840mg/L). Enquanto o R_1 apresentou instabilidade e queda na eficiência média de descoloração (de 98,1 para 95,1%) (Figuras 5.1 e 5.2), atingindo valor mínimo de (92%), o R_2 manteve o mesmo desempenho observado nas etapas anteriores e apresentou uma expressiva estabilidade durante esta etapa, como visto pelo boxplot na Figura 5.2. O $R_{2,A}$, no entanto, sofreu, dessa vez, uma queda de quase 10% na sua eficiência média de remoção de cor e apresentou instabilidade um pouco maior do que na etapa III. Muito provavelmente, a diminuição da eficiência do reator acidogênico se deu pelo seu baixo TDH, já que eventuais problemas de toxicidade também teriam sido verificados tanto no reator metanogênico do sistema de dois estágios quanto no reator de um estágio R_1.

Observa-se novamente que, mesmo de forma diminuta, o sistema de dois estágios mostrou-se mais eficiente na remoção de cor do CR ($p < 0,001$), fortalecendo, assim, a hipótese que sistemas operados em dois estágios favorecem a redução dos corantes.

5.1.3. Efeito da concentração do doador de elétrons na remoção de cor

Verificada a capacidade dos reatores anaeróbios utilizados de descolorir o corante CR em diferentes concentrações, até mesmo quando superiores à faixa normalmente encontrada (10-250mg/L) nos efluentes têxteis reais (O'NEILL *et al*., 1999b), investigou-se o efeito da concentração do substrato doador de elétrons na eficiência de remoção de cor, já que a suplementação dos reatores com esse composto representa um custo adicional para as unidades de tratamento.

Teoricamente, são necessários dois pares de elétrons para reduzir uma ligação azo (–N=N–), o que equivale a 32 mg DQO por mmol de corante monoazo (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). Logo, para reduzir 1,2 mmol de CR (diazo), são necessários 76,8mg DQO, o que representa menos de 10% da DQO suplementada como doador de elétrons (1g/L) durante as quatro primeiras etapas deste experimento.

Então, reduziu-se a concentração do etanol para 0,2gDQO/L (etapa V), a qual ainda se manteve superior à quantidade estequiométrica necessária para a redução do CR. Observa-se, pela Figura 5.3, uma redução contínua da eficiência de remoção de cor dos reatores, principalmente do $R_{2,A}$, durante os primeiros sete dias dessa fase experimental, e, logo após, um aumento gradativo, alcançando valores próximos ou ligeiramente superiores aos obtidos no fim da etapa anterior.

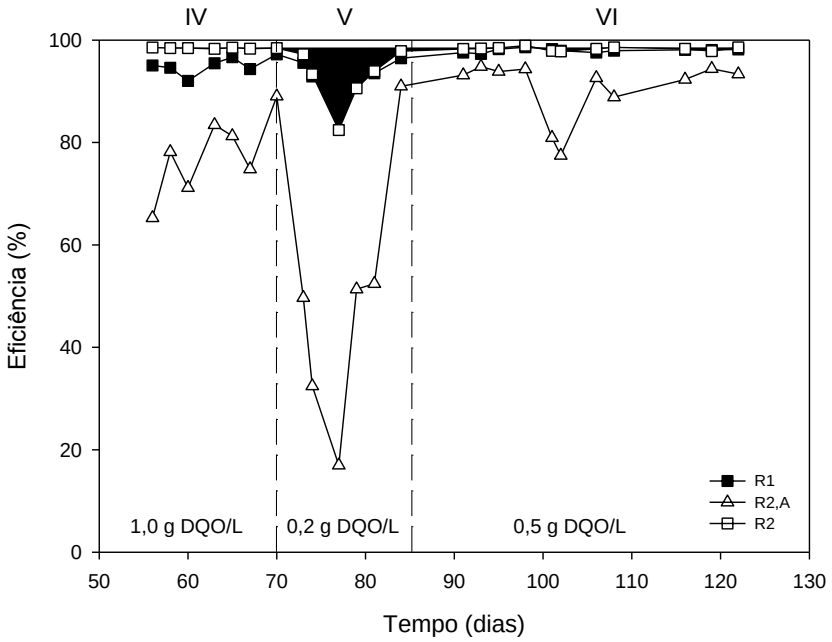


Figura 5.3: Eficiência de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de etanol.

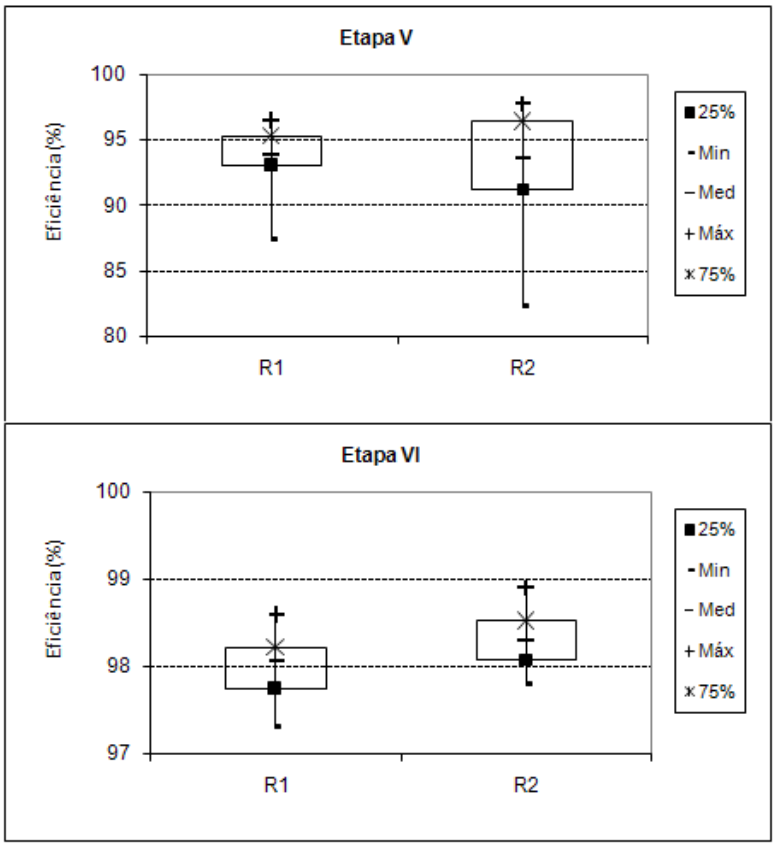


Figura 5.4: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) nas etapas V e VI.

Inicialmente, esses resultados sugerem que o decréscimo da eficiência pode ser conseqüência da diminuição da cinética da reação de redução do corante devido à menor concentração de substrato disponível (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). Entretanto, é pouco provável que esse seja o real motivo, já que, em outro experimento com reator UASB, cujo lodo de inóculo era da mesma origem do utilizado nesta pesquisa, ao tratar a mesma concentração de CR (1,2mM) na presença de aproximadamente 0,35gDQO/L de etanol, foi obtida uma eficiência média de remoção de cor de 94,2% a um TDH de apenas 8 horas (MONTEIRO *et al*., 2008).

É mais provável que a competição por doador de elétrons entre os microrganismos redutores e os não redutores de corante, presentes no lodo, tenha sido o principal motivo da queda da eficiência de descoloração (DOS SANTOS, 2005b). O aumento subseqüente da eficiência sugere que pode ter havido uma mudança no equilíbrio da comunidade microbiana, prevalecendo o grupo de microrganismos responsáveis pela rota de redução do corante.

Em relação às eficiências médias obtidas na etapa V (Tabela 5.3 e Figura 5.3), nota-se que houve queda nos valores dos dois sistemas, contudo, diferentemente do que vinha sendo observado nas etapas anteriores, a eficiência do R_2 foi um pouco inferior a do R_1, muito embora, estatisticamente, não foi verificada diferença entre as médias (p = 1,000). Verifica-se também que, quando comparada às eficiências da etapa IV, o sistema de dois estágios sofreu redução percentual de quase 6% contra apenas 1,7% do reator de um estágio.

Tabela 5.3: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistemas de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) para diferentes concentrações de etanol.

Etapa	Etanol (g DQO/L)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
IV	1,0	R_1	2,740 (0,013)	0,136 (0,047)	95,1 (1,7)
		$R_{2,A}$	2,738 (0,018)	0,614 (0,221)	77,6 (8,0)
		R_2	2,738 (0,018)	0,043 (0,002)	98,4 (0,1)
V	0,2	R_1	2,697 (0,038)	0,179 (0,085)	93,4 (3,2)
		$R_{2,A}$	2,695 (0,204)	1,370 (0,661)	49,0 (24,8)
		R_2	2,695 (0,204)	0,201 (0,152)	92,6 (5,6)
VI	0,5	R_1	2,614 (0,218)	0,053 (0,011)	98,0 (0,4)
		$R_{2,A}$	2,616 (0,215)	0,236 (0,117)	90,6 (5,9)
		R_2	2,616 (0,215)	0,044 (0,007)	98,3 (0,3)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Isso pode ser explicado, provavelmente, pelo fato de o reator acidogênico, responsável por suportar o impacto inicial da carga de corante, proteger, de certa forma, o reator metanogênico e, conseqüentemente, o sistema de dois estágios, garantindo, assim, elevadas eficiências de remoção de cor. Portanto, havendo instabilidade no desempenho do primeiro estágio e decréscimo da sua eficiência de descoloração, maior concentração de corante entrará em contato com a biomassa do reator metanogênico, a qual parece demonstrar menor capacidade de reduzir quantidades mais elevadas do poluente. Logo, a eficiência total desse sistema tende a cair mais do que a do sistema de único estágio.

Em seguida, na etapa VI, aumentou-se a concentração de etanol para 0,5gDQO/L. Observa-se que as eficiências de remoção de cor e a estabilidade de ambos os sistemas e, notadamente, do $R_{2,A}$ continuaram a melhorar (Figura 5.3). As eficiências médias de remoção de cor podem ser visualizadas na Tabela 5.3. É interessante ressaltar que o desempenho do R_1 é praticamente idêntico ao do R_2 e melhor do que o apresentado na etapa IV, em que a DQO suplementada como doador de elétrons era o dobro.

Dos Santos *et al*. (2003), utilizando um reator EGSB termofílico (55°C) na descoloração de efluente têxtil sintético, cujo composto modelo era o corante *Reactive Red* 2 (1350mg/L) e operado com um TDH igual a 10 horas, também observaram comportamento similar ao do R_1. Os autores relataram que ao suspender a adição do doador de elétrons (mistura de glicose e AGV na proporção de 1:3), cuja concentração era de 1,25gDQO/L, a eficiência média de remoção de cor caiu de 87 para 46%, mas, ao restabelecer a suplementação com a mesma quantidade de substrato, a eficiência média (91%) superou as obtidas anteriormente.

De modo geral, pode-se perceber que, ao diminuir a concentração do substrato doador de elétrons, as eficiências médias de descoloração são reduzidas e que, aumentando essa concentração, as eficiências voltam a subir, podendo apresentar, até mesmo, valores superiores aos obtidos nas etapas anteriores. Entretanto, a literatura reporta resultados contraditórios quanto ao efeito da concentração do doador de elétrons. De qualquer forma, na presente investigação, observou-se, normalmente, um efeito direto entre a concentração do doador de elétrons e a eficiência de remoção de cor, já que o consórcio anaeróbio testado era incapaz de utilizar o CR como fonte de carbono e energia, tendo, então, a necessidade de um doador de elétrons.

5.1.4. Efeito do TDH na remoção de cor

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é um importante parâmetro de dimensionamento dos reatores, já que está diretamente relacionado ao seu volume e, portanto, ao seu custo. A determinação do TDH depende tanto do grau de complexidade e recalcitrância do despejo a ser tratado bem como do metabolismo da biota do reator. Logo, é interessante estudar o efeito da redução do TDH na eficiência de descoloração a fim de verificar a viabilidade da adoção de reatores mais compactos, que, por conseqüência, representariam menores custos numa estação de tratamento.

Assim, reduziu-se o TDH à metade, ou seja, 12 horas para o R_1, 2 horas para o $R_{2,A}$, e 10 horas para o $R_{2,M}$ (etapa VII). Não foram observadas grandes variações nos valores de eficiência de descoloração dos dois sistemas de tratamento (Figura 5.5 e 5.6), embora os valores médios registrados tenham sido um pouco menores do que os da etapa anterior (Tabela 5.4). Percebe-se, mais uma vez, que o desempenho do R_2, apesar de sutil, foi estatisticamente superior ao do R_1 ($p = 0,022$), sendo o $R_{2,A}$ responsável por cerca de 84% da remoção de cor média total alcançada pelo sistema de dois estágios, mesmo quando operado a um TDH de apenas 2 horas.

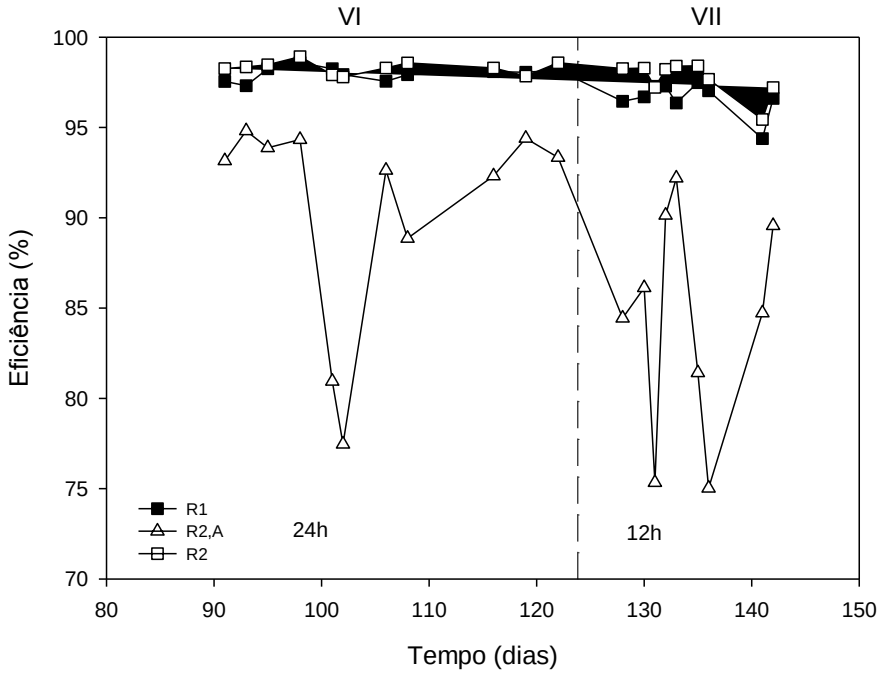


Figura 5.5: Eficiência de remoção de cor do CR nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios (R_2) com TDH de 24 e 12h.

Tabela 5.4: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do corante CR no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Etapa	TDH_{Total} (h)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
VI	24	R_1	2,614 (0,218)	0,053 (0,011)	98,0 (0,4)
		$R_{2,A}$	2,616 (0,215)	0,236 (0,117)	90,6 (5,9)
		R_2	2,616 (0,215)	0,044 (0,007)	98,3 (0,3)
VII	12	R_1	2,657 (0,074)	0,089 (0,022)	96,6 (0,9)
		$R_{2,A}$	2,658 (0,074)	0,499 (0,361)	84,3 (6,1)
		R_2	2,658 (0,074)	0,061 (0,024)	97,7 (1,0)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

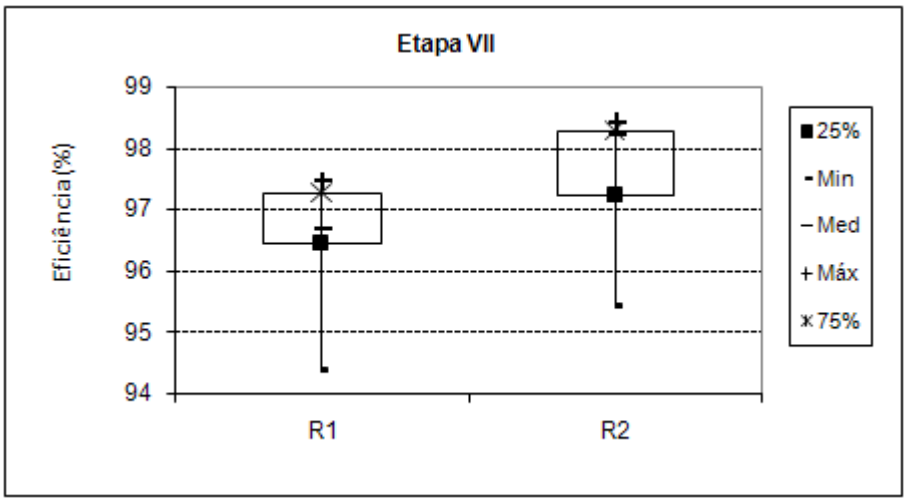


Figura 5.6: Boxplot das eficiências de remoção do CR nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) na etapa VII.

Os resultados revelam que o CR não é um corante muito recalcitrante, visto que eficiências de remoção de cor acima de 95% ainda podem ser alcançadas a um TDH médio. Estudos anteriores revelaram que a mesma concentração de CR pôde ser reduzida em até 94,2% por reator UASB operado a um TDH ainda menor, isto é, igual a 8 horas, indicando que esse corante é, relativamente, fácil de ser reduzido (MONTEIRO *et al.*, 2008).

No caso de um corante mais recalcitrante, como o *Reactive Red* 2 (1250 mg/L), ao se reduzir o TDH de um reator EGSB, contendo uma mistura de glicose e AGV (1:3) como substrato doador de elétrons, de 10 para 5 e, em seguida, para 2,5 horas, as eficiências médias de remoção de cor diminuíram de 56 para 37 e, finalmente, para 13%, indicando, então, que os TDH empregados não foram suficientemente longos para que a transferência de elétrons

ocorresse de forma satisfatória, o que proporcionaria a obtenção de maiores eficiências (DOS SANTOS *et al*., 2005).

Outros estudos trataram de também verificar o efeito do TDH nas eficiências de remoção de cor, os quais foram notadamente diferentes, enquanto alguns reportam alterações relativamente significativas na eficiência de remoção de cor com a variação do TDH (SPONZA; ISIK, 2002; TALAPORSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001), outros não exibem mudanças relevantes nos seus valores (SANDHYA; SWAMINATHAN; KAUL, 2005).

5.1.5. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com CR

Nas Figuras 5.7 a 5.9, podem ser observados os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT dos reator R_1, $R_{2/A}$ e $R_{2/M}$ tratando efluente têxtil sintético.

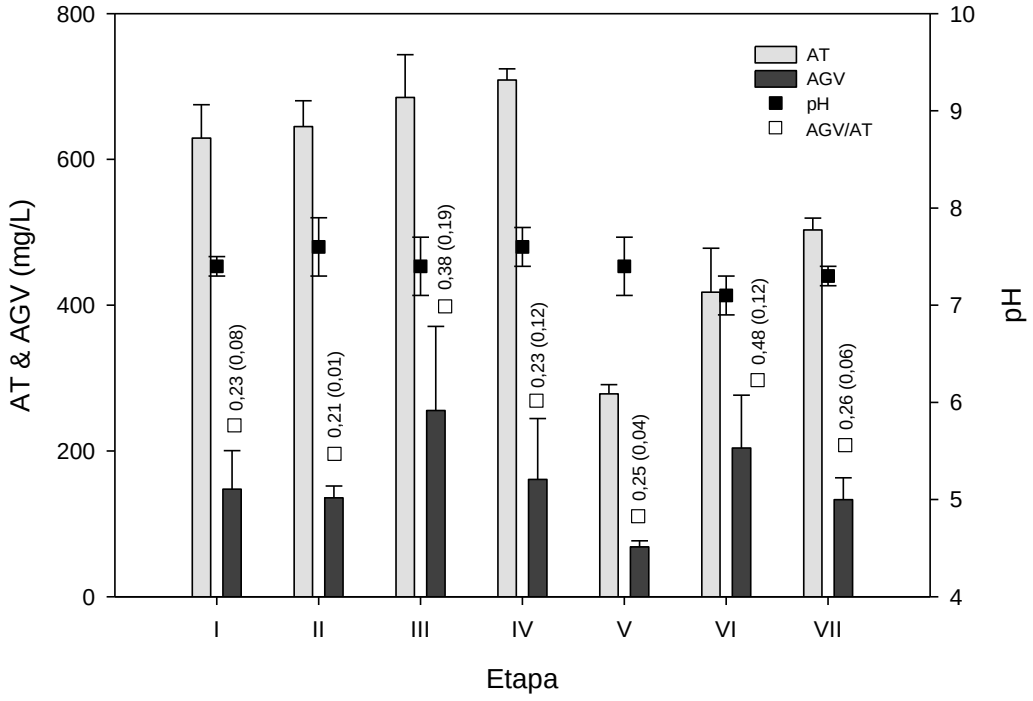


Figura 5.7: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_1.

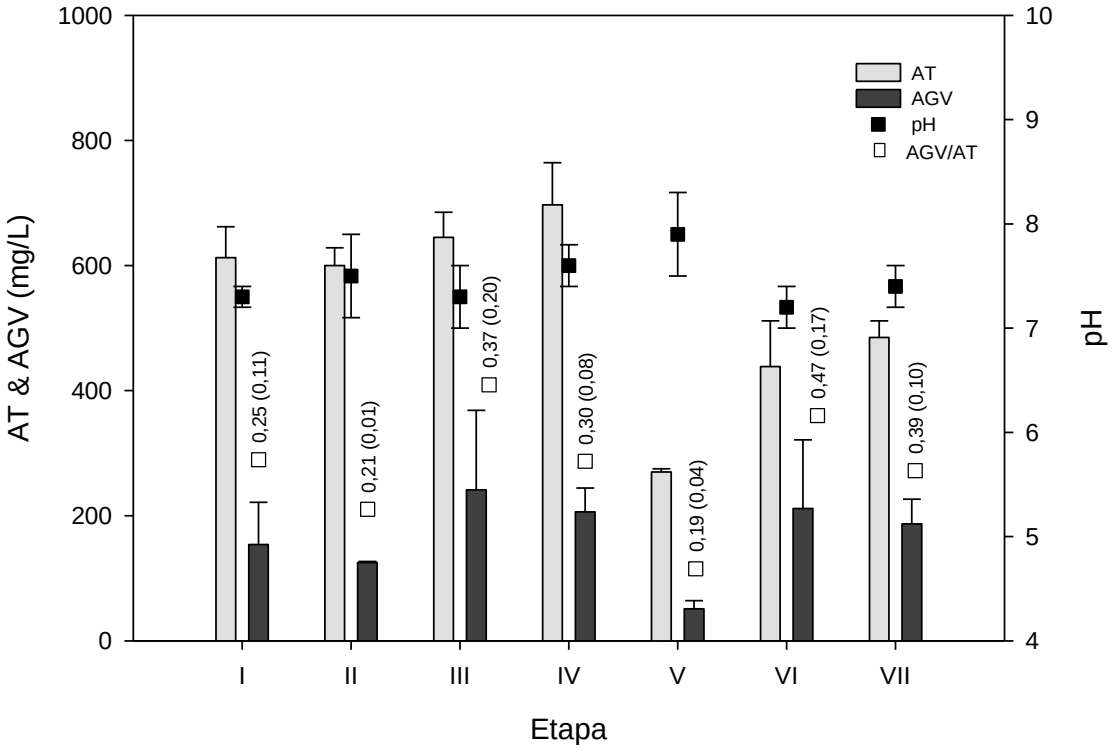


Figura 5.8: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/A.}$

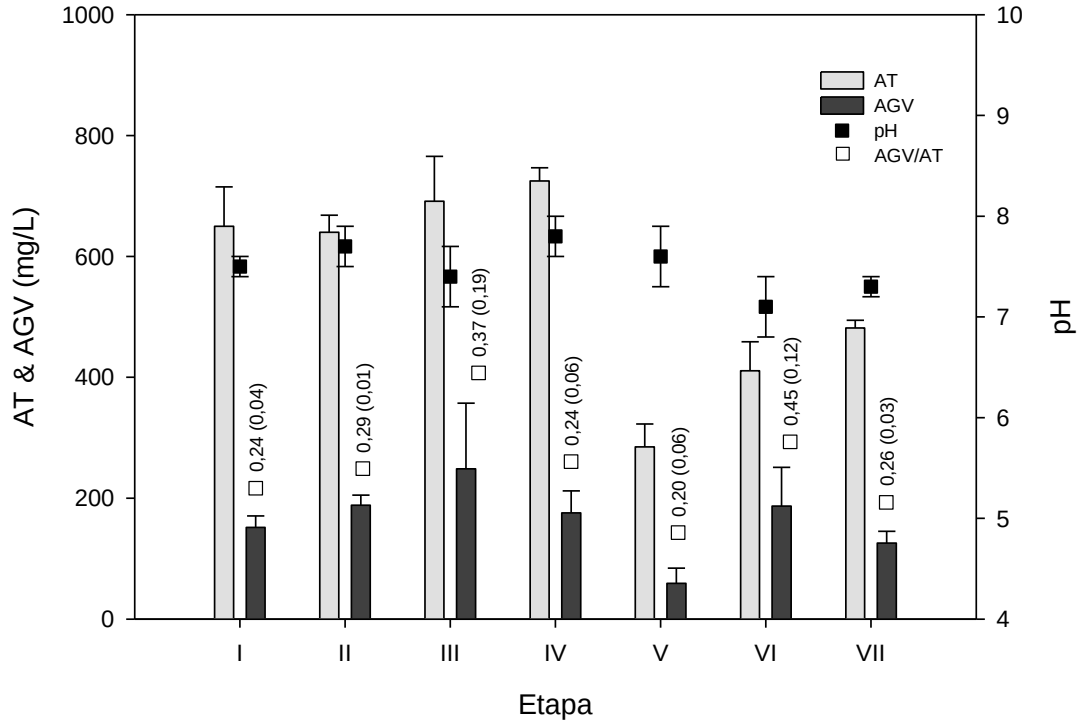


Figura 5.9: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/M.}$

Os valores médios de pH dos efluentes dos reatores variaram de 7,0 a 8,0, estando próximos da faixa (6,6 - 7,4) recomendada por Speece (1996) para um bom desempenho de reatores anaeróbios. Esses resultados estão, ainda, de acordo com o indicado por Pearce *et al*. (2003), os quais afirmam que o pH ótimo para remoção de cor é, geralmente, um valor neutro ou levemente alcalino e que as taxas de remoção de cor tendem a decrescer rapidamente em valores de pH bastante ácidos ou bastante alcalinos.

Embora os reatores R_1, $R_{2,A}$ e $R_{2,M}$ tenham apresentado, em algumas etapas, valores de AGV/AT um pouco maiores do que 0,4, o que, de acordo com Behling *et al*. (1997), indicaria leve instabilidade operacional dos reatores, isso não foi constatado, já que os valores de pH se mantiveram próximos à neutralidade. Logo, a partir desses resultados, supõe-se que a alcalinidade total de todos os reatores foi suficiente para garantir a neutralização dos AGV não consumidos pelos microrganismos metanogênicos, evitando a acidificação dos reatores, o que comprometeria o seu desempenho.

Ainda em relação à alcalinidade total, é conveniente lembrar que o tampão bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) era adicionado na proporção de 1g para cada 1g de DQO de etanol (substrato doador de elétrons). Portanto, isso justifica a grande variação dos valores de alcalinidade observada em algumas etapas do experimento. No entanto, essa variação não é preocupante, já que Isik e Sponza (2005a), ao investigarem a influência da alcalinidade no processo de descoloração do corante CR em reator UASB, não encontraram qualquer evidência da relação entre a alcalinidade e as eficiências de remoção de cor desse corante.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os valores médios de DQO afluente e efluente dos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios (R_2), assim como seu desempenho quanto à remoção de DQO.

Observa-se, pelo gráfico da Figura 5.10, que a eficiência média de remoção de DQO do R_1 diminuiu com o aumento da concentração de CR (etapas II, III e IV). A princípio, pode-se pensar que houve inibição da microbiota pela toxicidade do corante. Entretanto, ao atentar para os valores de DQO afluente (A_1) e efluente (E_1) representados no gráfico, nota-se que há um aumento gradativo. Esse aumento corresponde ao adicional de corante de cada etapa. Como o corante faz parte da fração recalcitrante da DQO inicial, ele não é removido, mas apenas reduzido às aminas aromáticas.

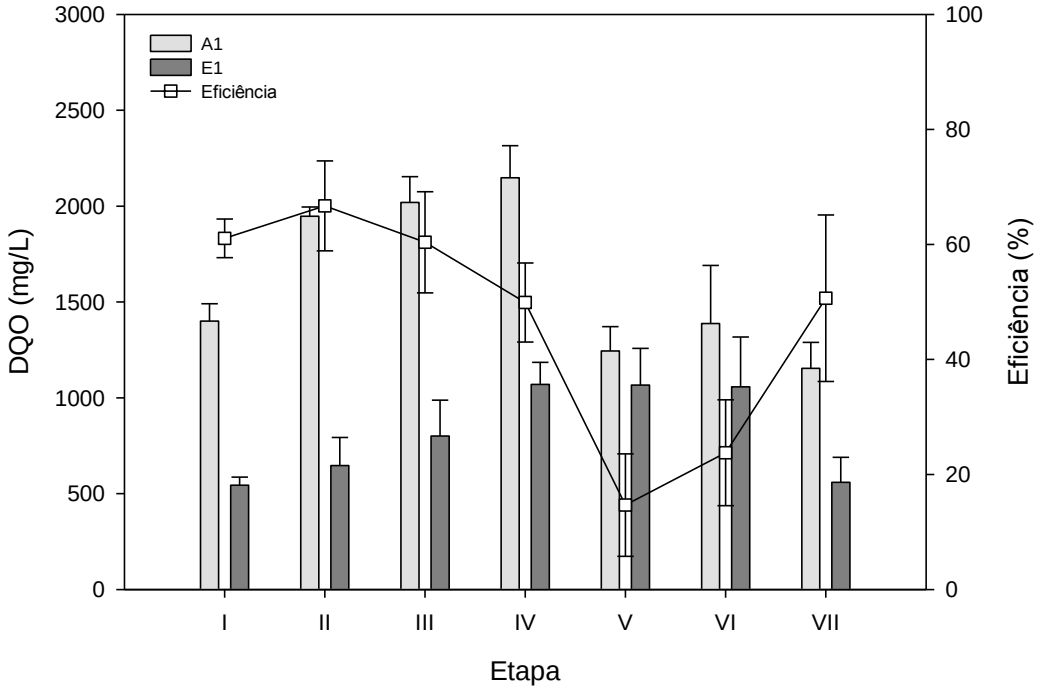


Figura 5.10: Valores médios de DQO afluente e efluente (eixo y esquerdo) e eficiência média de remoção (eixo y direito) do reator R_1.

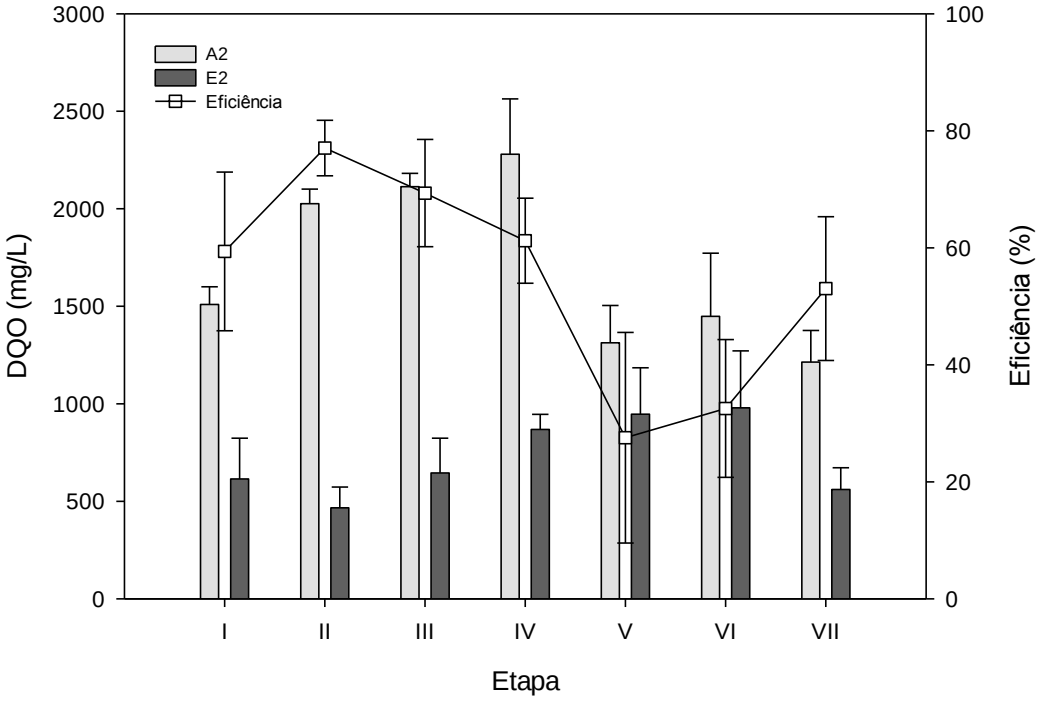


Figura 5.11: Valores médios de DQO afluente e efluente (eixo y esquerdo) e eficiência média de remoção (eixo y direito) do reator R_2.

Segundo Isik e Sponza (2005a), 100mg/L de CR equivalem a uma DQO de 74,6mg/L. Logo, 210 e 420mg/L (0,3 e 0,6mM) de CR equivalem, respectivamente, 156,7 e 313,3mgDQO/L, que é aproximadamente a diferença aritmética entre os valores médios de DQO efluente das etapas II e III (153,9mg/L) e entre os das etapas III e IV (269,4mg/L) do R_1. Então, a diferença entre o valor inicial e final da DQO permaneceu praticamente constante. Comportamento similar pode ser observado no R_2 (Figura 5.11).

Brás *et al*. (2005) também relataram que o aumento da concentração do corante *Acid Orange* 7 de 60mg/L para 300mg/L, em reator UASB, levou a um crescimento dos níveis de DQO total no efluente tratado, o que ocasionou uma redução da remoção global média de DQO de 92% para 67%. Entretanto, assim como constatado no presente trabalho, isso não pareceu ser um indicativo de efeito inibitório do corante na remoção de carga orgânica, já que se verificou que a remoção de acetato (DQO biodegradável) permaneceu aproximadamente constante com a variação da carga do corante. Portanto, os autores chegaram à mesma conclusão de que, aparentemente, a contribuição do corante e dos seus metabólitos na DQO afluente e efluente é quase a mesma, e a DQO residual poderia, então, ser atribuída, essencialmente, ao corante não reduzido ou aos seus metabólitos.

Em relação às etapas IV, V e VI, nas quais se variou a concentração do etanol, percebe-se que houve uma queda significativa na eficiência média de remoção de DQO da etapa IV para a V, e, na etapa seguinte, um leve aumento em ambos os sistemas (Figuras 5.10 e 5.11). Nota-se claramente que o efluente final dessas etapas permaneceu, praticamente, inalterado, ou seja, a fração recalcitrante, da qual o CR faz parte, continuou a mesma, pois não houve alteração da sua composição. Então, a eficiência média sofreu alteração porque, simplesmente, a quantidade de matéria orgânica biodegradável (etanol) afluente variou.

Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Isik e Sponza (2005a), os quais observaram redução da eficiência de remoção de DQO de 78% para 68% de um reator UASB tratando de efluente sintético contendo CR (100mg/L), ao reduzirem a concentração de glicose (doador de elétrons) de 500 para 100 mg/L, pelos mesmos motivos já mencionados (redução da parcela biodegradável).

Em seguida, quando o TDH dos reatores foi reduzido à metade (etapa VII), observa-se, pelas Figuras 5.10 e 5.11, um aumento da eficiência total de remoção de DQO em relação à etapa anterior, apesar de as características dos afluentes terem sido as mesmas. Nota-se, inclusive, que a DQO final foi menor do que as das etapas anteriores. A partir desses resultados, pode-se sugerir que, com menores tempos de detenção, o lodo dos reatores passaria menos tempo em contato com as aminas aromáticas, já que o CR é de certa forma,

rapidamente reduzido, o que poderia ter diminuído o efeito inibitório dos subprodutos, potencialmente tóxicos e subseqüente aumento da eficiência de remoção de DQO dos sistemas.

Supõe-se que a concentração de aminas aromáticas nos sistemas, durante as etapas VI e VII, foi praticamente a mesma, pois, de acordo com os resultados de remoção de cor (item 5.1.4), as eficiências médias totais diferiram em cerca de apenas 1%. Logo, isso reforça a idéia de que as eficiências de remoção de DQO não aumentaram devido à redução da concentração de aminas aromáticas, mas sim devido apenas ao menor tempo de exposição do lodo aos subprodutos.

Dos Santos *et al*. (2005), ao contrário do apresentado nesta pesquisa, observaram redução na remoção de DQO de reator EGSB tratando efluente têxtil sintético contendo 1,25 g/L do corante azo *Reactive Red* 2. A eficiência média caiu de 83 para 69% quando o TDH passou de 10 para 2,5 horas. Çinar *et al*. (2008), no entanto, evidenciaram resultados contraditórios ao reduzirem o tempo de reação anaeróbio de um RBS anaeróbio-aeróbio, que tratava o azo corante azo *Reactive Violet* 5 (100 mg/L), de 24 para 12 e, em seguida, para 6 horas. Na primeira redução, a remoção média de DQO diminuiu de 87 para 78%, enquanto, na segunda, aumentou para 84%.

5.2. Remoção de cor de efluente têxtil real usando reatores UASB de um e dois estágios

5.2.1. Aclimatação

Após a operação dos sistemas de um e dois estágios com o efluente têxtil sintético, os mesmos passaram por uma nova fase de aclimatação, que precedeu a fase de operação com o efluente têxtil real. Durante essa aclimatação foi utilizada glicose como doador de elétrons.

O desempenho geral, obtido durante o período de aclimatação (etapa I) é mostrado na Tabela 5.5. Ambos os sistemas apresentaram boa estabilidade durante esse período. A remoção média de DQO obtida pelos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2 = $R_{2,A}$ + $R_{2,M}$) foi de 70,7 e 77,5%, respectivamente. Verifica-se uma maior capacidade de remoção de DQO quando comparada à etapa I anterior (item 5.1.1) que apresentou eficiências médias de 61,1 e 59,4%, respectivamente, o que demonstra que a biomassa nessa nova etapa de aclimatação já se encontrava adaptada às condições operacionais utilizadas nessa pesquisa. Adicionalmente, percebeu-se um melhor desempenho do sistema de duas fases em relação ao de uma fase, quanto à remoção da matéria orgânica.

Tabela 5.5: Desempenho dos sistemas de um e dois estágios durante a aclimatação.

Reator	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	pH	AT (mg/L)	AGV (mg/L)	AGV/AT
R_1	1055,8 (81,9)	70,7 (17,6)	7,3 (0,1)	627,5 (39,5)	142,2 (53,0)	0,25 (0,08)
R_2	1108,9 (55,1)	77,5 (17,1)	7,2 (0,2)	630,0 (41,8)	115,3 (26,4)	0,20 (0,04)

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Os valores médios de pH dos efluentes estiveram sempre próximos da faixa de 6,6 a 7,4 recomendada para o desempenho ideal de reatores anaeróbios (SPEECE 1996), indicando, portanto, um metabolismo ativo dos microrganismos metanogênicos (SOMASIRI *et al*., 2008). Além disso, a relação AGV/AT manteve-se sempre abaixo de 0,4 ratificando a estabilidade operacional dos sistemas.

5.2.2. Remoção de cor do efluente têxtil real

Após a fase de aclimatação, os sistemas de um e dois estágios foram alimentados com efluente têxtil real. O desempenho geral dos sistemas na remoção de cor é mostrado na Figura 5.12, e os valores médios de suas eficiências, assim como os valores das absorbâncias afluentes e efluentes, são exibidos na Tabela 5.6.

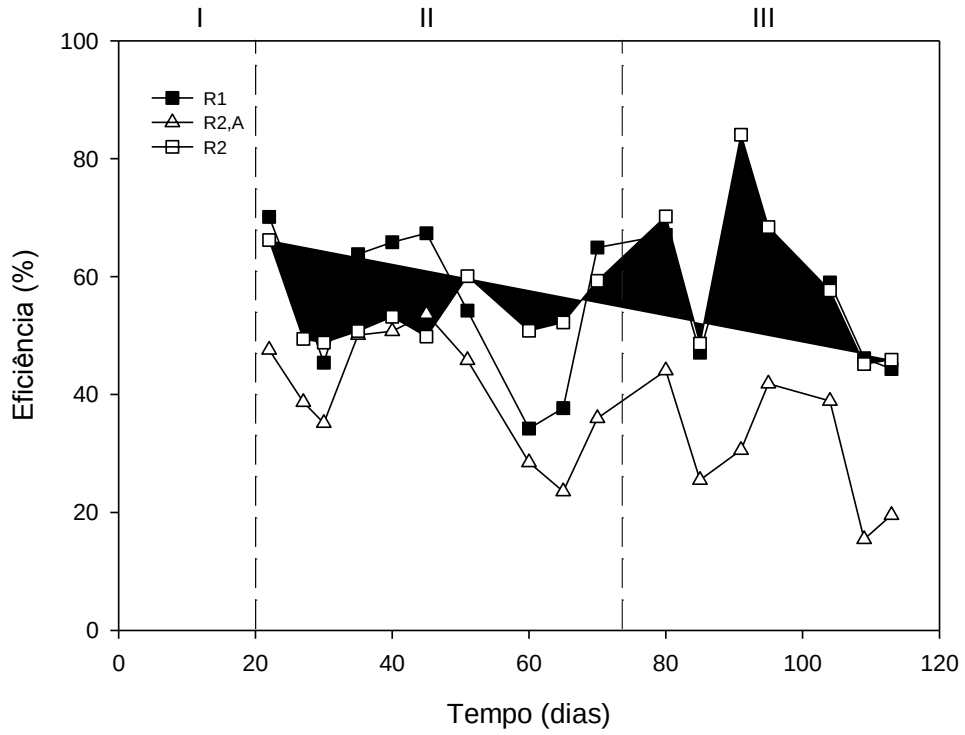


Figura 5.12: Eficiência de remoção de cor do efluente têxtil real nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Observa-se, pela Tabela 5.6, que durante a fase II, caracterizada pela adição de etanol (1g DQO/L), as eficiências de descoloração média dos sistemas de um e dois estágios foram respectivamente, 55,9 e 54,1%, os quais apresentaram variações consideráveis de remoção, conforme visto na Figura 5.12. Verifica-se que, estatisticamente, os sistemas apresentaram desempenhos semelhantes ($p = 0,427$), embora seja válido ressaltar que o sistema de dois estágios mostrou maior estabilidade, visto que seu desvio padrão foi duas vezes menor que o sistema de um estágio.

Tabela 5.6: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente têxtil real nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Etapa	Etanol (g DQO/L)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
II	1,0	R_1	0,477 (0,140)	0,196 (0,022)	55,9 (12,9)
		$R_{2,A}$	0,483 (0,118)	0,275 (0,027)	40,9 (10,1)
		R_2	0,483 (0,118)	0,221 (0,058)	54,1 (5,8)
III	-	R_1	0,658 (0,127)	0,278 (0,038)	56,3 (10,8)
		$R_{2,A}$	0,668 (0,151)	0,449 (0,045)	30,8 (11,2)
		R_2	0,668 (0,151)	0,255 (0,069)	60,0 (14,7)

O desvio padrão é exibido entre parênteses

É provável que as variações nas eficiências de descoloração sejam, em parte, devido às características do efluente têxtil real, pois sua composição variava de acordo com o processo produtivo da indústria.

É possível perceber que as eficiências médias de remoção de cor (Tabela 5.6) são menores do que as obtidas nos experimentos conduzidos com o corante CR. Contudo, embora os números possam indicar que os sistemas de tratamento empregados são menos aptos a descolorir o efluente real, isso não é o que provavelmente acontece. É importante salientar que a cor do efluente real era bem inferior à do efluente sintético contendo o corante CR, o que, de certa forma, justifica valores não tão altos de eficiência durante o experimento com efluente real.

Entretanto, Somasiri *et al*. (2008), utilizando um reator UASB (TDH = 24 h) suplementado com nutrientes e glicose para tratar efluente têxtil real (DQO_{Total} = 6 g/L), cuja absorbância média inicial no comprimento de onda de máxima absorbância (λ = 580 nm) era de apenas 0,35, conseguiram obter, aproximadamente, 95% de remoção de cor. Nota-se que a eficiência média de descoloração foi bem superior ao deste experimento, embora o valor de absorbância do efluente usado por esses autores seja, até mesmo, um pouco menor do que o do efluente desta pesquisa.

Por outro lado, os resultados aqui apresentados foram melhores do que os alcançados por Sem; Demirer (2003), que utilizaram um Reator de Leito Fluidizado (RLF), operado a um TDH de 24 horas, no tratamento de um efluente têxtil real adicionado de glicose (500 mg/L) e nutrientes, obtendo eficiências de remoção de cor na faixa de 40 a 44%. É importante salientar que, para alguns efluentes têxteis, é difícil medir sua absorbância devido

à ausência de picos expressivos no seu espectro visível, o que pode ter contribuído para as baixas eficiências apresentadas.

Objetivando-se estudar a remoção de cor do efluente têxtil real, utilizando, como doador de elétrons, a carga orgânica contida no próprio efluente, interrompeu-se a adição de etanol nos afluentes aos sistemas anaeróbios (etapa III).

Observa-se, a partir da Tabela 5.6, que nessa etapa, os sistemas de um e dois estágios apresentaram eficiências de descoloração média de 56,3 e 60,0%, respectivamente. De forma similar à etapa II, consideráveis variações foram obtidas nos valores de eficiência nos dois sistemas (Figura 5.12).

Apesar da eficiência de remoção de cor do sistema de dois estágios ter sido superior (60%), estatisticamente, não foi encontrada diferença entre as médias de descoloração dos sistemas na etapa III ($p = 0,805$). Tal fato, certamente, foi motivado pelos elevados coeficientes de variação obtidos em cada sistema.

Devido à competição pelos elétrons entre os corantes a as arquéias metanogênicas, espera-se que as maiores taxas de descoloração sejam obtidas com elevadas concentrações de substrato. Assim, os doadores de elétrons, em geral, são adicionados em excesso quando comparado as necessidades estequiométricas para a redução de corantes (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

De forma inesperada, a retirada do etanol não provocou queda nos desempenhos dos sistemas quanto à descoloração do efluente têxtil real. Pelo contrário, o sistema de dois estágios teve sua eficiência elevada de 54,1 para 60% na ausência de fonte externa de doador de elétrons. Esta constatação levou a presumir que a carga orgânica contida na composição do efluente têxtil real era assimilável pela biomassa contida nos reatores, ou seja, que existia um composto orgânico que funcionava como doador de elétrons e que não limitava o processo de descoloração.

5.2.3. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas

Nas Figuras 5.13 a 5.15, podem ser observados os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT dos reator R_1, $R_{2/A}$ e $R_{2/M}$ tratando efluente têxtil real.

Verifica-se que os valores de pH, no reator R_1, $R_{2/A}$ e $R_{2/M}$, em todas as etapas mantiveram-se sempre próximos à neutralidade, apresentando condições ótimas de operação. Ressalta-se que nas fases II e III, quando os sistemas eram alimentados com efluente têxtil

real, os valores de pH foram um pouco superiores (7,7) em comparação à fase de aclimatação (7,2). Supõe-se que tal fato esteja relacionado à própria composição do efluente têxtil, tendo característica predominantemente alcalina. Lembrando que o efluente têxtil quando coletado apresentava pH próximo de 10, sendo corrigido para valores em torno da neutralidade.

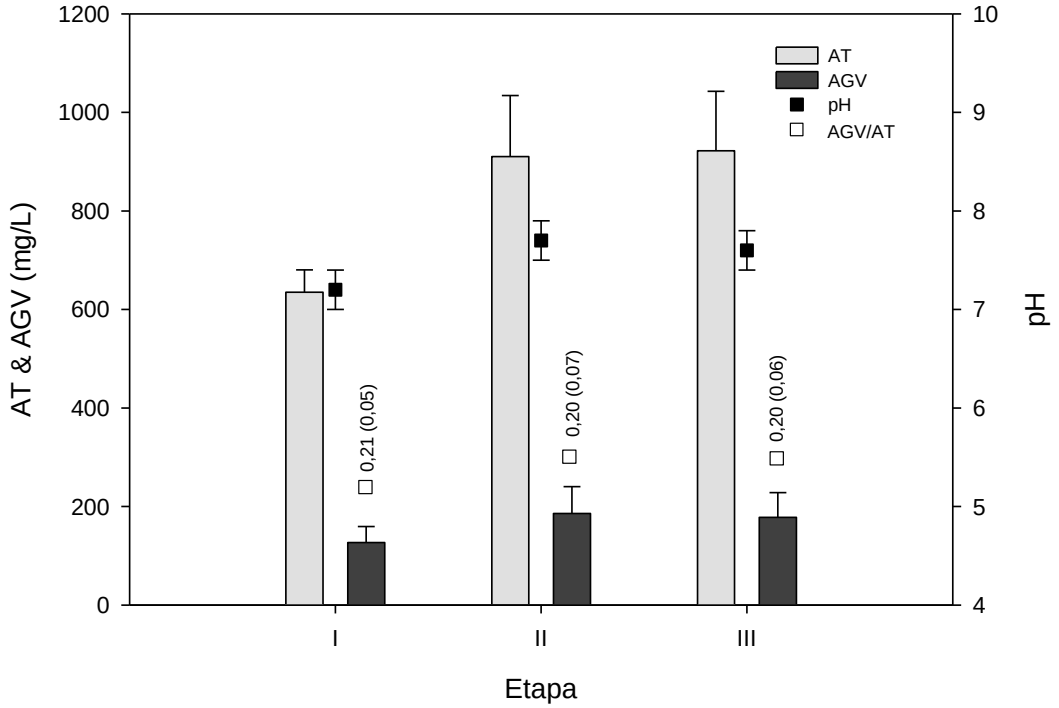


Figura 5.13: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_1.

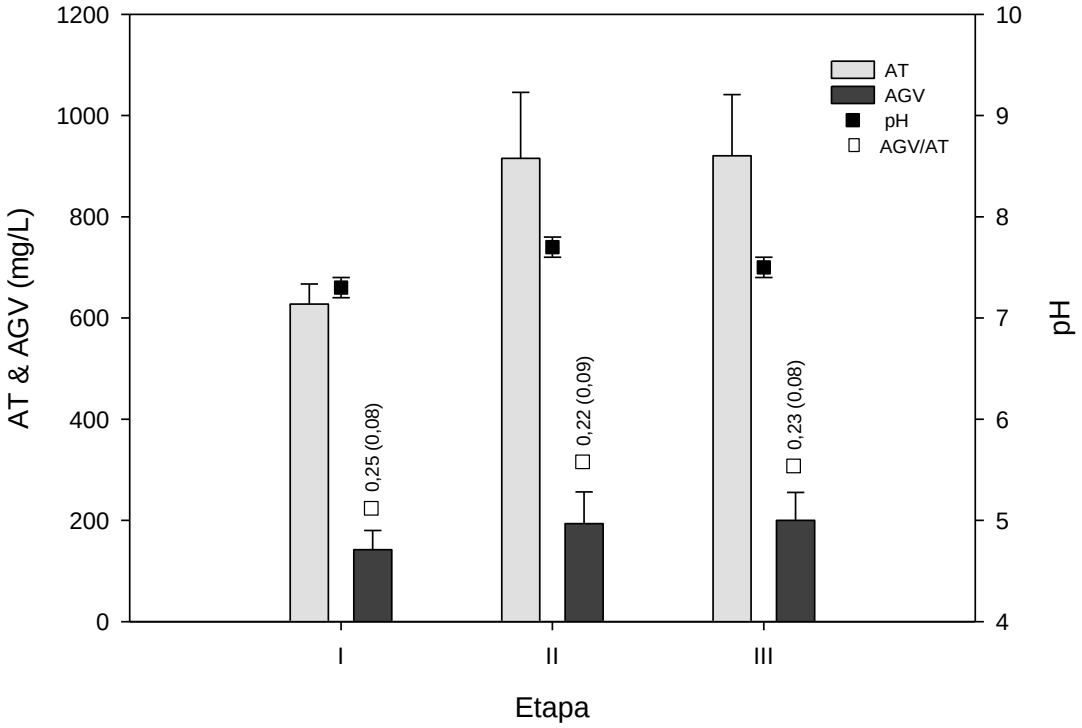


Figura 5.14: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/A}$.

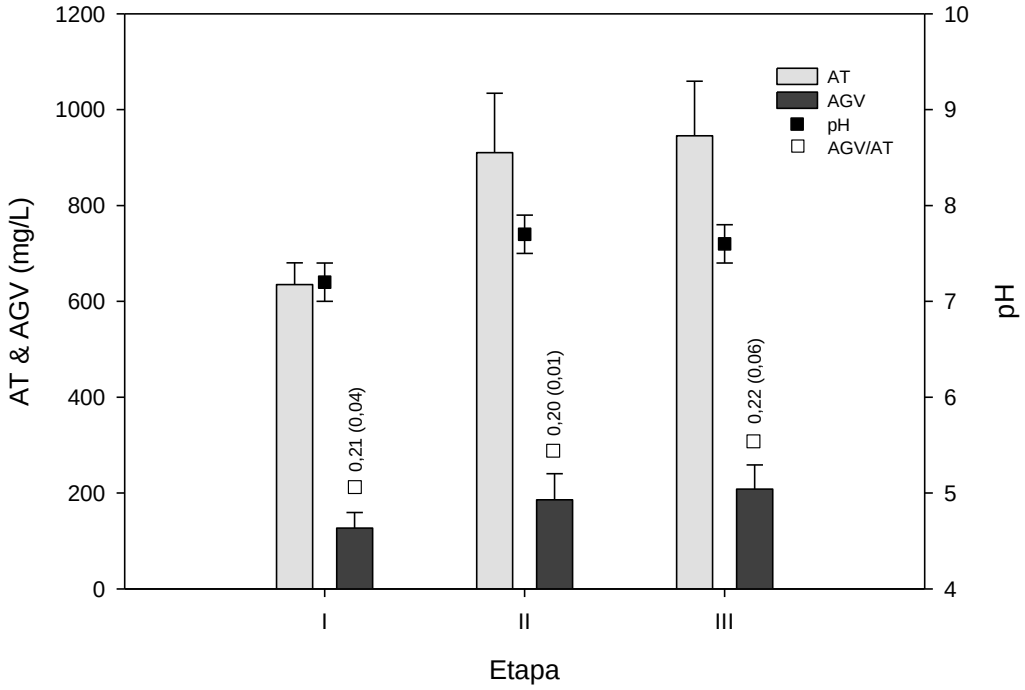


Figura 5.15: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator $R_{2/M}$.

Durante a fase de aclimatação (etapa I), as alcalinidades totais, em todos os reatores, estiveram próximo à 600mg/L, já nas etapas seguintes os valores ficaram em torno de 900mg/L. Como em todas as etapas foram adicionadas as mesmas quantidades de bicarbonato de sódio, essa diferença, certamente, é devido à alcalinidade contida no efluente têxtil após a correção de pH. Todavia, não se investigou se essa alcalinidade residual seria suficiente para manter os reatores em condições operacionais ideais.

Assim, a alcalinidade presente nos reatores, mostrou-se suficiente para manter os valores de pH próximos da faixa ideal. Van Handel; Lettinga (1994) obtiveram condições estáveis operando um reator anaeróbio com AT entre 220 e 390mg/L. Por outro lado, Mustafa e Delia (2005) e Wilcox *et. al*. (1995) relataram que um sistema anaeróbio necessita de uma alcalinidade entre 1000 e 3000 mg/L para manter condições operacionais estáveis.

Os valores dos ácidos graxos voláteis, em todos os reatores, estiveram sempre abaixo de 200mg/L. Assim, a concentração dos AGVs foi menor que o limite crítico (250mg/L), no qual o sistema anaeróbio apresenta instabilidade (Speece, 1996).

Na verdade, sabe-se que o valor do pH, principal parâmetro operacional, é conduzido pelas interações entre carbonatos e ácidos graxos de cadeia curta. Devido a isso, é sugerida a relação AGV/AT como uma medida mais sensível quanto à estabilidade do digestor anaeróbio, sendo 0,4 o valor crítico. Assim, verifica-se que, em todos os reatores esse limite foi atingido com certa folga, o que demonstrava que os sistemas, em todas as fases, não apresentaram qualquer instabilidade operacional.

Na Tabela 5.7 são mostradas as concentrações médias de DQO iniciais e finais, assim como a eficiência de remoção desse parâmetro nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2).

Tabela 5.7: DQO afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO nos sistemas de um e dois estágios.

Etapa	DQO adicionada (g DQO/L)	Reator	DQO afluente (mg/L)	DQO efluente (mg/L)	Eficiência (%)
I	1,0[a]	R_1	1055,8 (81,9)	304,3 (177,6)	70,7 (17,6)
		R_2	1108,9 (55,1)	254,5 (201,6)	77,5 (17,1)
II	1,0[b]	R_1	1532,7 (248,5)	601,7 (131,3)	60,3 (8,1)
		R_2	1640,7 (271,3)	508,7 (171,7)	69,3 (7,6)
III	-	R_1	807,4 (82,8)	400,0 (97,7)	50,8 (8,3)
		R_2	787,4 (44,5)	283,2 (95,2)	64,4 (10,3)

a – Glicose. b – Etanol. O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Na etapa II a DQO afluente era composta pela matéria orgânica contida no efluente da indústria têxtil mais a parcela devido à adição de etanol na concentração teórica de 1000mg/L. Nessa etapa, os sistemas de um e dois estágios apresentaram remoções de DQO de 60 e 69%, respectivamente.

Somasiri *et al*. (2008), utilizando um reator UASB (TDH = 24 h) suplementado com nutrientes e glicose para tratar efluente têxtil real (DQO_{Total} = 6 g/L), obtiveram remoção de DQO acima de 97%. Nota-se que a eficiência média foi bem superior ao deste experimento, e o valor médio da DQO efluente (~200 mg/L) foi menor do que os aqui mostrados (~500 mg/L).

Sen e Demirer (2003), por sua vez, utilizando um RLF (TDH = 24 h) no tratamento de um efluente têxtil real adicionado de glicose (500 mg/L) e nutrientes, alcançaram eficiências de remoção de DQO na faixa de 62 a 66%, valores próximos aos obtidos pelos reatores do presente trabalho.

Para a etapa III, em que apenas a DQO presente no esgoto têxtil real contribuía para o metabolismo microbiano, as concentrações afluentes médias encontradas foram próximas a 800mg/L. Nessa etapa, apenas 50,8% da DQO foi removida pelo sistema de um estágio, enquanto o sistema de dois estágios removeu mais de 64%, apresentando uma DQO média residual de menos de 300mg/L.

Percebe-se que nas condições empregadas neste experimento, a carga orgânica do efluente têxtil real não apresentou recalcitrância quando exposta à biomassa anaeróbia. Tendo em vista que, para o sistema de dois estágios (R_2), a DQO efluente da etapa III foi bem próxima da fase de aclimatação (etapa I) em que a fonte de carbono presente era exclusivamente glicose (Tabela 5.7).

O sistema de dois estágios mostrou-se mais eficiente na remoção de DQO em todas as fases de operação, fazendo-se acreditar que a separação das fases acidogênica e metanogênica favorece a degradação da matéria orgânica.

Ambos os sistemas de tratamento apresentaram redução na remoção de DQO quando exposta exclusivamente à carga orgânica do esgoto real (Tabela 5.7). Entretanto, essa queda não afetou a eficiência de descoloração (Tabela 5.6), pois, apesar da quantidade de substrato disponível ter sido menor, ainda foi suficiente para proporcionar a redução dos corantes presentes no esgoto têxtil.

5.3. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Reactive Black 5* (RB5) usando reatores UASB de um e dois estágios

5.3.1. Desempenho dos sistemas na fase de aclimatação

O desempenho geral dos sistemas anaeróbios utilizados durante o período de aclimatação (etapa I) é mostrado na Tabela 5.8. Ambos os sistemas apresentaram boa estabilidade durante esse período. A remoção média de DQO obtida pelos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2,A} + R_{2,M}$) foi de 81,3 e 80,3%, respectivamente.

Tabela 5.8: Desempenho dos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2) durante a fase de aclimatação.

Reator	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	pH	AT (mg/L)	AGV (mg/L)	AGV/AT
R_1	840,0 (73,3)	81,3 (3,3)	7,5 (0,1)	400,9 (15,8)	44,6 (13,9)	0,11 (0,03)
R_2	840,0 (73,3)	80,3 (6,0)	7,6 (0,1)	385,5 (12,1)	49,4 (14,1)	0,13 (0,04)

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Os valores médios de pH dos efluentes estiveram sempre próximos da faixa de 6,6 a 7,4 recomendada para o desempenho ideal de reatores anaeróbios (SPEECE 1996), indicando, pois, um metabolismo ativo dos microrganismos metanogênicos (SOMASIRI *et al*., 2008).

Segundo Behling *et al*. (1997), um bom indicador da estabilidade operacional de reatores anaeróbios é a relação AGV/AT, cujo valor ideal deve ser inferior a 0,40. Os dois sistemas apresentaram valores médios de AGV/AT dentro da faixa ideal. Indicando que havia alcalinidade suficiente nos reatores para neutralizar os ácidos formados, incluindo os AGV não consumidos pelas arquéias metanogênicas. Dessa forma, os valores de pH são mantidos, praticamente, constantes e próximos à faixa ideal, evitando, assim, a acidificação (ou azedamento) dos reatores, que comprometeria o seu desempenho.

5.3.2. Efeito da concentração do corante RB5 na remoção de cor

Após a obtenção de condições operacionais estáveis nos reatores (Etapa I), passou-se a introduzir o corante RB5 nos dois sistema, inicialmente à concentração de 100 mg/L (Etapa II). A Figura 5.16 mostra os valores de eficiência de remoção de cor ao longo do tempo para os sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_{2/A}$ e R_2). Os valores médios das

eficiências e a representação dos dados no Boxplot são mostrados na Tabela 5.9 e Figura 5.17, respectivamente.

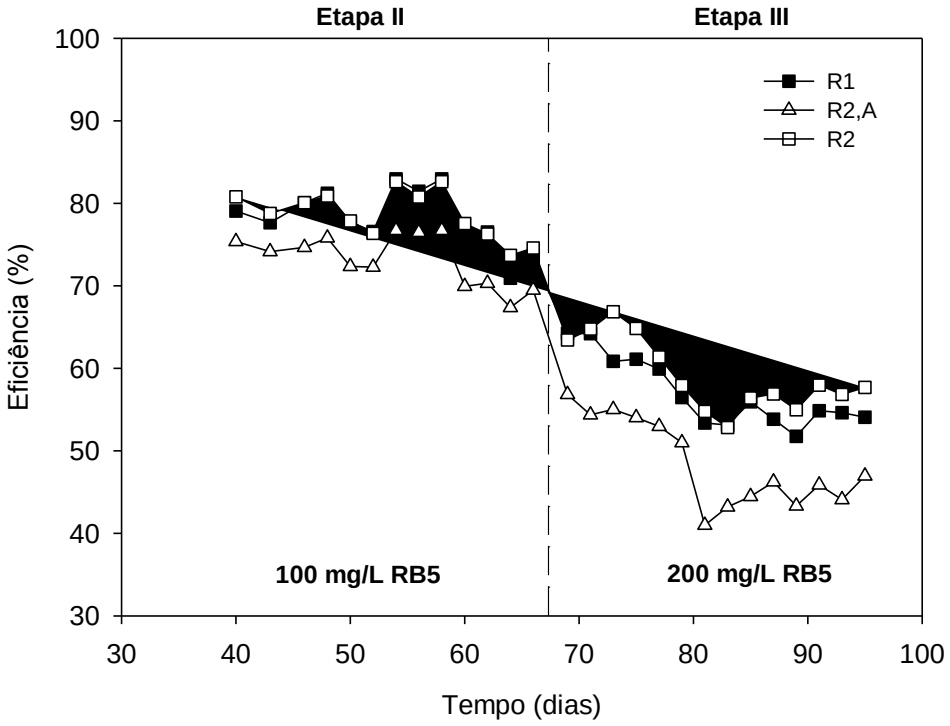


Figura 5.16: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RB5 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Tabela 5.9: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RB5 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

Etapa	RB5 (mg/L)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
II	100	R_1	0,840 (0,049)	0,183 (0,025)	78,1 (3,7)
		$R_{2,A}$	0,840 (0,049)	0,224 (0,021)	73,2 (3,1)
		R_2	0,840 (0,049)	0,178 (0,021)	78,7 (2,9)
III	200	R_1	2,090 (0,048)	0,899 (0,101)	57,0 (4,2)
		$R_{2,A}$	2,090 (0,048)	1,070 (0,119)	48,9 (4,9)
		R_2	2,090 (0,048)	0,856 (0,101)	59,1 (4,4)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

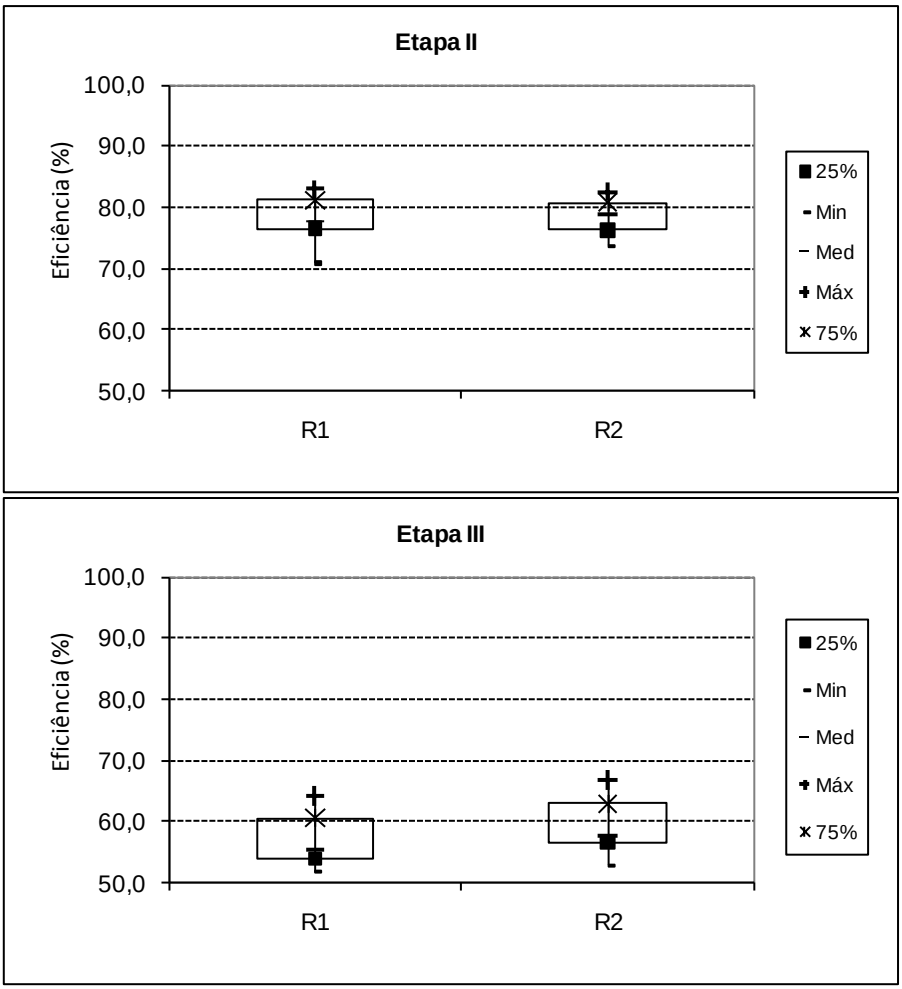


Figura 5.17: Boxplot das eficiências de remoção do RB5 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II e III.

De acordo com a Figura 5.16, durante a etapa II, os dois sistemas apresentaram eficiências praticamente semelhantes ao longo do tempo. Os valores médios, nessa etapa, foram de 78,1 e 78,7% nos sistemas de um (R_1) e dois estágios (R_2), respectivamente. Ressalta-se que no sistema de dois estágios, o reator acidogênico ($R_{2/A}$) apresentou remoção média acima de 73%, e cerca de 93% do total obtido no sistema R_2, mesmo operando com TDH de apenas 3h. Portanto, pode-se inferir que o reator acidogênico foi o maior responsável pela descoloração obtida pelo sistema de dois estágios, ficando o reator metanogênico ($R_{2,M}$), de TDH igual a 9 horas, responsável por apenas melhorar a qualidade final do efluente.

Assim, os elevados valores de eficiência encontrados para o reator acidogênico, operando com TDH de apenas 3h, corroboram com os resultados obtidos por Sponza e Isik (2002), no qual, foi verificado mais de 80% de remoção do RB5 (100mg/L) em um reator UASB com TDH de 3h. Segundo os autores supracitados, esses resultados podem ser explicados pelo baixo tempo requerido (2h) para a completa quebra da ligação azo do corante

Reactive Black 5. Em outras palavras, a descoloração redutiva desse corante azo sob condições anaeróbias ocorre em baixo TDH, no entanto, os subprodutos obtidos da quebra do corante, tais como as aminas aromáticas, não são metabolizadas, resultando em DQO residual. Assim, TDH maiores são requeridos para a mineralização parcial da DQO e dos subprodutos.

Na Figura 5.17 é possível verificar que, na etapa II, o sistema R_2 apresentou uma estabilidade ligeiramente superior ao R_1, evidenciada pelo menor desvio padrão (Tabela 5.9). O teste estatístico mostrou que, nessa etapa, os sistemas de um e dois estágios apresentaram desempenhos semelhantes ($p = 0,939$) na descoloração do RB5.

Na etapa III, a concentração do corante RB5 foi aumentada para 200mg/L. Nessa etapa, os dois sistemas apresentaram uma queda significante em suas eficiências de remoção de cor, como mostrado na Figura 5.16. Para o sistema R_1, o aumento da concentração do corante provocou a redução da eficiência de descoloração de 78,1 para 57,0%, enquanto que no sistema R_2, a eficiência média caiu de 78,7 para 59,1% (Tabela 5.9). De forma similar, o reator acidogênico teve sua eficiência média reduzida para aproximadamente 49%, ainda assim, sendo responsável por 83% da remoção de cor obtida no sistema de dois estágios (R_2), tendo o reator metanogênico contribuído com de 17%. Embora o sistema R_2 tenha apresentado eficiências um pouco superior ao sistema R_1 durante toda a etapa III (Figura 5.16), não foi verificada, pela análise estatística dos dados ($p = 0,113$), diferença entre os desempenhos dos sistemas em relação à remoção de cor do RB5.

De modo geral, pode-se perceber que, o aumento da carga de corante RB5 (8,3 para 16,6 $g.m^{-3}.h^{-1}$) no efluente sintético provocou a queda de desempenho dos sistemas anaeróbios de um e dois estágios, possivelmente pelo efeito tóxico do corante, uma vez que os outros parâmetros operacionais mantiveram-se constantes. Tal efeito não foi observado nos experimentos conduzidos por Sponza; Isik (2002), em que foi avaliada a remoção de cor do corante RB5 em um reator UASB suplementado com 3000mg/L de DQO (Glicose) no qual foram aplicadas diferentes cargas de corante, que variaram de 3,4 até 33,3 $g.m^{-3}.h^{-1}$, nesse estudo, o aumento da concentração do corante não afetou significativamente a remoção da cor, e suas eficiências estiveram entre 73 e 84%.

5.3.3. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com efluente sintético contendo o corante RB5

Na Tabela 5.10, pode ser observado os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT dos reator R_1, $R_{2/A}$ e $R_{2/M}$ tratando o efluente sintético com o corante azo RB5.

Tabela 5.10: Valores médios dos parâmetros operacionais dos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios ($R_{2/A}$ e $R_{2/M}$) operados com efluente sintético contendo o corante RB5.

Etapa	Reator	Parâmetros Operacionais			
		pH	AT (mg/L)	AGV(mg/L)	AGV/AT
I (sem RB5)	R_1	7,5 (0,1)	400,9 (15,8)	44,6 (13,9)	0,11 (0,03)
	$R_{2/A}$	7,4 (0,2)	390,9 (13,8)	62,2 (25,1)	0,16 (0,07)
	$R_{2/M}$	7,6 (0,1)	385,5 (12,1)	49,4 (14,1)	0,13 (0,04)
II (100mg/L RB5)	R_1	7,2 (0,4)	458,0 (94,7)	498,1 (293,2)	1,07 (0,63)
	$R_{2/A}$	7,1 (0,3)	481,0 (123,7)	547,9 (194,7)	1,19 (0,56)
	$R_{2/M}$	7,9 (0,1)	541,0 (138,1)	215,8 (150,9)	0,40 (0,30)
III (200mg/L RB5)	R_1	7,4 (0,2)	575,0 (59,7)	597,2 (103,8)	1,06 (0,25)
	$R_{2/A}$	7,5 (0,3)	565,0 (59,2)	538,8 (165,4)	0,98 (0,35)
	$R_{2/M}$	7,9 (0,3)	587,5 (81,8)	458,6 (268,4)	0,81 (0,46)

AT – Alcalinidade total, AGV – Ácidos Graxos Voláteis, desvio padrão é mostrado entre parênteses.

Os valores médios de pH nos efluentes dos reatores variaram entre 7,1 e 7,9, estando próximos da faixa (6,6 - 7,4) recomendada por Speece (1996) para um bom desempenho de reatores anaeróbios.

De acordo com a Tabela 5.10, a introdução do corante RB5 (etapa II) elevou consideravelmente a concentração de AGV nos sistemas. No reator R_1, o valor médio desse parâmetro foi de 498,1 mg/L, dez vezes superior ao valor médio obtido durante o período de aclimatação (etapa I). O mesmo ocorreu no reator acidogênico ($R_{2/A}$), em que a concentração de AGV foi elevada de 62,2 para 547,9mg/L. No reator metanogênico ($R_{2/M}$), entretanto, a concentração de AGV foi bem inferior aos demais reatores (R_1 e $R_{2/A}$) com cerca de 215 mg/L.

Ressalta-se que um sistema de tratamento anaeróbio requer um balanço entre os microrganismos acidogênicos e metanogênicos. A manutenção desse equilíbrio é

normalmente indicado pela baixa concentração de AGV e estabilidade do pH no meio. Assim, condições ambientais desfavoráveis como queda de pH, acúmulo de AGV e toxicidade por metabólitos podem inibir a metanogênese, comprometendo a eficiência do sistema (Kuai *et al.*,1998).

Assim, em relação aos valores de AGV/AT mostrados na Tabela 5.10, percebe-se que os reatores R_1 e $R_{2/A}$ apresentaram considerável instabilidade após a introdução do corante (etapa II), como valores médios de AGV/AT superiores a 1,0. Já no reator metanogênico o valor médio da relação AGV/AT foi de 0,4, estando, portanto, bem próximo do valor ideal.

Com o aumento da concentração do corante RB5 para 200mg/L (etapa III), os reatores R_1 e $R_{2/A}$ permaneceram com elevada concentração de AGV no meio e com a relação AGV/AT próximo de 1,0. No reator metanogênico ($R_{2/M}$), verificou-se o acúmulo de AGV e com isso o valor médio da relação AGV/AT foi elevada para 0,81, apresentando, portanto, indícios de instabilidade operacional.

Na Tabela 5.11 é mostrada a estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RB5.

Tabela 5.11: Estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RB5.

		Reator R_1			**Reator R_2**		
Etapa	Variável Estatística	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)
	Méd.	***1045,5***	***668,1***	***37,0***	***1045,5***	***288,2***	***71,8***
II	DP	110,9	293,4	26,7	110,9	148,4	15,8
100mg/L	CV(%)	10,6	43,9	72,2	10,6	51,5	22,1
RB5	Máx.	1238,3	990,1	87,4	1238,3	526,1	89,4
	Mín.	907,4	116,1	6,3	907,4	105,3	44,7
	Méd.	***1383,6***	***1251,3***	***9,2***	***1383,6***	***952,7***	***31,0***
III	DP	185,1	174,1	8,8	185,1	213,5	12,6
200mg/L	CV(%)	13,4	13,9	95,8	13,4	22,4	40,6
RB5	Máx.	1623,2	1429,0	30,4	1623,2	1231,1	62,1
	Mín.	1108,9	1022,5	1,0	1108,9	560,0	18,6

DP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação.

De acordo como os resultados apresentados na Tabela 5.11, na etapa II, o sistema de um estágio (R_1) apresentou baixa remoção de DQO, com eficiência média de apenas 37%. Destaca-se o elevado desvio padrão obtido nos valores de remoção de DQO, confirmando as condições instáveis de operação do sistema anaeróbio de um estágio provocada pela presença do corante RB5 no efluente sintético.

Em relação ao sistema de dois estágios, a eficiência média de remoção de DQO, durante a etapa II, foi de aproximadamente 72%, a qual foi significativamente superior ao desempenho do sistema de um estágio. Além disso, apresentou um desvio padrão bem inferior ao do sistema R_1, o que demonstrava maior estabilidade.

Com o aumento da concentração do corante RB5 no efluente sintético (etapa III), o sistema de um estágio reduziu ainda mais a eficiência na remoção de DQO. A eficiência média nessa etapa foi de aproximadamente 9%. Adicionalmente, percebeu-se que o sistema de dois estágios também apresentou inibição devido ao corante, tendo em vista que a eficiência média na remoção de DQO caiu para cerca de 31%. Contudo, a eficiência de remoção ainda foi bastante superior ao sistema de um estágio.

5.4. Remoção de cor de efluente sintético contendo o corante azo *Reactive Red 2* (RR2) usando reatores UASB de um e dois estágios

5.4.1. Efeito da concentração do corante RR2 na remoção de cor

Durante as etapas I e II, foi investigado o desempenho dos sistemas anaeróbios na descoloração do corante azo RR2 nas concentrações de 100 e 200 mg/L. Na etapa I, observou-se que, inicialmente, maiores valores de eficiência de descoloração foram obtidos (Figura 5.18), provavelmente devido à adsorção inicial do corante à manta de lodo (Dos Santos, 2005). Posteriormente, esses valores decresceram gradativamente ao longo da etapa, durante a qual o sistema de dois estágios (R_2) se mostrou mais eficiente do que o sistema de único estágio (R_1) (Tabela 5.12), sendo o reator acidogênico (R_A) responsável por 38% da eficiência total de R_2.

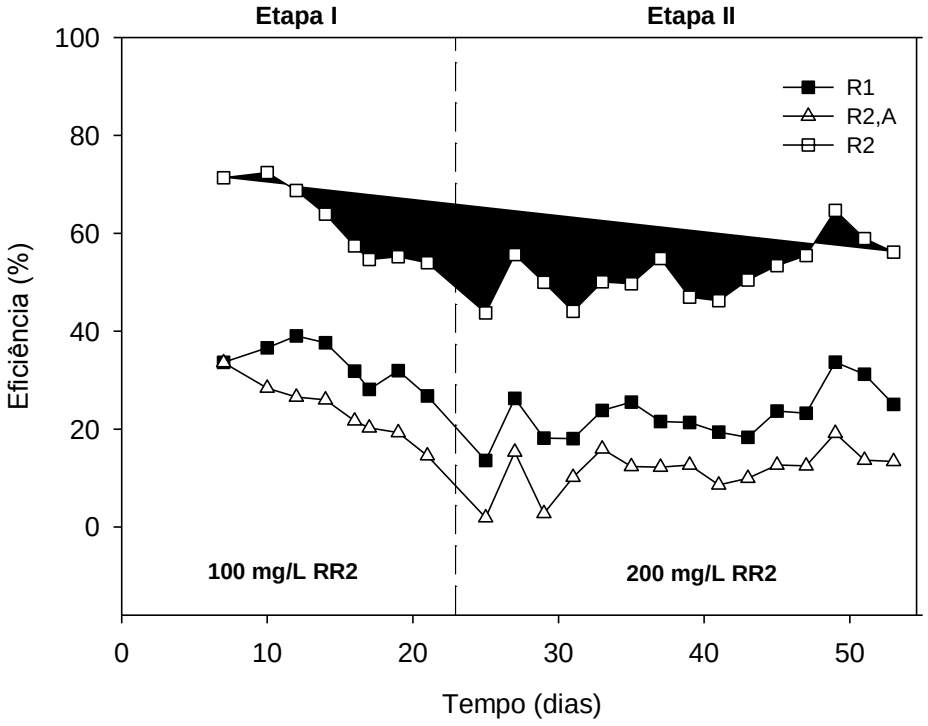


Figura 5.18: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$).

A Figura 5.19 exibe os gráficos Boxplot dos valores de eficiência de descoloração dos sistemas anaeróbios estudados durante as etapas I e II. Nela, é possível verificar que, na etapa I, o sistema de dois estágios, embora tenha apresentado uma maior variação de dados, mostrou-se mais eficiente na descoloração do corante RR2. Essa constatação foi confirmada no teste estatístico ($p < 0,001$).

Tabela 5.12: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas I e II.

Etapa	RR2 (mg/L)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
I	100	R_1	1,278 (0,075)	0,851 (0,029)	33,2 (4,4)
		$R_{2,A}$	1,278 (0,075)	0,971 (0,046)	23,8 (6,0)
		R_2	1,278 (0,075)	0,479 (0,080)	62,2 (7,8)
II	200	R_1	2,168 (0,116)	1,669 (0,081)	22,9 (5,2)
		$R_{2,A}$	2,168 (0,116)	1,913 (0,044)	11,6 (4,5)
		R_2	2,168 (0,116)	1,037 (0,107)	52,0 (5,8)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

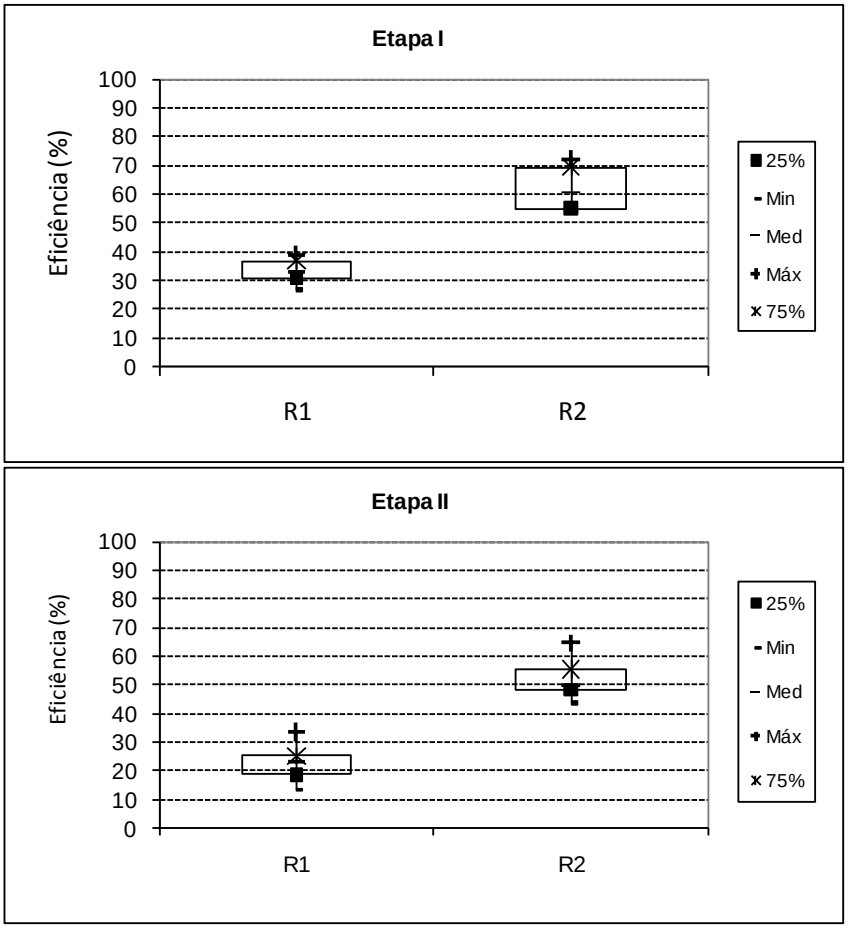


Figura 5.19: Boxplot das eficiências de remoção do RR2 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas I e II.

Com o aumento da concentração do corante para 200mg/L (etapa II), a eficiência média de ambos os sistemas diminuiu (Tabela 5.12). Verifica-se que, no sistema R_1, a eficiência reduziu para 22,9% e, no sistema de dois estágios (R_2), para cerca de 52%.

Novamente, o sistema de dois estágios (R_2) mostrou-se mais eficiente que o sistema de único estágio (R_1), como verificado pelo teste estatístico ($p < 0.001$). Nessa etapa, o reator acidogênico (R_A) contribuiu com apenas 22% da descoloração total do sistema de dois estágios.

Esses resultados contrariam os encontrados durante os experimentos com o corante *Congo Red* (CR) (item 5.1), nos quais não foram constatadas diferenças marcantes entre os sistemas de um e dois estágios utilizados na descoloração do corante azo *Congo Red*, mesmo quando altas concentrações foram testadas (840mg/L). Atribui-se, portanto, essa diferença ao fato do corante CR por ser pouco recalcitrante, sendo facilmente reduzido. Assim, muito provavelmente, a aplicação de sistemas de dois estágios se mostra mais adequada e, logo, mais eficiente para o caso de efluentes contendo corantes mais recalcitrantes como o RR2.

Van der Zee *et al.* (2001) operando um reator anaeróbio do tipo UASB com TDH de aproximadamente 6h e alimentado com efluente sintético contendo 200mg/L de RR2, obtiveram eficiência de descoloração da ordem de 20 a 30%. Os autores citaram ainda que, o sistema apresentou elevada instabilidade operacional, em virtude, principalmente, da toxicidade do corante, inibindo severamente a atividade biológica do lodo presente no reator.

No entanto, Dos Santos *et al.* (2007a), utilizando um reator anaeróbio do tipo EGSB (TDH = 10h) tratando um efluente sintético contendo cerca de 520mg/L do corante RR2, obtiveram eficiência média de remoção de cor em torno de 56% e 95% sob condições mesofílicas (T = 30º C) e termofílicas (T = 55º C), respectivamente.

5.4.2. Efeito do mediador redox (AQDS) na remoção de cor

Durante as etapas III e IV foi avaliada a influência do mediador redox (AQDS) na descoloração do corante RR2 nos sistemas anaeróbios de um (R_1) de dois estágios (R_2). Os resultados de eficiência de remoção de cor dos dois sistemas ao longo das etapas II, III e IV são exibidos na Figura 5.20. Na Tabela 5.13 são mostrados os valores médios da absorbância e eficiência de descoloração do RR2 nos sistemas R_1 e R_2.

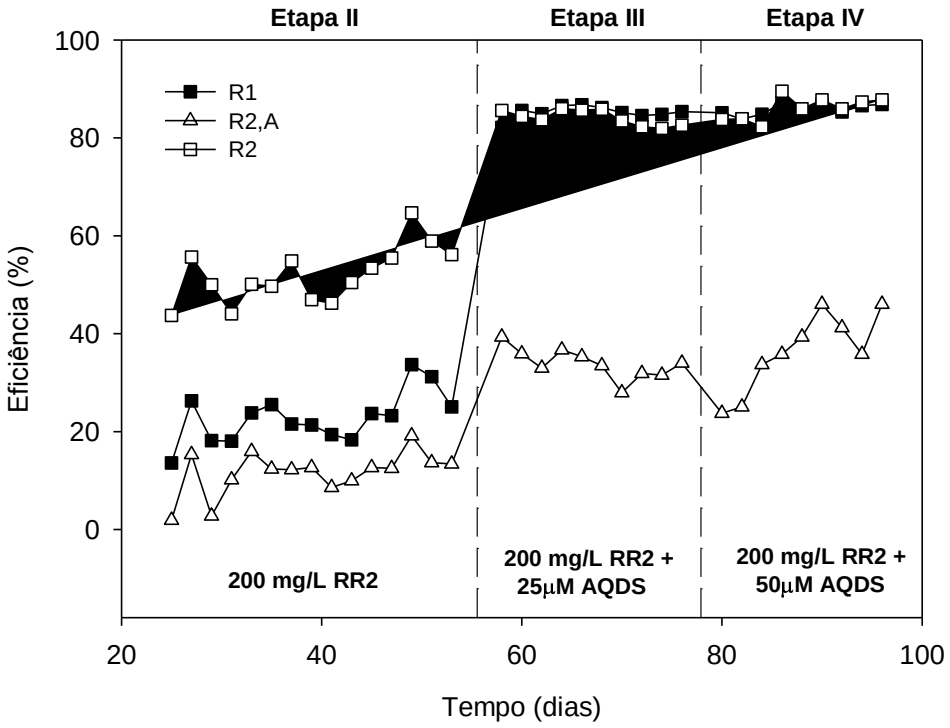


Figura 5.20: Variação temporal da eficiência de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II, III e IV.

Tabela 5.13: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente sintético contendo o corante RR2 no sistema de um estágio (R_1), no reator acidogênico ($R_{2/A}$) e no sistema de dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas II, III e IV.

Etapa	RR2 (mg/L)	AQDS (μM)	Reator	Abs. Afluente	Abs. Efluente	Eficiência (%)
II	200	-	R_1	2,168 (0,116)	1,669 (0,081)	22,9 (5,2)
			$R_{2,A}$	2,168 (0,116)	1,913 (0,044)	11,6 (4,5)
			R_2	2,168 (0,116)	1,037 (0,107)	52,0 (5,8)
III	200	25	R_1	2,222 (0,111)	0,329 (0,042)	85,2 (1,3)
			$R_{2,A}$	2,222 (0,111)	1,466 (0,025)	33,9 (3,2)
			R_2	2,222 (0,111)	0,351 (0,027)	84,1 (1,6)
IV	200	50	R_1	2,462 (0,082)	0,352 (0,023)	85,7 (1,2)
			$R_{2,A}$	2,462 (0,082)	1,565 (0,173)	36,3 (8,0)
			R_2	2,462 (0,082)	0,343 (0,051)	86,0 (2,3)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

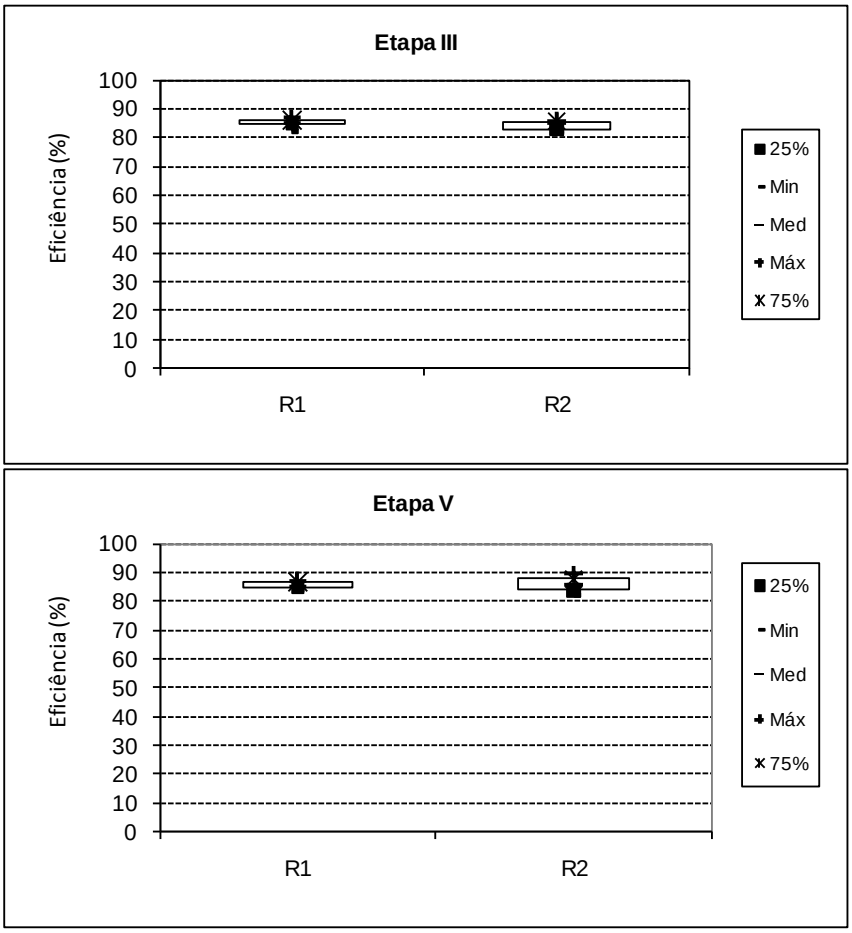


Figura 5.21: Boxplot das eficiências de remoção do RR2 nos sistemas de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_{2/A} + R_{2/M}$) nas etapas III e IV.

Com a adição do mediador redox AQDS (25 mM) (etapa III), as eficiências médias de remoção de cor dos dois sistemas de tratamento subiram consideravelmente. No reator de um estágio a eficiência média foi elevada de 22,9 para 85,2%, enquanto que, no sistema de dois estágios, o aumento foi de 52,0 para cerca de 84,0%. Ressalta-se que, além da elevada eficiência obtida na presença do mediador redox, os sistemas anaeróbios apresentaram pequena variação nos valores de eficiência (Figuras 5.20 e 5.21), em especial, quando comparados à etapa II.

Observa-se que, na etapa III, ao contrário das anteriores, os sistemas de um e dois estágios passaram a não apresentar diferença significativa no seu desempenho ($p = 0,212$). O gráfico de Boxplot (Figura 5.21) das eficiências de descoloração dos sistemas contribui para visualização de tal comportamento.

Durante a etapa IV, foi avaliado o efeito da concentração do mediador redox (AQDS) na descoloração do corante RR2 nos sistemas anaeróbios. Observa-se que, ao elevar

a concentração do AQDS para 50 mM (etapa IV), não houve mudança na eficiência média dos sistemas (Tabela 5.13), e ambos mantiveram desempenho semelhante (p = 0,937).

Assim, evidenciou-se o impacto marcante do mediador redox na transferência de elétrons do doador de elétrons (etanol) para o corante azo RR2 (receptor final de elétrons), o que aumentou, portanto, a eficiência de remoção de cor dos reatores, estando de acordo com os resultados apresentados por Dos Santos (2005a) e Cervantes *et al.* (2001). Entretanto, a presença de AQDS no meio mascarou o efeito da separação das fases acidogênica e metanogênica do R_2.

Os resultados de descoloração do RR2 obtidos nos reatores de um e dois estágios, na presença do mediador redox AQDS, estão de acordo com os obtidos por Dos Santos *et al.* (2007a). Esses autores comentam que, sob condições mesofílicas, a eficiência média de redução do corante RR2, na presença do mediador redox (ADQS = 25μM), foi elevada de 56 para 88%.

Van der Zee *et al.* (2001) também evidenciaram o impacto do mediador redox AQDS na descoloração do RR2. Nesse estudo, foi utilizado um reator UASB (TDH = 6h) tratando um efluente sintético contendo cerca de 200 mg/L de RR2 e suplementado com uma mistura de AGV (1,5g DQO/L). Os autores observaram que a adição de AQDS (19 μM) elevou a remoção de cor para cerca de 85%, e, com o aumento da concentração de mediador redox para 155 μM, a eficiência média chegou a 98%.

5.4.2. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos sistemas de um e dois estágios operando com efluente sintético contendo o corante RR2

Na Tabela 5.14, pode ser observado os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT no reator R_1, $R_{2/A}$ e $R_{2/M}$ tratando o efluente sintético com o corante azo RR2 suplementado ou não pelo mediador redox AQDS.

Os valores médios de pH dos efluente dos reatores variaram de 7,0 a 8,0. A relação AGV/AT manteve-se inferior a 0,4 nos reatores R_1 e $R_{2/M}$ em todas as etapas estudadas. Já no reator acidogênico, essa relação esteve próximo de 0,8, em virtude da elevada atividade das bactérias acidogênicas, provocando, assim, um acúmulo dos ácidos orgânicos. Devido a isso, verifica-se que, no reator acidogênico (R_A), o valor do pH é bem inferior aos obtidos nos outros reatores (R_1 e $R_{2/M}$). Ressalta-se que a elevada concentração de AGV no reator acidogênico é, possivelmente, devido ao baixo tempo de detenção hidráulica (3h) em que foi operado.

Tabela 5.14: Valores médios dos parâmetros operacionais dos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios ($R_{2/A}$ e $R_{2/M}$) operados com efluente sintético contendo o corante RR2.

Etapa	Reator	Parâmetros Operacionais			
		pH	AT (mg/L)	AGV(mg/L)	AGV/AT
I (100mg/L RR2)	R_1	7,8 (0,1)	610,0 (21,6)	115,7 (50,4)	0,19 (0,09)
	$R_{2/A}$	7,4 (0,2)	532,5 (25,0)	468,5 (82,8)	0,89 (0,19)
	$R_{2/M}$	7,9 (0,0)	582,5 (17,1)	176,5 (62,8)	0,30 (0,11)
II (200mg/L RR2)	R_1	7,9 (0,1)	606,0 (36,5)	85,7 (58,2)	0,14 (0,10)
	$R_{2/A}$	7,4 (0,1)	508,0 (56,3)	383,3 (135,0)	0,74 (0,22)
	$R_{2/M}$	8,0 (0,1)	610,0 (30,0)	67,1 (23,2)	0,11 (0,04)
III (200mg/L RR2 e 25μM AQDS)	R_1	7,8 (0,2)	567,5 (26,3)	75,6 (12,1)	0,13 (0,02)
	$R_{2/A}$	7,3 (0,1)	437,5 (53,8)	290,5 (84,2)	0,66 (0,12)
	$R_{2/M}$	7,8 (0,0)	562,5 (41,1)	79,2 (11,1)	0,14 (0,01)
IV (200mg/L RR2 e 50μM AQDS)	R_1	7,8 (0,0)	568,0 (28,6)	72,3 (9,0)	0,13 (0,02)
	$R_{2/A}$	7,2 (0,1)	444,0 (53,2)	319,0 (54,6)	0,72 (0,06)
	$R_{2/M}$	7,8 (0,1)	548,0 (36,3)	97,2 (21,4)	0,18 (0,03)

AT – Alcalinidade total, AGV – Ácidos Graxos Voláteis, desvio padrão é mostrado entre parênteses.

Na Tabela 5.15 é mostrada a estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RR2.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.15 verifica-se que, com exceção da etapa I, os sistemas anaeróbios de um e dois estágios apresentaram eficiências de remoção de DQO próximas de 65%.

Assim, o aumento da concentração do corante RR2 de 100 para 200mg/L, aparentemente, não afetou a capacidade dos sistemas anaeróbios de remover a DQO do efluente sintético. Destaca-se também que não foi possível verificar diferença nos desempenhos dos sistemas anaeróbios operados em um e dois estágios quanto à remoção de DQO, em especial, nas etapas II, III e IV.

Tabela 5.15: Estatística descritiva dos resultados de DQO nos reatores de um estágio (R_1) e de dois estágios (R_2) operados com efluente sintético contendo o corante RR2.

		Reator R_1			**Reator R_2**		
Etapas	Variável Estatística	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)
I (100mg/L RR2)	**Méd.**	**1046,1**	**278,2**	**72,5**	**1046,1**	**446,9**	**56,5**
	DP	43,5	117,0	10,3	43,5	107,7	9,2
	CV(%)	4,2	42,1	14,2	4,2	24,1	16,2
	Máx.	1138,0	491,3	81,5	1138,0	644,8	65,7
	Mín.	1008,6	162,0	53,7	1008,6	298,8	39,2
II (200mg/L RR2)	**Méd.**	**1289,9**	**413,5**	**67,1**	**1289,9**	**429,0**	**66,7**
	DP	175,0	85,4	4,7	175,0	59,9	3,9
	CV(%)	13,6	20,6	7,1	13,6	14,0	5,9
	Máx.	1618,2	565,9	73,9	1618,2	516,9	71,4
	Mín.	1012,3	221,1	56,6	1012,3	346,8	57,6
III (200mg/L RR2 e 25µM AQDS)	**Méd.**	**1222,1**	**447,5**	**63,4**	**1222,1**	**426,5**	**65,3**
	DP	48,0	19,0	2,6	48,0	20,0	2,2
	CV(%)	3,9	4,3	4,1	3,9	4,7	3,3
	Máx.	1307,0	472,5	67,6	1307,0	452,8	68,1
	Mín.	1192,6	429,5	61,0	1192,6	403,5	62,6
IV (200mg/L RR2 e 25µM AQDS)	**Méd.**	**1240,1**	**438,7**	**64,3**	**1240,1**	**427,4**	**65,1**
	DP	32,7	23,6	1,9	32,7	32,4	2,8
	CV(%)	2,6	5,4	3,0	2,6	7,6	4,3
	Máx.	1284,7	475,8	67,3	1284,7	466,0	68,7
	Mín.	1182,7	406,8	61,7	1182,7	390,3	60,6

DP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação.

5.5. Aplicação de reatores UASB na remoção de cor de efluente têxtil real suplementado com o mediador redox AQDS

5.5.1. Aclimatação

O desempenho geral, durante o período de aclimatação (etapa I), dos dois reatores UASB utilizados é mostrado na Tabela 5.16. Ambos apresentaram boa estabilidade durante esse período, e suas eficiências médias de remoção de DQO foram bem melhores do que as obtidas por R_1 e R_2 durante o mesmo período. Como foi realizada uma nova coleta de lodo para esse experimento, muito provavelmente, esse inóculo era de melhor qualidade.

Tabela 5.16: Desempenho dos sistemas de um estágio durante a aclimatação.

Reator	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	pH	AT (mg/L)	AGV (mg/L)	AGV/AT
R_3	1250,6 (240,1)	79,3 (10,4)	7,3 (0,3)	664,4 (53,8)	181,7 (132,5)	0,27 (0,20)
R_4	1227,5 (286,3)	86,8 (7,3)	7,4 (0,4)	661,1 (39,9)	177,5 (117,6)	0,27 (0,18)

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Os valores médios de pH dos efluentes estiveram dentro da faixa de 6,6 a 7,4 recomendada para o desempenho ideal de reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 2007), e apresentaram valores médios de AGV/AT abaixo de 0,4, indicando uma boa estabilidade operacional de reatores anaeróbios (BEHLING *et al*., 1997).

5.5.2. Remoção de cor de efluente têxtil real e efeito do mediador redox AQDS

Após o período de aclimatação (etapa I), o efluente têxtil real foi introduzido nos reatores. Inicialmente, para evitar possíveis efeitos de toxicidade à sua microbiota, o efluente foi diluído a 50% com água destilada (etapa II).

Na Figura 5.22, pode-se observar que durante etapa II, os reatores R_3 e R_4 apresentaram baixos valores de eficiência de remoção de cor, provavelmente, devido aos reduzidos valores da absorbância afluente.

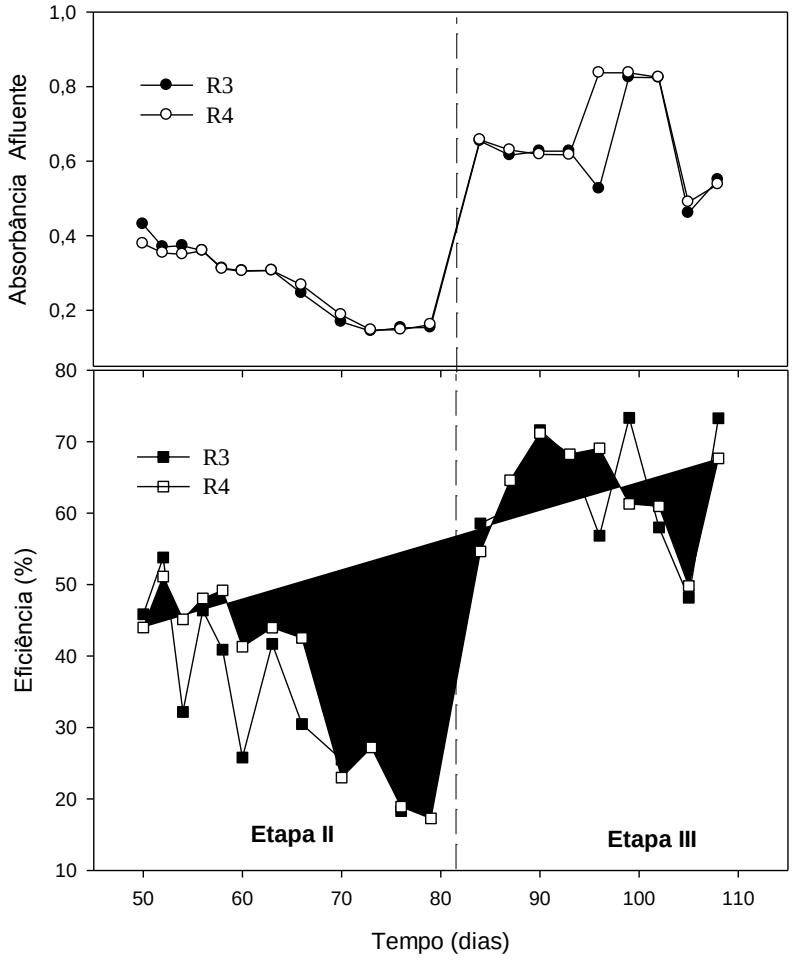


Figura 5.22: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor do efluente têxtil real durante as etapas II e III.

Tabela 5.17: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas II e III.

Etapa	Diluição (%)	AQDS (µM)	Reator	Abs. Afluente	Abs. Efluente	Eficiência (%)
II	50	-	R_3	0,272 (0,093)	0,171 (0,057)	35,8 (13,1)
		-	R_4	0,270 (0,087)	0,157 (0,030)	38,4 (12,4)
III	100	100	R_3	0,634 (0,124)	0,230 (0,057)	63,1 (8,8)
		-	R_4	0,672 (0,131)	0,247 (0,059)	63,1 (7,1)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

De acordo com a Tabela 5.17, para a etapa II, não houve diferença marcante entre os valores de eficiência média de R_3 e R_4. Nos testes estatísticos não foi encontrada diferença entre as eficiências dos reatores (p = 0,544).

Somasiri *et al*. (2008), de forma a aclimatar o lodo de inóculo do seu reator UASB (TDH = 24 h) aos compostos tóxicos, também iniciaram o experimento diluindo o efluente têxtil real a 50% com esgoto sintético. Contudo, não observaram aumento significativo na eficiência média de descoloração (de 91 para 95%) quando passaram a alimentar o reator com efluente não diluído.

Como não foram observados problemas de toxicidade, os reatores passaram a ser alimentados com efluente têxtil real não diluído (etapa III), sendo que, a partir dessa etapa, o reator R_3 passou a estar sempre suplementado com o mediador redox AQDS na concentração de 100μM.

Nesse período, os reatores R_3 e R_4 apresentaram eficiências médias de remoção iguais a 63,1%, bem superior aos valores obtidos na etapa II (Tabela 5.17).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.17, em relação à etapa III, verifica-se que não há nenhuma diferença entre as eficiências médias de remoção de cor de R_3 e R_4 (p = 1,000), indicando, portanto, que o AQDS, adicionado ao afluente do reator R_3, não teve, aparentemente, nenhum impacto no processo de descoloração do efluente têxtil utilizado.

Quanto à aplicação do mediador redox, esses resultados como efluente têxtil real contrariam alguns experimentos realizados com efluentes sintéticos contendo corantes (CERVANTES *et al.*, 2001; DOS SANTOS *et al.*, 2005b; VAN DER ZEE *et al.*, 2001). Por exemplo, Cervantes *et al*. (2001), durante a remoção do corante azo *Acid Orange* 7 por meio de reator UASB (TDH = 6 h), observaram que na ausência de AQDS, a eficiência média foi em torno de 86%, a qual aumentou para aproximadamente 99% com a adição de apenas 30μM de AQDS no sistema. Adicionalmente, Dos Santos *et al.* (2005b), que utilizaram reatores EGSB (TDH = 10 h) na descoloração do corante azo *Reactive Red 2*, verificaram que o reator também suplementado com AQDS (25μM) atingiu uma eficiência média de descoloração de 88%, enquanto apenas 56% foram obtidos pelo reator livre de AQDS. Van der Zee *et al*. (2001), também em um experimento com reator UASB (TDH = 6h), observaram que a eficiência na remoção de cor do corante *Reactive Red 2* elevou de 25 para 98% com o aumento gradual (de 0 para 155 μM) da concentração de AQDS. Finalmente, os resultados mostrados neste trabalho com o efluente sintético contendo o corante RR2

(200mg/L) indicaram o aumento da remoção de cor de 22,9 para 85,2% com a adição de apenas 25μM de AQDS ao efluente.

Contudo, o impacto dos mediadores redox nem sempre é evidente. Em alguns casos foram observados efeito reduzido, inexistente e em raras situações negativos. Ressalta-se que esses impactos refletem particularidades dos sistemas empregados, como por exemplo, a relação corante/mediador/biomassa (VAN DER ZEE; CERVANTES, 2009).

Braúna *et al.* (2009) observaram baixo efeito catalítico do AQDS (12,5 e 25μM) na descoloração do corante RR2 (de 20 até 80mg/L). Os autores atribuíram esses resultados à baixa concentração de corante testada associada à elevada concentração de biomassa presente no reator, os quais devem ter conduzido a reações de descoloração que seguiram uma cinética de ordem zero e, portanto, mascararam o efeito do mediador redox.

Além disso, para corantes pouco recalcitrantes tais como o *Congo Red* (CR), que possui uma estrutura molecular linear que permite a fácil redução do grupo cromóforo, a adição de um composto mediador redox no reator anaeróbio não afetou a descoloração, mesmo quando elevadas concentrações de CR eram aplicadas (>800mg/L) (COSTA *et al.*, 2010a; 2010b).

Em contraste como os experimentos realizados com efluentes têxteis sintéticos, Dos Santos *et al*. (2005a), utilizando reatores EGSB mesofílicos (TDH = 10 h), suplementados com 2,5 g DQO/L de uma mistura de glicose e AGV (1:3), no tratamento de um efluente têxtil real (Ronse, Bélgica) constituído por água de lavagem e solução concentrada de tingimento (proporção variável), constataram que o impacto do mediador redox AQDS (25 μM), na aceleração das taxas de descoloração, não foi evidente. Os valores de eficiência de remoção de cor dos reatores foram praticamente iguais (~85%). A descoloração foi, inclusive, independente da proporção entre solução concentrada de tingimento e água de lavagem, ou seja, independente da concentração de corante no efluente.

Esses autores, então, sugeriram que, muito provavelmente, o efluente era composto de uma maior quantidade de corantes relativamente fáceis de serem reduzidos, enquanto corantes recalcitrantes estavam presentes em menor quantidade. Logo, o efeito do AQDS foi, provavelmente, mascarado por causa da composição do efluente.

Portanto, além de estarem em menores quantidades (absorbância < 1,0), é bastante provável que os corantes constituintes do efluente desta pesquisa também fossem pouco recalcitrantes, sendo o TDH de 12 horas longo o suficiente para reduzi-los, ocultando o impacto do mediador redox, que é mais aparente em sistemas com corantes recalcitrantes a processos de redução e que possuem problemas de transferência de elétrons.

5.5.3. Efeito do doador de elétrons extra na remoção de cor

Na busca de garantir a redução dos corantes do efluente têxtil, os reatores vinham sendo suplementados com aproximadamente 1,0 g DQO/L de etanol. Entretanto, a adição de doador de elétrons representa um custo adicional para as estações de tratamento. Geralmente, os efluentes têxteis mistos, por sua complexidade, podem conter substâncias biodegradáveis (fontes de carbono e energia) em quantidades suficientes para manter a microbiota dos reatores e propiciar a descoloração do despejo. Logo, durante a etapa IV deste experimento, suspendeu-se a suplementação do substrato doador de elétrons (etanol) para verificar a viabilidade do tratamento do efluente sem o auxílio de uma fonte extra de carbono e energia.

Na Tabela 5.18, percebe-se, em relação à etapa III, que as eficiências de descoloração de ambos os reatores decresceram consideravelmente. Além disso, constatou-se uma queda na cor do esgoto afluente aos reatores.

Tabela 5.18: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas III e IV.

Etapa	Reator	Etanol (g/L)	AQDS (µM)	Abs. Afluente	Abs. Efluente	Eficiência (%)
III	R_3	1,0	100	0,634 (0,124)	0,230 (0,057)	63,1 (8,8)
	R_4	1,0	-	0,672 (0,131)	0,247 (0,059)	63,1 (7,1)
IV	R_3	-	100	0,542 (0,174)	0,275 (0,058)	47,4 (7,4)
	R_4	-	-	0,537 (0,180)	0,288 (0,060)	43,9 (9,3)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Ao longo da etapa IV, como visto na Figura 5.23, percebe-se uma redução brusca nas eficiências nos primeiros dias dessa etapa, muito embora a absorbância tenha se mantido praticamente constante, sendo que essas baixas eficiências se mantiveram até o 130° dia de operação, quando subitamente as eficiências atingiram picos de mais de 60% de remoção de cor nos dois reatores. Presume-se que, muito provavelmente, essa repentina elevação das eficiências tenha sido favorecida pela maior absorbância verificada durante o período final da etapa IV, como pode ser confirmada pelas semelhanças de comportamento das curvas de eficiência e absorbância mostrada na Figura 5.23.

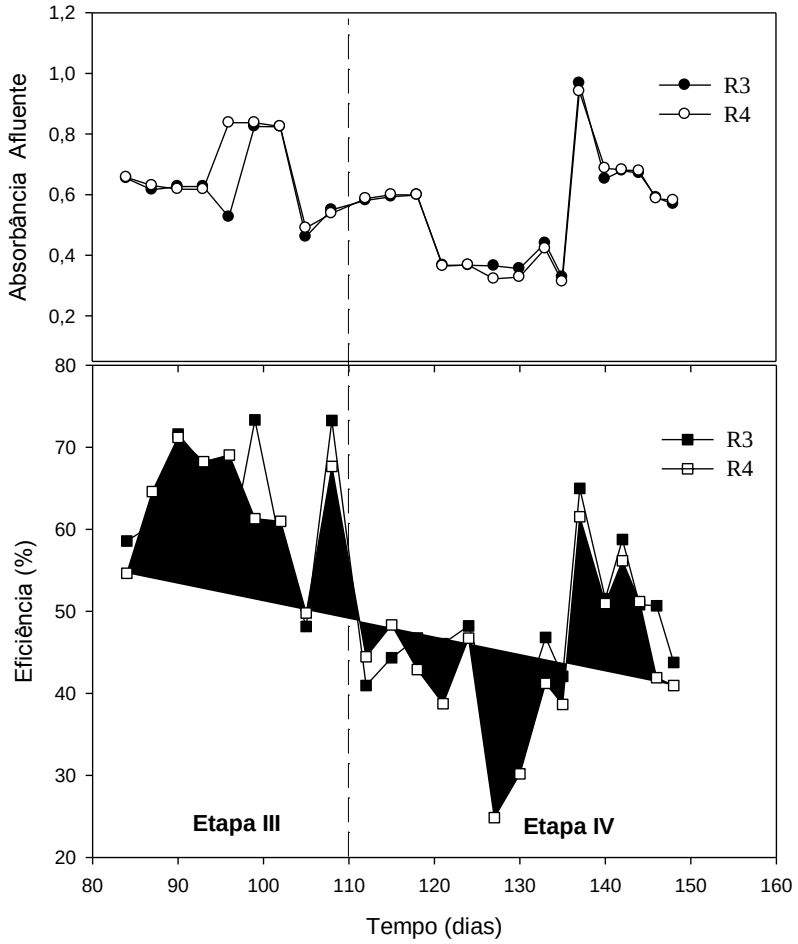


Figura 5.23: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor de efluente têxtil real durante as etapas III e IV.

Assim, fica claro que a retirada do doador de elétrons externo (etanol) afetou o desempenho dos reatores, mas que não se deve negligenciar a evidente influência da cor inicial do efluente têxtil nos níveis de eficiência de descoloração. Dessa forma, a constante variação dos valores de absorbância apresentada pelo esgoto têxtil dificulta a avaliação da real participação do etanol na eficiência dos reatores.

A partir dos testes estatísticos, verificou-se que os dois reatores foram mais eficientes quando suplementados com etanol na concentração teórica de 1g DQO/L.

Em relação à presença do mediador redox (AQDS) no reator R_3, verificou-se, durante a etapa IV, uma eficiência média de 47,4% nesse reator enquanto o R_4 (sem AQDS) apresentou remoção média de 43,9%. Apesar dessa diferença, o estudo estatístico mostrou que os reatores apresentaram desempenhos semelhantes ($p = 0,372$). Assim, novamente, não foi evidenciado o efeito do mediador redox (AQDS) na redução dos corantes presentes no efluente têxtil real.

5.5.4. Efeito do TDH na remoção de cor

Durante as etapas V, VI e VII desse experimento, procurou-se avaliar a capacidade dos sistemas anaeróbios de remover cor sob baixo TDH, além de evidenciar sob essas condições operacionais, o efeito do mediador redox (AQDS) no mecanismo da descoloração redutiva do efluente têxtil real com sistemas anaeróbios.

A Tabela 5.19 e a Figura 5.24, mostradas a seguir, sintetizam todas as etapas deste experimento, em que é possível visualizar e comparar os resultados de uma etapa em relação às demais.

Tabela 5.19: Absorbância e eficiência média de remoção de cor durante as etapas III até VII.

Etapa	TDH	Reator	Etanol (gDQO/L)	COV (kg/m^3d)	Abs. Afluente	Abs. Efluente	Eficiência (%)
III	12h	R_3	1,0	2,0	0,634 (0,124)	0,230 (0,057)	63,1 (8,8)
		R_4	1,0	2,0	0,672 (0,131)	0,247 (0,059)	63,1 (7,1)
IV	12h	R_3	-	-	0,542 (0,174)	0,275 (0,058)	47,4 (7,4)
		R_4	-	-	0,537 (0,180)	0,288 (0,060)	43,9 (9,3)
V	6h	R_3	0,5	2,0	0,717 (0,101)	0,294 (0,038)	58,7 (4,7)
		R_4	0,5	2,0	0,748 (0,108)	0,321 (0,034)	56,8 (3,7)
VI	6h	R_3	1,0	4,0	0,489 (0,068)	0,245 (0,040)	49,6 (7,0)
		R_4	1,0	4,0	0,486 (0,067)	0,240 (0,027)	50,0 (8,1)
VII	6h	R_3	-	-	0,424 (0,042)	0,359 (0,022)	14,5(10,5)
		R_4	-	-	0,428 (0,037)	0,366 (0,026)	14,1 (7,7)

O desvio padrão é exibido entre parênteses. Em todas as etapas R_3 continha AQDS (100μM)
COV (carga orgânica volumétrica) mostrada refere-se somente ao etanol.

Em relação à etapa V, em que o TDH foi reduzido à metade (6h) e a COV referente ao etanol era igual a 2 kg/m^3dia, os reatores R_3 e R_4 apresentaram eficiências de 58,7 e 56,8%, respectivamente. Assim, verifica-se que a redução do TDH provocou uma pequena redução da eficiência de descoloração, visto que, na etapa III, obteve-se em ambos os reatores eficiências de remoção próximas de 63%. Mesmo com essas eficiências, aparentemente, diferentes, comparando as etapas III e V, estatisticamente não foi possível evidenciar desigualdades entre as médias de eficiências de descoloração nessas etapas para os dois reatores. Assim, esses resultados sugerem que a redução do TDH para apenas 6h não provocou significativas alterações nos desempenhos dos reatores, demonstrando não ter

ocorrido problemas de transferência de elétrons para os corantes nem alterações metabólicas na biomassa contida nos reatores.

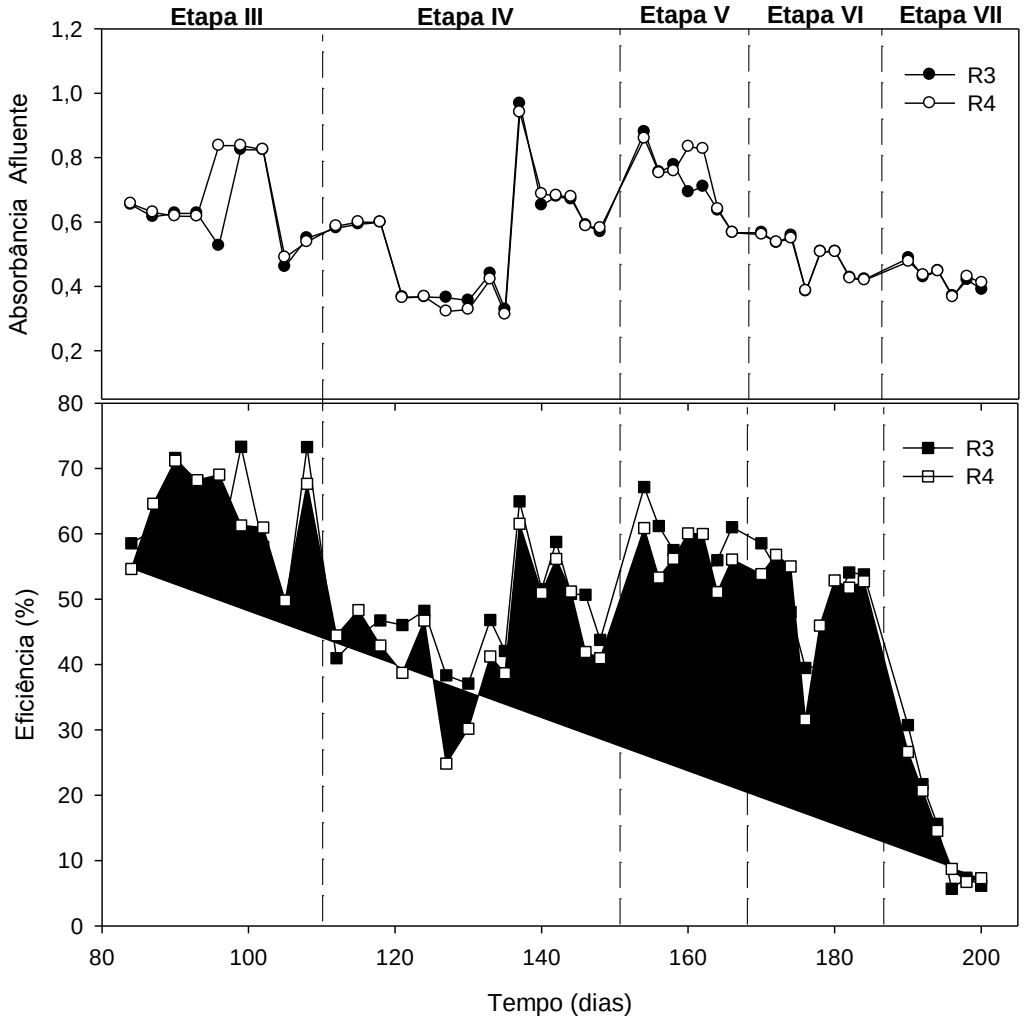


Figura 5.24: Absorbância afluente e eficiência de remoção de cor de efluente têxtil real durante as etapas III até VII.

Durante a etapa VI, com a COV elevada para 4 kg/m^{3}dia, inesperadamente, as eficiências de descoloração dos dois reatores reduziram consideravelmente, como mostrado na Tabela 5.19.

Ressalta-se que, quando comparada à etapa anterior, as absorbâncias afluentes aos reatores R_3 e R_4, durante a etapa VI, foram significativamente inferiores, com reduções de 32 e 35%, respectivamente. Assim, a princípio, as reduções de 9,1 e 6,8% nas eficiências de remoção de cor nos reatores R_3 e R_4, respectivamente, podem estar relacionadas às mudanças das características do esgoto têxtil utilizada ao longo do experimento. Além disso, essa queda pode ser ainda efeito da redução do TDH, já que a etapa V durou apenas 12 dias. Todavia, a

primeira hipótese é mais confiável, visto que durante todo o experimento verificou-se uma forte relação entre a eficiência e a absorbância afluente.

Durante a etapa VII, observou-se que a retirada do etanol (doador de elétrons) provocou um decréscimo contínuo na eficiência de remoção de cor em ambos os reatores, chegando a atingir eficiências inferiores a 10% (Figura 5.24). Percebe-se, então, que na ausência de uma fonte extra de carbono, o TDH de 6h foi insuficiente para a realização da descoloração do efluente utilizado nesta pesquisa. Em outras palavras, a baixa concentração de matéria orgânica biodegradável disponível no meio, seguida do reduzido período de contato entre o esgoto e a biomassa dos reatores, não proporcionou uma quantidade suficiente de elétrons para a redução dos corantes presentes no efluente têxtil.

Além disso, quando operado com TDH de 12h e na ausência de etanol (etapa VI), foram obtidas eficiências bem superiores às encontradas na etapa VII, evidenciando o efeito da redução do TDH na remoção de cor pelos reatores anaeróbios.

Quanto ao efeito do mediador redox durante as etapas em que os reatores operaram com TDH de 6h (etapas V, VI e VII) não foi verificada nenhuma diferença significativa nas eficiências de remoção de cor entre os reatores R_3 e R_4. Desta forma, mesmo em baixos tempos de detenção hidráulica, o AQDS não influenciou a cinética de transferência de elétrons para os corantes. Desconfia-se que os corantes presentes no esgoto têxtil utilizado nesta pesquisa não sejam, predominantemente, do grupo azo, não sendo, portanto, a redução biológica o principal mecanismo de descoloração. Tal suposição pode ser reforçada pelas baixas eficiências de descoloração obtidas ao longo deste experimento. Vários estudos apontam que quando o cromóforo é do tipo antraquinônico, os mediadores redox não conseguem catalisar a redução do corante sob condições anaeróbias, e impactos negligenciáveis são verificados. Além disso, a ausência de picos expressivos no espectro visível do efluente têxtil utilizado nessa pesquisa dificultou a avaliação da remoção da cor.

5.5.5. Remoção de DQO e estabilidade operacional dos reatores

Nas Figuras 5.25 a 5.26, podem ser observados os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT dos reator R_3 e R_4 tratando efluente têxtil real.

Os valores de pH, em todas as etapas, mantiveram-se sempre próximos à neutralidade, com exceção da etapa V quando o pH médio para ambos os reatores esteve

próximo de 8,3. Em geral, observou-se que os valores de pH foram sempre superiores a 7,5. Supõe-se que tal fato esteja relacionado à própria composição do efluente têxtil, tendo característica predominantemente alcalina. Ressalta-se que o efluente têxtil real no momento da coleta na Indústria apresentava pH próximo de 10, sendo corrigido para valores em torno da neutralidade antes da alimentação nos reatores anaeróbios.

A alcalinidade presente nos reatores mostrou-se suficiente para manter os valores de pH próximos da faixa ideal, apresentando valores médios próximos de 800mg/L, nas etapas II e III, e de 1000mg/L nas etapas posteriores.

Os valores dos ácidos graxos voláteis, nos dois reatores, estiveram abaixo de 200mg/L nas etapas II e III, e, nas etapas seguintes os valores de AGV superaram 300mg/L. A relação AGV/AT é usada como uma medida mais sensível quanto à estabilidade de sistemas anaeróbios, sendo adotado 0,4 como o valor crítico. Assim, constata-se que, em nenhuma etapa esse limite foi atingido, e isso demonstrou que os sistemas anaeróbios não apresentaram qualquer instabilidade operacional.

Na Tabela 5.20 são mostradas as concentrações médias de DQO iniciais e finais além da eficiência de remoção desse parâmetro nos reatores anaeróbios R_3 e R_4 ao longo das etapas II até VII.

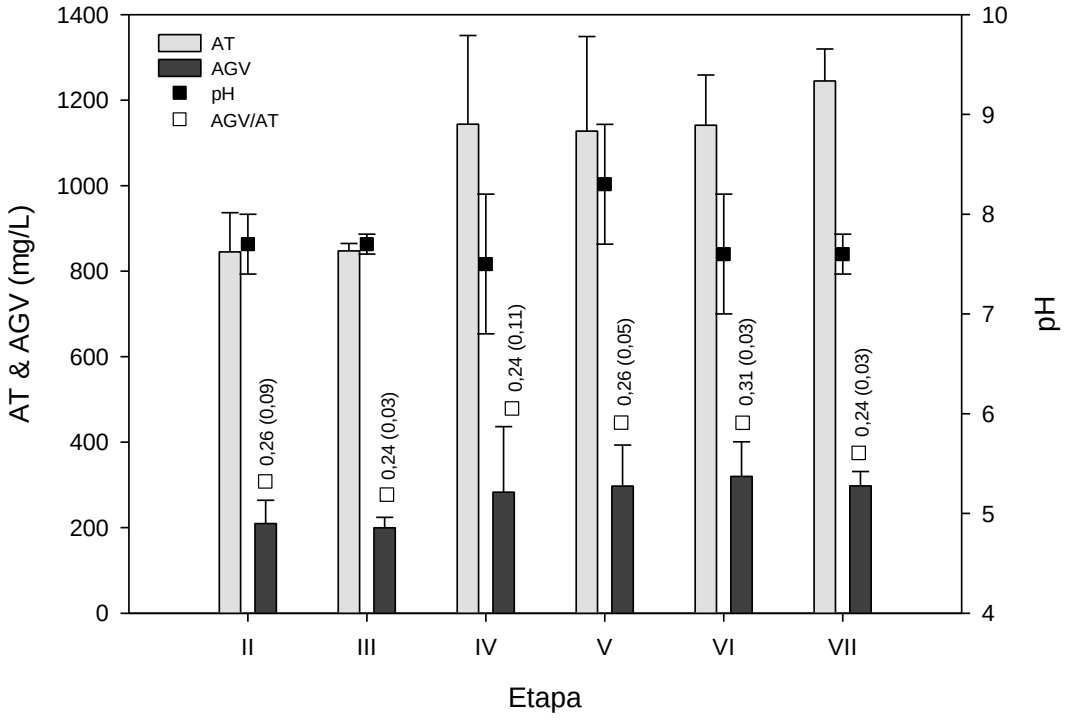


Figura 5.25: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_3.

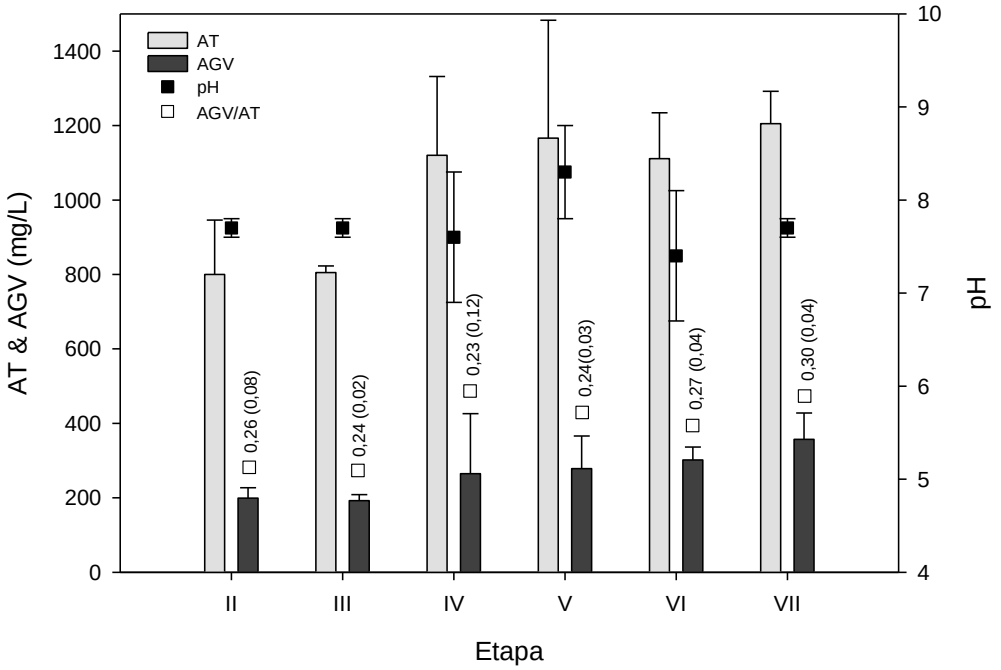


Figura 5.26: Valores médios de AT, AGV, pH e AGV/AT do reator R_4.

Tabela 5.20: Estatística descritiva dos valores de DQO afluente, efluente e eficiência de remoção nos reatores anaeróbios R_3 e R_4 tratando o efluente têxtil real.

		Reator R_3			**Reator R_4**		
Etapas	Estatística Descritiva	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Remoção de DQO (%)
II	*Méd.*	*1282,3*	*328,1*	*73,8*	*1285,0*	*266,5*	*79,1*
	DP	246,5	40,2	4,9	174,7	44,0	3,9
	CV(%)	19,2	12,3	6,6	13,6	16,5	4,9
	Máx.	1724,5	385,0	81,7	1474,3	315,5	84,2
	Mín.	1048,0	273,8	66,5	1029,5	199,6	73,0
III	*Méd.*	*1704,7*	*700,8*	*58,8*	*1625,7*	*665,8*	*59,1*
	DP	105,7	173,2	9,8	140,6	146,0	7,7
	CV(%)	6,2	24,7	16,7	8,7	21,9	13,1
	Máx.	1869,6	1066,6	67,7	1878,5	986,3	66,5
	Mín.	1548,4	565,7	39,5	1446,5	542,5	42,6
IV	*Méd.*	*800,6*	*515,7*	*36,5*	*789,4*	*504,5*	*36,1*
	DP	123,9	100,1	7,8	87,1	94,2	8,9
	CV(%)	15,5	19,4	27,3	11,0	18,7	24,6
	Máx.	991,1	730,3	56,2	959,1	666,2	52,3
	Mín.	613,6	334,7	21,8	662,7	362,4	23,0
V	*Méd.*	*1279,1*	*864,7*	*32,5*	*1267,6*	*872,8*	*31,2*
	DP	88,8	98,1	4,5	84,0	80,2	4,2
	CV(%)	6,9	11,3	13,9	6,6	9,2	13,5
	Máx.	1361,0	1001,3	39,0	1339,0	957,5	38,3
	Mín.	1123,3	685,2	26,4	1109,5	759,0	26,1
VI	*Méd.*	*1558,0*	*988,0*	*36,5*	*1522,6*	*1064,0*	*30,0*
	DP	93,0	129,2	7,8	61,0	116,1	8,0
	CV(%)	6,0	13,1	21,4	4,0	10,9	26,5
	Máx.	1720,6	1111,0	52,5	1589,0	1229,4	42,5
	Mín.	1439,9	780,6	28,9	1404,8	913,6	21,2
VII	*Méd.*	*835,1*	*569,2*	*31,9*	*759,9*	*541,8*	*28,7*
	DP	82,4	71,4	4,3	43,1	33,0	2,8
	CV(%)	9,9	12,6	13,5	5,7	6,1	9,6
	Máx.	977,9	666,3	36,9	803,2	595,5	31,7
	Mín.	779,6	491,7	25,1	713,5	505,8	25,8

DP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação.

Verifica-se que durante a etapa II, quando o afluente aos reatores era composto de apenas 50% de esgoto têxtil, os sistemas apresentaram boa remoção de DQO, com valores acima de 70%. Entretanto, sem nenhuma diluição do esgoto têxtil, etapa III, os sistemas apresentaram uma queda significativa nas eficiências de remoção de DQO, com valores médios de 58,8 e 59,1%, respectivamente, para os reatores R_3 e R_4.

Na etapa IV, sem a adição de etanol ao afluente, ambos os reatores removeram apenas cerca de 36% da DQO presente exclusivamente no esgoto têxtil, e a DQO residual média no efluente de ambos os sistemas era superior a 500mg/L. Ressalta-se que durante as etapas II, III e IV, os reatores foram operados com TDH de 12h.

Nas etapas V, VI e VII os reatores operaram com TDH de 6h. Para essas etapas verifica-se que as eficiências praticamente mantiveram-se próximas de 30%.

A partir do teste estatístico de comparação de médias, foi possível constatar que os reatores R_3 e R_4 apresentaram desempenho semelhante em todas as etapas, exceto na etapa II, como pode ser visualizado na Tabela 5.20. Ressalta-se que a hipótese nula (igualdade de médias) é rejeitada quando *p-value* é menor que o nível de significância $\alpha = 0,05$. Assim a presença do mediador redox no reator R_3, como esperado, não interferiu no mecanismo de remoção de DQO nos reatores anaeróbios. Além disso, os resultados ratificam as igualdades de condições operacionais aplicadas em cada etapa de operação dos sistemas.

Tabela 5.21: Valor de p obtido nos testes de hipótese de comparação de médias de eficiências de remoção de DQO nos reatores R_3 e R_4.

Etapa	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**
p – Value	0,044	0,902	0,827	0,569	0,122	0,193

Da análise das Tabelas 5.20 e 5.21, verifica-se que durante a etapa VI o reator R_3 apresentou eficiência de remoção de DQO (36,5%) superior ao reator R_4 (30%). Porém, tal diferença não foi estatisticamente comprovada.

Quando se analisam as eficiências dos reatores R_3 e R_4 com relação às etapas IV (TDH de 12h e sem adição de etanol) e VII (TDH de 6h e sem adição de etanol), observa-se que no R_3 a eficiência foi reduzida de 36,5 para 31,9%, enquanto no R_4 a queda na eficiência foi ainda maior, de 36,1 para 28,7%. Porém, tal diferença não foi comprovada pelos testes estatísticos. Assim, pode-se afirmar que os reatores R_3 e R_4 operando com TDH de apenas 6h apresentaram desempenho semelhante à 12h, em relação à remoção de DQO.

5.6. Pós-tratamento aeróbio dos efluentes tratados no reator UASB

5.6.1. Pós-tratamento do efluente da indústria têxtil com reator de lodos ativados em batelada

5.6.1.1. Desempenho do reator anaeróbio (UASB)

Na Tabela 5.22 são apresentados os parâmetros operacionais do reator UASB obtidos no período em que foi realizado o pós-tratamento com um reator aeróbio de lodos ativados em batelada seqüencial.

Tabela 5.22: Desempenho do reator UASB no tratamento do efluente da indústria têxtil.

		Parâmetros								
TDH	**Estatística Descritiva**	**DQO**			**pH**		**Alc.**	**AGV**	**AGV/ AT**	**Remoção de Cor (%)**
		Afl. (mg/L)	**Efl. (mg/L)**	**Efic. (%)**	**Afl**	**Efl.**	**Efl. (mg/L)**	**Efl. (mg/L)**		
(12h) Etapa I	**N° Dados**	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	Média	789,4	504,5	36,1	7,1	7,6	1120,0	264,9	0,2	43,9
	DP	87,1	94,2	8,9	0,6	0,7	211,5	161,3	0,02	9,3
	CV (%)	11,0	18,67	24,7	8,5	9,2	18,9	60,9	10,0	21,2
	Máx.	959,1	666,2	52,3	7,8	8,3	1305,0	486,6	0,4	61,5
	Mín.	662,7	362,4	23,0	6,4	6,7	915,0	100,7	0,1	24,8
(6h) Etapa II	**N° Dados**	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	Média	1267,6	872,8	31,2	7,7	8,3	1166,3	278,4	0,2	56,8
	DP	84,0	80,2	4,2	0,5	0,5	316,8	87,6	0,03	3,7
	CV (%)	6,6	9,2	13,5	6,5	6,0	27,2	31,5	15,0	6,5
	Máx.	1339,0	957,5	38,3	8,3	8,8	1490,0	383,3	0,3	60,9
	Mín.	1109,5	759,0	26,1	7,2	7,8	870,0	182,0	0,2	51,1

Desvio padrão (DP), Coeficiente de variação (CV), Etapa I (sem adição de etanol), Etapa II (adição de etanol – 500 mgDQO/L)

Como mostrado na Tabela 5.22, o pH no reator UASB manteve-se próximo à neutralidade assim como os valores da relação AGV/AT mantiveram-se inferiores a 0,4, demonstrando a estabilidade operacional do sistema anaeróbio.

Durante a etapa I, com o reator UASB operando com TDH de 12h e sem adição de etanol ao efluente têxtil, a DQO reduziu de 789±87,1 para 504,5±94,2 mg/L, com remoção média de 36,1%. Nessas condições, a eficiência média na descoloração do efluente têxtil foi de aproximadamente 44%.

Na etapa II, com TDH de 6h e adição de etanol (500mg DQO /L) ao efluente têxtil, o reator UASB removeu cerca de 31% da DQO, permanecendo uma DQO residual de 872,8±80,2 mg/L. Em relação à remoção de cor, foi obtida uma eficiência de 56%.

Assim, verifica-se que tanto a DQO quanto a cor do efluente, após o tratamento no reator UASB, apresentam-se bastante elevados, evidenciando a necessidade de uma etapa de tratamento posterior.

5.6.1.2. Desempenho do reator aeróbio (RBS)

A seguir são apresentados os resultados de remoção de DQO e cor obtidos no reator de lodos ativados em batelada seqüencial (RBS) durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil.

- Remoção de DQO no RBS

O RBS antes de receber o efluente têxtil tratado no reator UASB passou por uma fase de aclimatação. Nessa fase, o reator foi alimentado com uma solução sintética, contendo macro e micronutrientes e cerca de 600 mgDQO/L na forma de acetato. Durante essa fase, que durou cerca de 30 dias, a remoção de DQO foi superior a 97%, o pH efluente próximo a 7,5 e oxigênio dissolvido acima de 3,0 mg/L. Assim, o RBS mostrou-se estável nas condições operacionais aplicadas, sendo posteriormente operado com efluente do reator anaeróbio.

Na Figura 5.27 é mostrado o desempenho do RBS na remoção de DQO do efluente da indústria têxtil tratado no reator UASB ao longo do tempo.

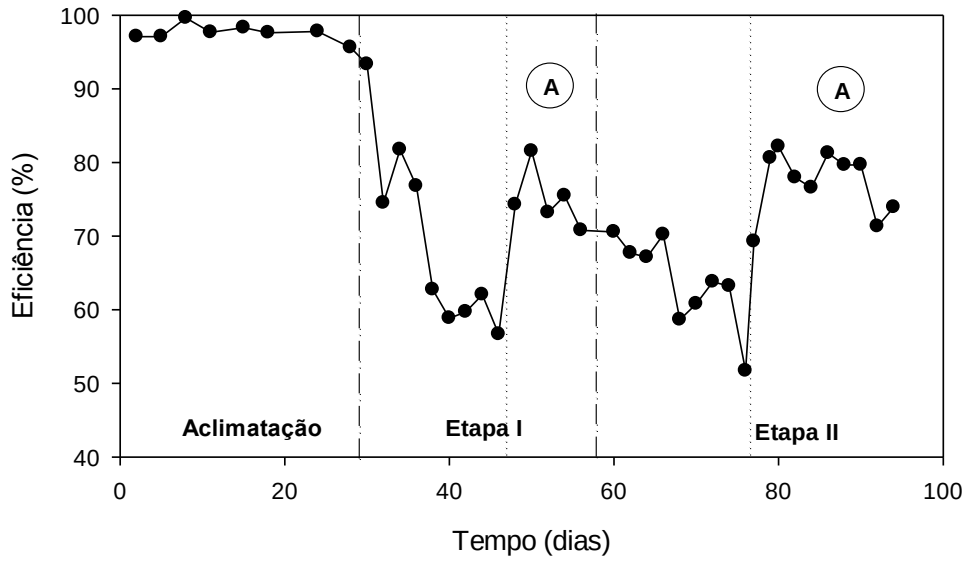


Figura 5.27: Eficiência de remoção de DQO no RBS durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil.

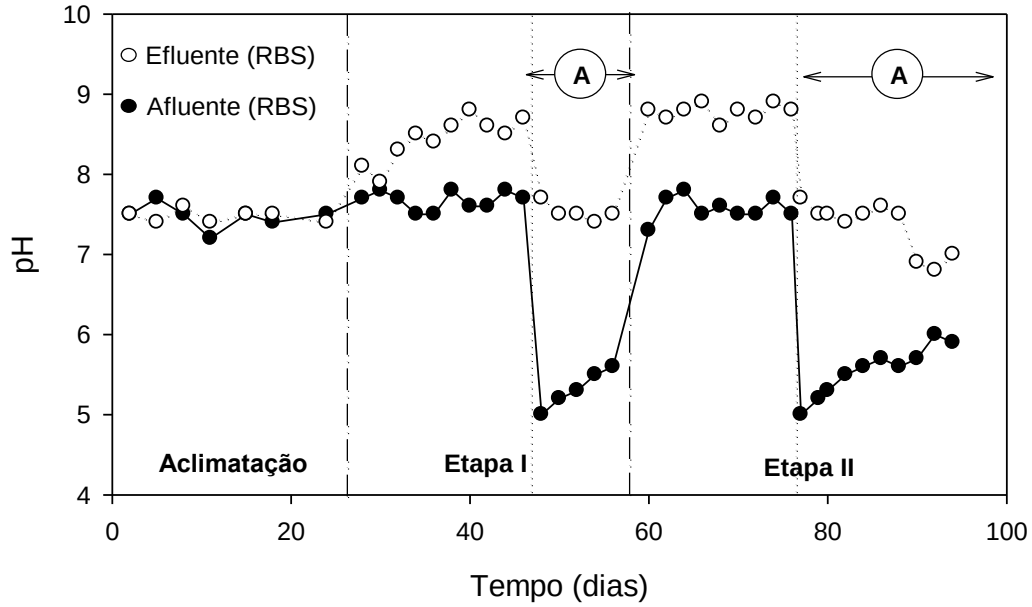


Figura 5.28: Variação do pH do afluente e efluente ao reator de lodos ativados batelada durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil.

Durante as duas etapas de operação (I e II), houve um período, representado por (A), em que foi realizada a correção do pH afluente em virtude de sua elevação no reator de lodos ativados, como pode ser verificado na Figura 5.28. Durante esse intervalo, o pH do afluente foi corrigido para valores entre 5 e 6, a fim de mantê-lo próximo da neutralidade dentro do reator aeróbio. Tal medida foi realizada devido aos altos valores de pH acompanhados de redução contínua da remoção da DQO.

Na etapa I a remoção média de DQO no reator aeróbio foi de 73,1% e o efluente aeróbio apresentou DQO residual média de 112,3 mg/L. Durante a etapa II a remoção média foi de 70% com uma DQO residual média de 200mg/L. A Figura 5.29 mostra a concentração de DQO afluente e efluente ao RBS ao longo do experimento. É possível verificar que, durante a etapa I, a DQO afluente apresentou valores próximos a 400mg/L, enquanto na etapa II o valor médio da DQO ficou em torno de 700mg/L, justificando, em parte, a maior DQO residual na etapa II.

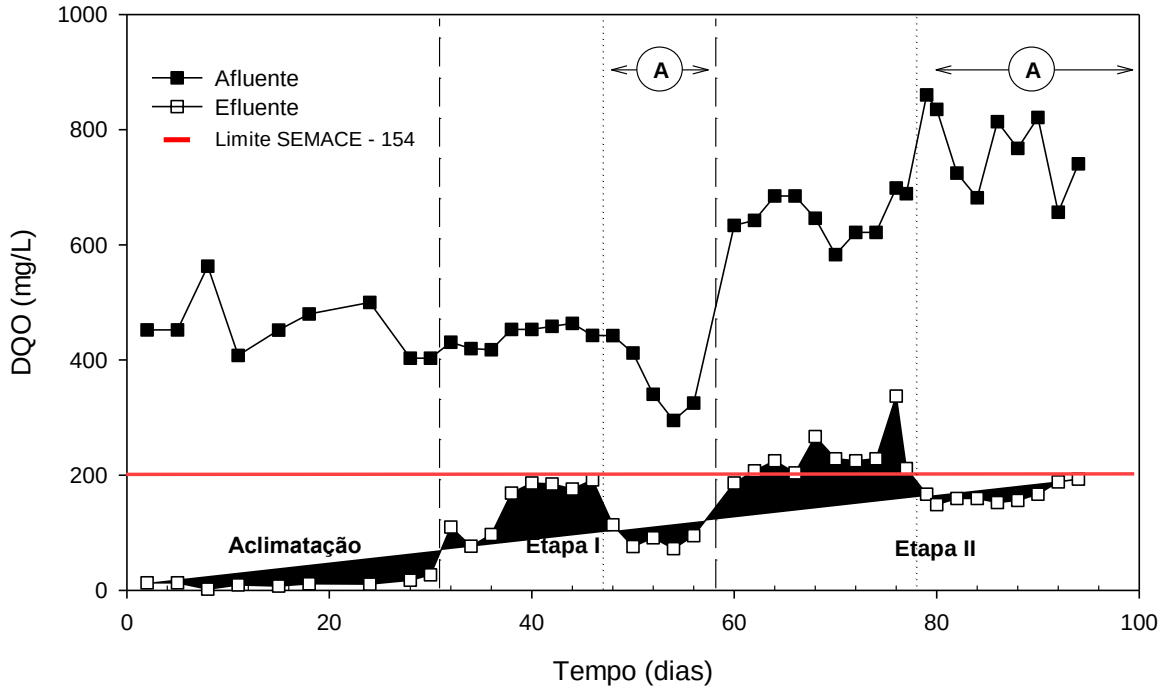


Figura 5.29: Variação da DQO afluente e efluente ao reator de lodos ativados em batelada durante o pós-tratamento do efluente da indústria têxtil.

De acordo com as Figuras 5.27 e 5.29, é evidente o melhor desempenho do reator aeróbio durante o período em que é realizada a correção do pH (A). Para a etapa II, sem a correção de pH, a remoção média de DQO foi de 63,8% e o residual de 234 mg/L, enquanto que, com a correção do pH, a remoção média subiu para 77% e a DQO residual caiu para 170mg/L.

Verifica-se, a partir da Figura 5.29, que 100% dos resultados obtidos na etapa I foram inferiores ao limite de 200mg/L estabelecido pela Portaria Nº 154/02 – SEMACE para lançamento de efluentes tratados em corpos receptores. Entretanto, na etapa II, esse limite foi alcançado em apenas 50% dos resultados, correspondendo ao período que o pH do efluente esteve próximo da neutralidade.

Com relação à eficiência global da seqüência de tratamento UASB/RSB, foram obtidas remoções de DQO de 85,7 e 84,2%, nas etapa I e II, respectivamente. Isso confirma o grande potencial de aplicação da tecnologia anaeróbia/aeróbia no tratamento de efluentes produzidos na indústria têxtil.

Esses resultados estão de acordo com os reportados por Kapdan e Alparslan (2005) e Frijters *et al.* (2006).

No primeiro estudo foi utilizado um sistema seqüencial anaeróbio/aeróbio no tratamento de efluente têxtil real com adição de nutrientes e fonte de carbono. Os autores reportaram que, na unidade anaeróbia, a DQO foi reduzida de 2000mg/L para cerca de 1200mg/L e, após a etapa aeróbia, o efluente final continha cerca de 150mg/L. Esses autores também verificaram o desempenho dos reatores tratando o efluente têxtil sem adição de nutrientes e fonte de carbono. Os resultados mostraram que a DQO reduziu de 650 para 300 mg/L na etapa anaeróbia e, em seguida, para cerca de 90 mg/L após a etapa aeróbia, atingindo uma eficiência média superior a 85%.

No segundo, os autores também utilizaram um sistema anaeróbio/aeróbio no tratamento de efluente da indústria têxtil. Os resultados mostraram que a eficiência total do sistema variou entre 80 e 90%.

- Remoção de cor no RBS

A Figura 5.30 mostra o espectro de absorbância das amostras bruta e tratadas nos reatores UASB e RSB. Inicialmente, é possível verificar a baixa absorbância na faixa do visível no esgoto bruto, indicando reduzida intensidade de cor, além de não apresentar um pico de absorbância bem definido, dificultando, portanto, a avaliação de sua remoção. Destacam-se, também, as constantes variações dos espectros ao longo do tempo, motivados, principalmente, pelas mudanças dos corantes presentes no esgoto têxtil bruto, alterando, assim, a sua cor predominante.

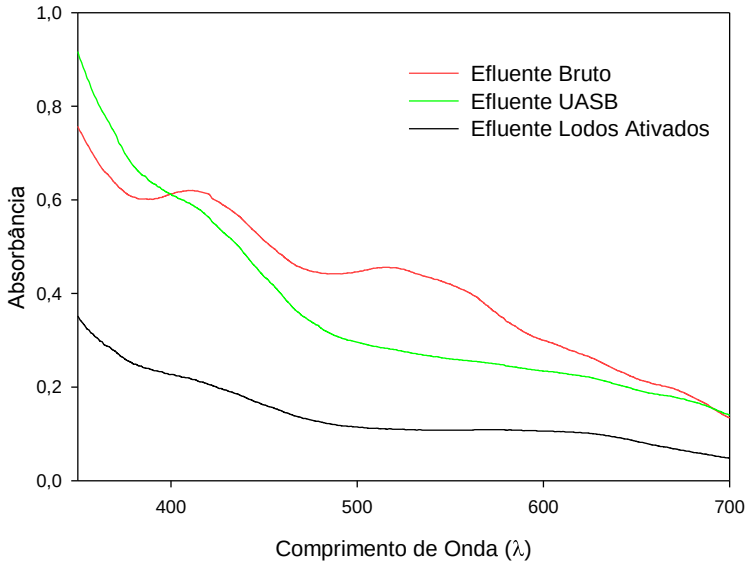


Figura 5.30: Espectro de absorbância (visível) do esgoto bruto (efluente da indústria têxtil) e efluentes do reator UASB e do RBS.

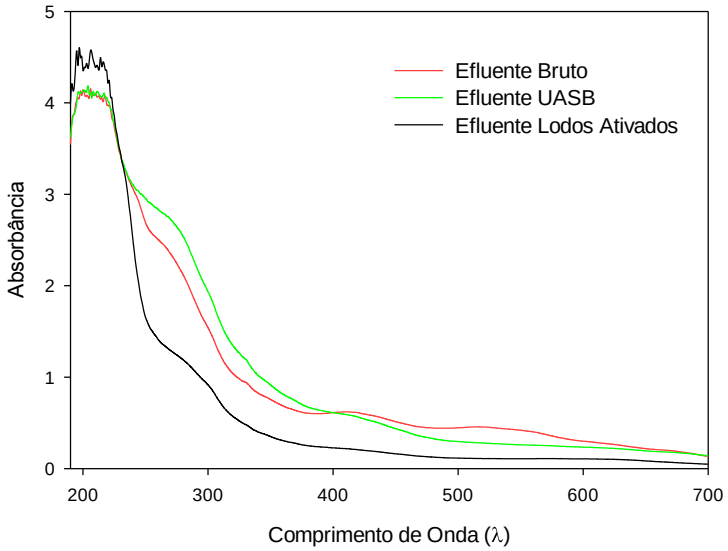


Figura 5.31: Espectro de absorbância (UV + visível) do esgoto bruto (efluente da indústria têxtil) e efluentes do reator UASB e do RBS.

Através dos espectros mostrados na Figura 5.30, observa-se que houve remoção de cor tanto no UASB quanto no reator de lodos ativados. Segundo Sponza e Isik (2005a), a remoção da cor pode ser devido à biodegradação do corante, ou alteração da sua estrutura química, sendo evidenciada pela mudança do espectro de absorção na região do visível. A descoloração pode ocorrer, também, por fatores abióticos, como a adsorção ao lodo, sendo caracterizada apenas pela redução da absorção, mantendo a mesma curva de absorbância. Assim, a princípio, atribui-se a remoção da cor no reator UASB ao mecanismo biótico e a remoção no reator aeróbio à adsorção dos corantes ao lodo.

De acordo com a Figura 5.31, no efluente UASB houve um pequeno aumento da absorbância na região do UV em comparação ao efluente bruto, demonstrando a formação de compostos aromáticos, supostamente subprodutos da quebra dos corantes presentes no efluente têxtil. Já no efluente do RBS a absorbância nessa faixa foi reduzida, evidenciando a degradação desses compostos pela biomassa aeróbia.

É válido destacar que, por se tratar de um esgoto têxtil real, não é possível saber quais os tipos de corantes presentes em sua composição dificultando a identificação dos possíveis subprodutos formados na sua degradação, assim como os mecanismos de remoção atuantes em cada sistema de tratamento.

A Figura 5.32 mostra a mudança visual do esgoto têxtil após o tratamento anaeróbio seguido do aeróbio.

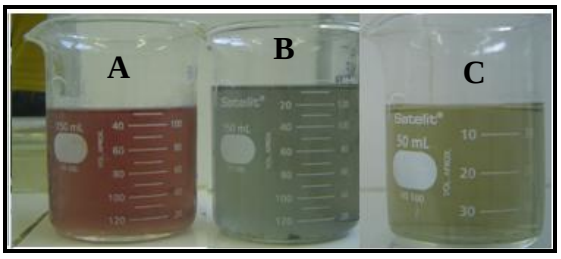


Figura 5.32: Esgoto têxtil bruto (A), efluente do reator UASB (B) e de lodos ativados (C).

Na Tabela 5.23 é resumido o desempenho do sistema anaeróbio/aeróbio quanto à remoção de cor do efluente têxtil.

Tabela 5.23: Absorbância e eficiência média de remoção de cor do efluente da indústria têxtil no reator anaeróbio e aeróbio

Etapa	Etanol (g DQO/L)	Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
I	-	Anaeróbio	0,592 (0,047)	0,359 (0,078)	39,8 (9,4)
		Aeróbio	0,359 (0,078)	0,254 (0,055)	28,0 (12,0)
		Sistema Anaeróbio/Aeróbio			57,1 (8,6)
II	0,5	Anaeróbio	0,636 (0,030)	0,295 (0,038)	56,3 (10,8)
		Aeróbio	0,295 (0,151)	0,239 (0,010)	19,0 (11,2)
		Sistema Anaeróbio/Aeróbio			62,5 (14,7)

O desvio padrão é exibido entre parênteses

O RBS apresentou baixa remoção de cor, sendo 28% durante a etapa I e 19% na etapa II. Assim, o sistema anaeróbio/aeróbio apresentou eficiência de remoção de cor de 57,1 e 62,5% na etapa I e II, respectivamente.

Os resultados mostraram que a maior parcela da remoção de cor obtida no sistema anaeróbio/aeróbio ocorreu durante a etapa anaeróbia do tratamento e que os subprodutos gerados da redução dos corantes nessa etapa foram eficientemente removidos ao longo da fase aeróbia, tendo em vista a elevada eficiência na remoção de DQO observada no reator aeróbio.

Frijters *et al.* (2006) utilizando um sistema combinado anaeróbio/aeróbio na descoloração de um efluente têxtil real também observaram que a etapa anaeróbia foi a principal responsável pela remoção de cor. Os autores ressaltam ainda que o *bypass* do reator anaeróbio causou um decréscimo significativo na remoção de cor.

5.6.2. Pós-tratamento do efluente sintético contendo o corante CR (420 mg/L) com o reator de lodos ativados em batelada

A seguir, são mostrados os resultados dos experimentos conduzidos com o reator UASB seguido de pós-tratamento com o reator de lodos ativados em batelada seqüencial (RSB) na remoção de cor e DQO do efluente sintético (CR).

Inicialmente, serão mostrados os resultados referentes à etapa anaeróbia, e a seguir, serão apresentados os resultados da operação do reator de lodos ativados durante a etapa de pós-tratamento.

5.6.2.1. Desempenho do reator anaeróbio

O desempenho geral do reator UASB no tratamento do efluente sintético contendo o corante CR (420 mg/L) durante o período, quando alimentado com o efluente têxtil sintético (CR), é mostrado na Tabela 5.24. Observa-se boa estabilidade durante a operação, com valor médio de pH próximo da faixa de 6,6 a 7,4.

Tabela 5.24: Desempenho médio do reator UASB operado com efluente têxtil sintético com TDH de 24h e adição de 1g/L de DQO.

	Parâmetros								
	DQO			**pH**		**Alc.**	**AGV**	**AGV/**	**Remoção**
	Afl. (mg/L)	**Efl. (mg/L)**	**Efic. (%)**	**Afl.**	**Efl.**	**efl. (mg/L)**	**Efl. (mg/L)**	**Alc.**	**de Cor (%)**
N^0 Dados	22	22	22	22	22	22	22	22	30
Média	1164,7	464,5	59,9	7,7	7,1	248,9	78,2	0,3	96,3
DP	137,5	190,9	15,7	0,5	0,3	33,9	47,8	0,1	1,5
CV (%)	11,8	41,1	26,3	5,9	4,7	13,6	61,1	33,3	1,6
Máx	1577,6	908,1	84,2	8,6	7,9	295,0	221,1	0,8	98,7
Mín	978,6	240,3	28,2	6,8	6,5	155,0	39,1	0,2	92,7

Desvio padrão (DP), Coeficiente de variação (CV)

Em relação à remoção de cor, o reator anaeróbio mostrou-se bastante eficiente, apresentando remoção média de 96,3%. Entretanto, a remoção média de DQO foi próxima de 60%, apresentando DQO residual consideravelmente elevada (464,5mg/L). Portanto, é necessário um pós-tratamento para reduzir essa DQO e mineralizar as aminas aromáticas geradas na redução do corante *Congo Red*.

5.6.2.2. Desempenho do reator aeróbio e da seqüência anaeróbio/aeróbio

- Remoção de DQO

Na Figura 5.33 é mostrado o desempenho do RBS em relação à DQO. Observa-se que no inicio do experimento a remoção de DQO declinou rapidamente até o ponto (A), em que a eficiência atingiu cerca de 20%. Simultaneamente, foi verificada a elevação do pH no meio. Nesse momento passou-se a corrigir o pH do afluente, a fim de mantê-lo, no reator, próximo à neutralidade. Tal fato fez aumentar consideravelmente a remoção de DQO do sistema, chegando a mais de 60%. Para confirmar o efeito do pH na recuperação do reator, a partir do ponto (B), passou-se a não mais corrigi-lo, o que resultou novamente na queda da eficiência, levando o reator ao colapso como verificado na etapa I.

Durante a etapa II suspendeu-se a alimentação do reator com o efluente sintético. Para recuperá-lo, iniciou-se uma fase de aclimatação, onde o afluente utilizado era composto pelo meio basal e etanol (800mg/L de DQO) como fonte de carbono e energia. Verificou-se que rapidamente o reator melhorou seu desempenho, apresentando em menos de dez dias uma remoção de DQO próxima de 100%.

Na etapa III, o reator foi novamente alimentado com o efluente sintético CR, com o pH corrigido, mostrando-se mais estável que na etapa I. Entretanto, ainda foi verificada uma flutuação nos valores de eficiência (Figura 5.33). Tal comportamento mostrou que a inibição na atividade microbiana sofrida pelo reator aeróbio não era, provavelmente, relacionada apenas ao pH mas também à presença dos subprodutos tóxicos da redução do corante (aminas aromáticas). Ressalta-se que durante o experimento com o reator aeróbio foram monitoradas a concentração de oxigênio dissolvido (> 2,6mg/L), e a concentração de sólidos suspensos voláteis (~2800mg/L), os quais excluem a possibilidade de interferência de tais parâmetros operacionais no desempenho do reator e nas eficiências alcançadas.

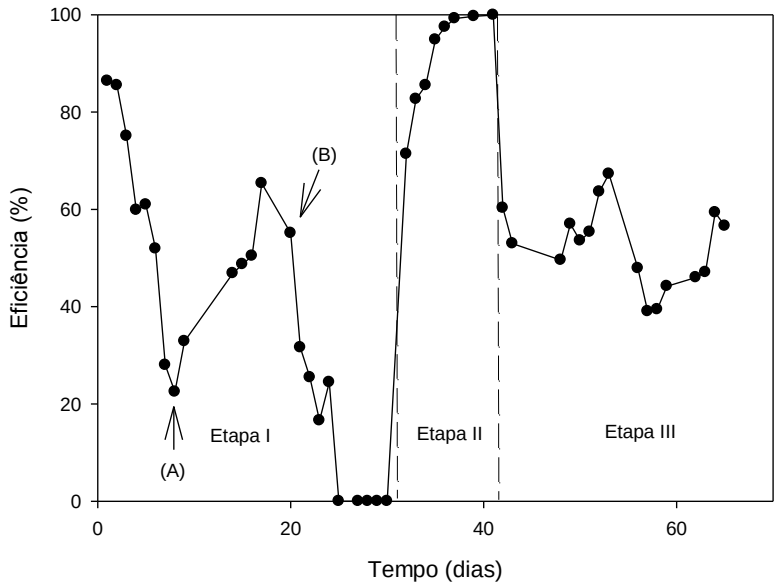


Figura 5.33: Eficiência de remoção de DQO no RBS para o efluente têxtil sintético.

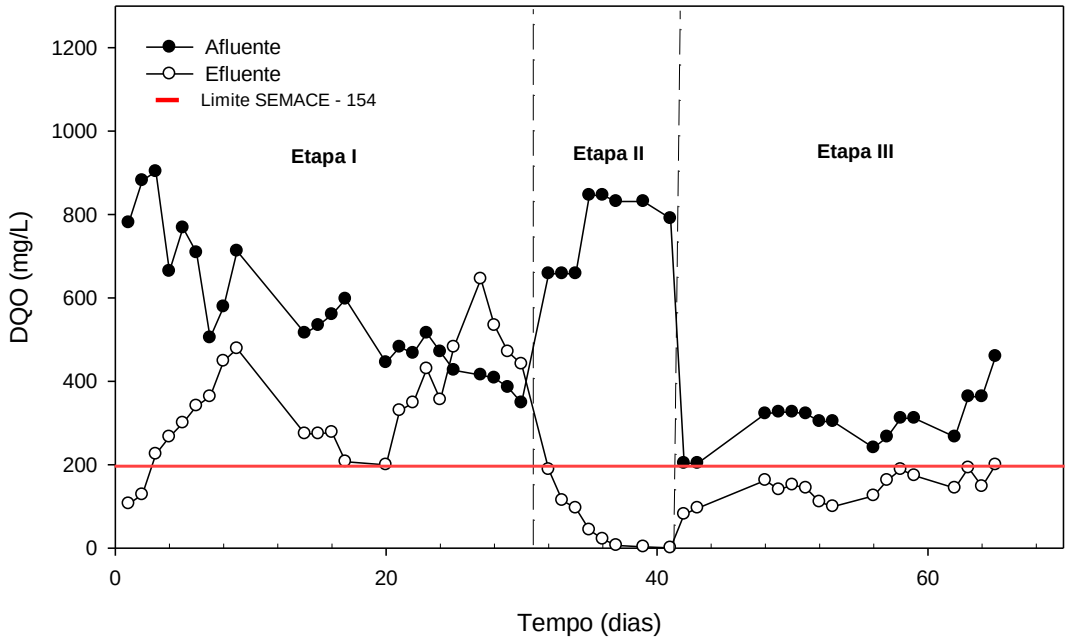


Figura 5.34: Variação da DQO afluente e efluente ao RBS.

A DQO afluente ao RBS nas etapas I e III foi 579,1±153,2mg/L e 305,8±63,2 mg/L, respectivamente. Na última etapa, o RBS apresentou eficiência média na remoção de DQO de 52,4%, com um residual próximo de 150mg/L, estando abaixo dos 200 mg/L exigidos pela Portaria nº 154/2002 da SEMACE.

A Figura 5.34 exibe os valores afluentes e efluentes de DQO no RBS ao longo do experimento, sendo possível verificar que durante a etapa III, 100% dos resultados atendem ao limite da referida portaria.

A eficiência média de remoção de DQO no sistema anaeróbio/aeróbio durante a etapa III foi superior a 85%.

- Remoção de Cor

O espectro de absorbância para a faixa de comprimento de onda (190 – 700nm) das amostras do esgoto sintético bruto (420mg/L de CR), efluente do reator UASB e efluente do RBS é ilustrado na Figura 5.35.

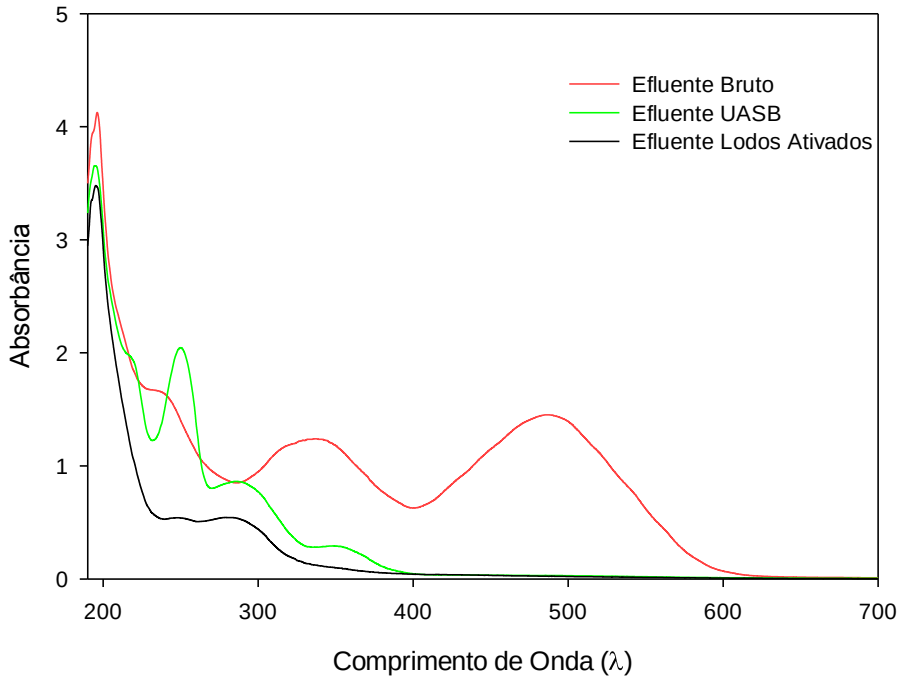


Figura 5.35: Espectro de absorbância (UV+visível) do efluente bruto (efluente sintético contendo 420 mg/L de CR), do efluente após o reator UASB e do efluente após o RBS.

É possível verificar alterações marcantes no espectro de absorção entre a amostra bruta e tratada no reator UASB. As mudanças referentes à faixa do visível (400 a 700nm) podem ser explicadas pelas modificações estruturais da molécula do corante *Congo Red* devido à quebra da ligação azo sob condições anaeróbias (IZIK; SPONZA, 2005a).

Somasiri, Li e Jian (2010) utilizaram o espectro UV-Vis para evidenciar que o processo de descoloração do *Acid Red 131* e *Acid Yellow 79* ocorreram através das mudanças nas estruturas moleculares e não pela simples adsorção ao lodo.

Observa-se, na Figura 5.35, que o pico de absorbância presente na amostra bruta (λ = 486nm) praticamente desapareceu no efluente do reator UASB, demonstrando que praticamente toda a remoção de cor ocorreu no reator anaeróbio.

Sponza e Isik (2005a) utilizando um sistema anaeróbio/aeróbio no tratamento de efluente sintético contendo o corante *Direct Black 38*, com carga de corante próxima da aplicada nessa pesquisa, observaram que a maior parcela da descoloração foi devida a etapa anaeróbia.

Ong *et al.* (2005b) também comentam que durante a aplicação de uma sistema seqüencial anaeróbio/aeróbio na remoção de cor do corante azo *Acid Orang 7*, a fase anaeróbia foi a principal responsável pela descoloração e, sob condições aeróbias a remoção de cor foi considerada insignificante.

Pinheiro *et al.* (2004) comentam que a avaliação dos espectros na região UV em relação à detecção de aminas aromáticas resultantes da redução dos corantes azo tem sido bastante utilizado. Os espectros na faixa UV-Visível fornecem evidências quanto à acumulação e eliminação dos metabólitos dos corantes azo.

Razo-Flores *et al*. (1997) utilizaram os espectros na faixa UV-Visível juntamente com cromatogramas do GC-MS para demonstrar a eliminação de uma das aminas aromáticas resultante da redução de corantes azo em um bioreator metanogênico.

Na Figura 5.35 verifica-se a formação de um pico de absorbância próximo a 250nm no espectro do efluente do reator UASB. Tal fato, possivelmente, se deve à formação das aminas aromáticas a partir da redução do corante *Congo Red*.

Adicionalmente, verifica-se uma redução significativa da absorbância no espectro do efluente ao RBS na região do UV, evidenciando, uma possível mineralização das aminas sob condições aeróbias.

A Figura 5.36 ilustra o esgoto sintético bruto e as amostras tratadas nos reatores UASB e RBS. É possível perceber visualmente a descoloração ocorrida sob condições anaeróbias, assim como uma possivel autoxidação das aminas aromáticas quando exposta à ambiente aeróbio, provocando o acréscimo da cor do efluente final do sistema anaeróbio/aeróbio.

O aumento da cor atribuída a autoxidação das aminas aromáticas durante o tratamento aeróbio tem sido reportado em muitos trabalhos (SOSATH; LIBRA, 1997; KALYUZHNYI; SKLYAR, 2000; CRUZ; BUITRON, 2001; TAN, 2001; ISIK; SPONZA, 2004b; LIBRA *et al.*, 2004, ÇINAR, *et al.*, 2008).

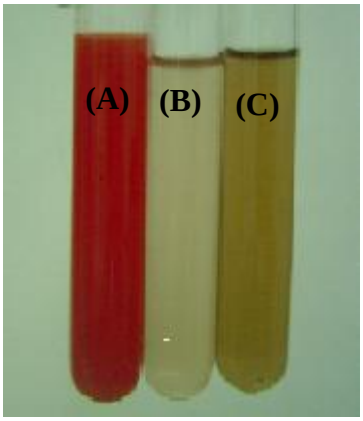


Figura 5.36: Esgoto têxtil sintético CR (A), efluente do reator UASB (B) e efluente do RBS (C).

5.6.3. Pós-tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5 (200 mg/L) com o reator de lodos ativados em batelada

A seguir, são mostrados os resultados dos experimentos conduzidos com o reator UASB seguido de pós-tratamento com o reator de lodos ativados em batelada seqüencial (RBS) na remoção de cor e DQO do efluente sintético (RB5).

Inicialmente, serão mostrados os resultados referentes à etapa anaeróbia, e a seguir, serão apresentados os resultados da operação do RBS durante a etapa de pós-tratamento.

5.6.3.1. Desempenho do reator anaeróbio

O desempenho geral do reator UASB na remoção de cor e DQO do efluente sintético contendo o corante RB5 é sumarizado na Tabela 5.25. Observa-se que, apesar dos valores de pH e alcalinidade serem considerados satisfatórios para a digestão anaeróbia, verificou-se o acúmulo de AGV no sistema. Com isso, a relação AGV/AT variou entre 0,5 e 0,7, superior ao valor crítico (0,4) citado por Behling *et al.*(1997). Assim, esses resultados levam a presumir uma possível inibição da microbiota anaeróbia durante o tratamento do corante RB5.

Tabela 5.25: Estatística descritiva dos parâmetros operacionais do reator UASB durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5.

	Parâmetros							
	DQO			**pH**	**AT**	**AGV**	**AGV/ AT**	**Remoção de Cor (%)**
	Afl. (mg/L)	**Efl. (mg/L)**	**Remoção (%)**	**Efl.**	**Efl. (mg/L)**	**Efl. (mg/L)**		
N^0 Dados	10	10	10	8	8	8	8	14
Média	***1194,1***	***863,9***	***28,1***	***7,7***	***616,0***	***371,4***	***0,6***	***75,2***
DP	127,2	108,2	7,7	0,1	39,1	70,2	0,1	5,5
CV (%)	10,7	12,5	27,3	1,7	6,3	18,9	15,0	7,3
Máx	1367,8	1072,9	45,8	7,8	650,0	475,0	0,7	83,4
Mín	1022,5	720,4	19,4	7,5	560,0	294,2	0,5	65,4

Desvio padrão (DP), Coeficiente de variação (CV), Alcalinidade total (AT), Ácidos Graxos Voláteis (AGV)

Em relação à remoção de cor, observou-se que o reator anaeróbio apresentou uma eficiência média de 75,2%, variando de 65,4 até 83,4%. Tendo em vista que a concentração inicial do corante era de 200mg/L, o efluente anaeróbio apresentou residual de cor ainda bastante elevado.

A remoção média de DQO obtida pelo reator UASB foi significativamente baixa (28,1%), chegando a atingir um valor mínimo de 19,4%. Dessa forma, a DQO residual média foi consideravelmente elevada (863,9 mg/L). Diante dos resultados apresentados, fica evidente a necessidade de uma etapa de pós-tratamento para reduzir a cor e a DQO residual do efluente anaeróbio a patamares aceitáveis pelas legislações vigentes e, além disso, mineralizar as aminas aromáticas geradas na redução do corante RB5 que possuem comprovado potencial carcinogênico e mutagênico.

5.6.3.2. Desempenho do reator aeróbio e da seqüência anaeróbio/aeróbio

- Remoção de DQO

O RBS antes de ser alimentado com o efluente sintético (RB5) passou por uma fase de aclimatação. Nessa fase, o reator foi alimentado com uma solução composta de macro e micronutrientes, tampão e cerca de 1000mg/L de DQO na forma de acetato. Durante a aclimatação, que durou cerca de 20 dias, observou-se que a remoção de DQO foi superior a 95%, o pH efluente esteve próximo a 7,5 e que o oxigênio dissolvido no reator manteve-se acima de 3,0 mg/L (dados não mostrados). Assim, o RBS mostrou-se estável quanto às

condições operacionais aplicadas, sendo posteriormente alimentado com efluente do reator anaeróbio.

Na Figura 5.37 são mostrados os valores afluentes e efluentes de DQO, sua remoção no RBS e padrão de descarte.

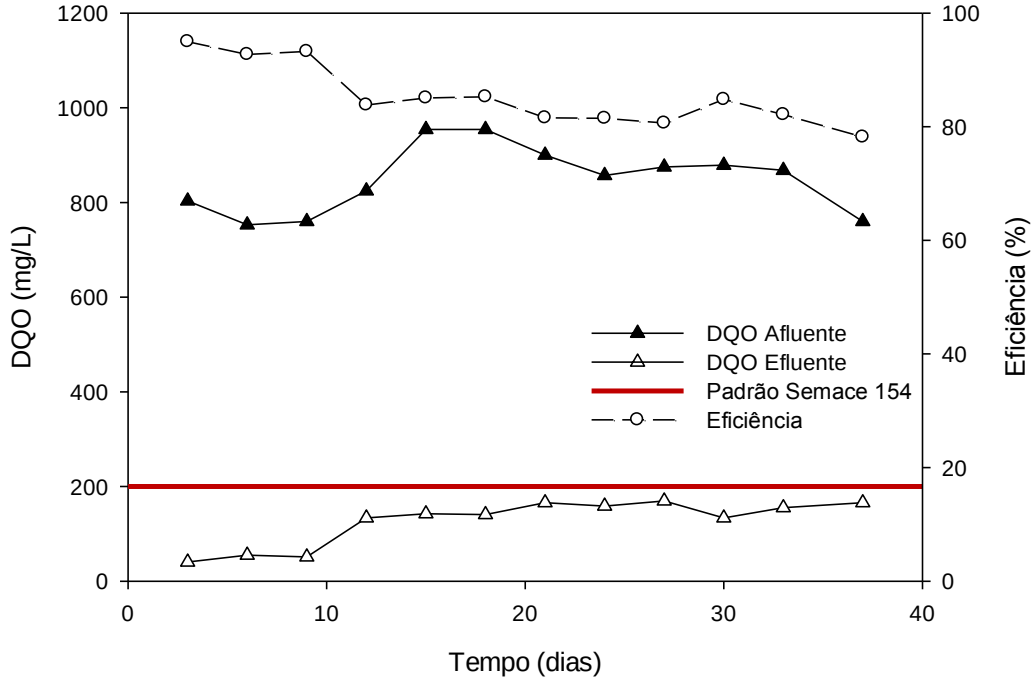


Figura 5.37: Variação temporal da DQO afluente, DQO efluente e da eficiência de remoção de DQO no RBS durante a etapa de pós-tratamento do efluente sintético (RB5).

Observa-se que o reator aeróbio apresentou elevada remoção de DQO ao longo de todo o experimento. Durante os dez primeiros dias de operação a eficiência foi superior a 90% e, em seguida, manteve-se praticamente constante e superior a 80%.

A Figura 5.37 mostra, ainda, que 100% dos resultados de DQO obtidos após o tratamento aeróbio foram inferiores ao limite de 200mg/L estabelecido pela Portaria Nº 154/02 – SEMACE.

De acordo com a Tabela 5.26, o reator anaeróbio reduziu a DQO do efluente sintético de 1194,1 ±127 para 849 ±70,4 mg/L e, após a etapa aeróbia, a DQO presente no efluente foi de apenas 126,1 ±48,2mg/L. Esses resultados mostram a importância da etapa aeróbia na redução da DQO em sistemas seqüenciais anaeróbio/aeróbio. Nessa pesquisa, a remoção de DQO foi elevada de 28,1% para 88% com a introdução do reator aeróbio no tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5.

Tabela 5.26: Valores médios da DQO afluente, efluente e eficiência de remoção no reator anaeróbio e aeróbio durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RB5.

Reator	DQO afluente	DQO efluente	Eficiência (%)
Anaeróbio	1194,1 (127,2)	849,0 (70,4)	28,1 (7,7)
Aeróbio	849,0 (70,4)	126,1 (48,2)	85,3 (5,4)
Sistema Anaeróbio/Aeróbio			88,0 (4,6)

O desvio padrão é exibido entre parênteses

Resultados semelhantes foram obtidos por Kapdan e Oztekin (2006). Esses autores estudam a aplicação de um reator seqüencial anaeróbio/aeróbio (TDH $_{anaeróbio}$ = 4h e TDH $_{aeróbio}$ = 20h) no tratamento de um efluente sintético contendo o corante *Remazol Rot* (70 mg/L) e glicose como fonte de carbono. Nessas condições a remoção de DQO na etapa anaeróbia foi em torno de 50% e o sistema atingiu cerca de 80% pela contribuição da fase aeróbia.

Sponza e Isik (2002) utilizando um reator UASB seguido de um reator aeróbio de lodos ativados no tratamento de efluente sintético contendo o corante RB5 (carga entre 10 e 35 g/m^3.dia) verificaram que o sistema removeu cerca de 96% da DQO do efluente sintético. Os autores observaram, ainda, que 85-95% da DQO remanescente do reator UASB foi removida na etapa aeróbia.

Desse modo, pode-se concluir que o sistema anaeróbio/aeróbio utilizado nesta pesquisa foi eficiente na remoção de DQO do efluente sintético contento o corante RB5.

- Remoção de Cor

A Figura 5.38 mostra o espectro de absorbância das amostras bruta e tratadas nos reatores anaeróbio e aeróbio. É possível verificar o pico de absorbância na faixa do visível (λ = 598nm) no esgoto bruto, representando o corante RB5. Em relação ao efluente do reator UASB, observa-se a queda do pico na região do visível e a formação de um novo pico na região UV próximo de 260 nm. As mudanças no espectro de absorção na região (UV – visível) evidenciam a quebra da ligação azo do corante RB5 e conseqüente produção de aminas aromáticas.

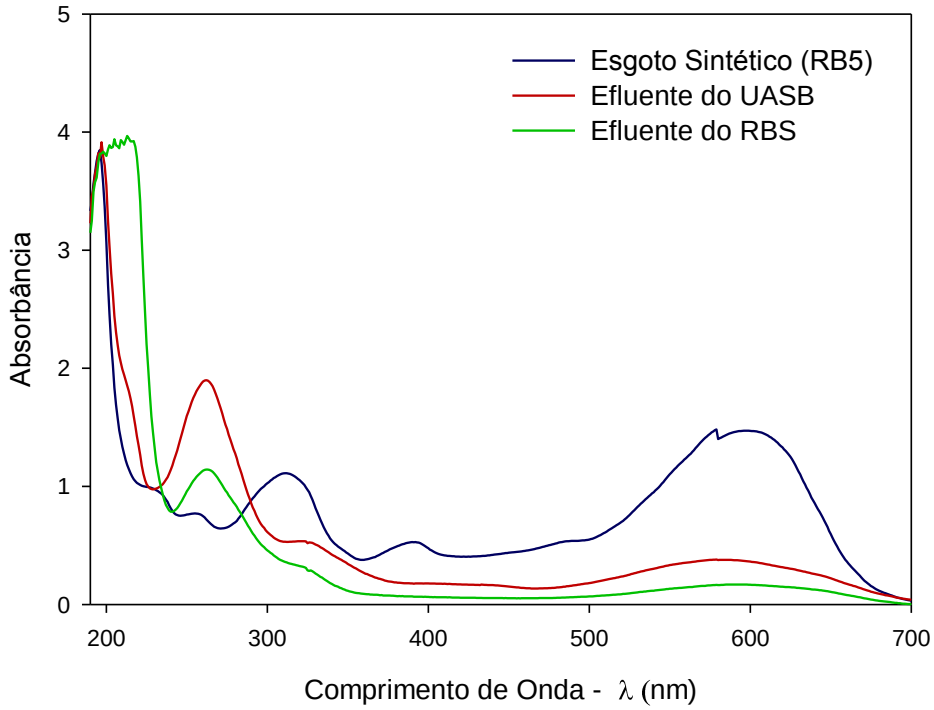


Figura 5.38: Espectro de absorbância (UV + visível) do esgoto bruto e efluentes do reator UASB e RBS.

Vários estudos indicam que muitas das aminas aromáticas obtidas da clivagem anaeróbia dos corantes azo foram removidas na fase aeróbia. No entanto, algumas aminas aromáticas não podem ser removidas. Em especial os produtos da clivagem dos corantes azo reativos *Reactive Black 5* (RB5) e *Reactive Violet 5* (RV5) tem sido freqüentemente relatadas como não removidas na fase aeróbia (SOSATH *et al.*, 1997; LOURENÇO *et al.*, 2000; LUANGDILOK; PASWAD, 2000; PANSWAD; LUANGDILOK, 2000; LOURENÇO *et al.*, 2001; SHAW *et al.*, 2002; LOURENÇO *et al.*, 2003;. LIBRA *et al.*, 2004).

Após a etapa aeróbia o pico presente na região UV, apesar de reduzido, se mostrou, ainda, bem evidente. É oportuno ressaltar que elevadas remoções de DQO foram obtidas no reator aeróbio e nenhum indício de inibição da atividade microbiana foi constatado. Assim, os resultados dos testes ecotoxicológicos, mostrados no item 5.8, podem revelar outros indícios da remoção das aminas aromáticas no reator aeróbio.

Embora tenha apresentado remoção de cor inferior à etapa anaeróbia, foi verificada uma eficiência média de 50% no RBS. Na Figura 5.39 é mostrada a variação da eficiência de descoloração do efluente sintético no RBS.

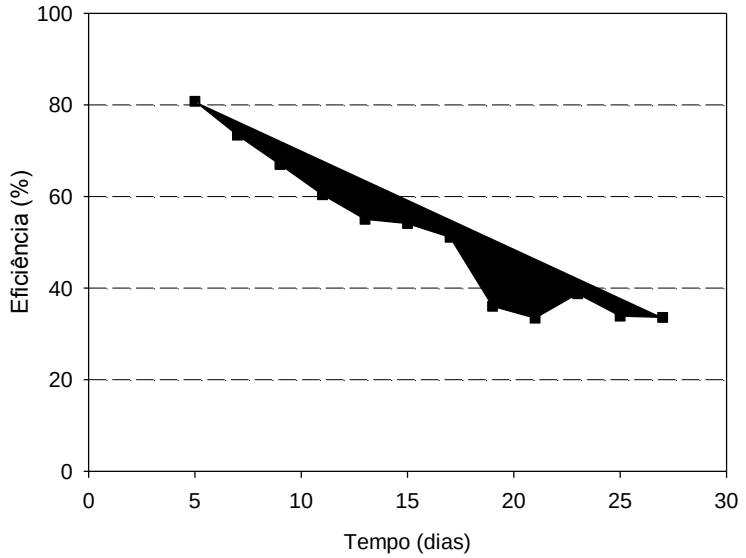


Figura 5.39: Eficiência na remoção de cor do efluente sintético (RB5) no RBS durante a etapa de pós-tratamento.

Verifica-se uma queda contínua nos valores de remoção de cor durante os primeiros 17 dias de operação. Nesse período, a descoloração, após a etapa aeróbia do tratamento, caiu de 80 para menos de 40%, permanecendo, praticamente, constante durante o restante do experimento. As elevadas remoções no inicio da etapa aeróbia são atribuídas à maior capacidade de adsorção do lodo. Ong *et al.* (2005a) também observaram que as maiores taxas de remoção do corante *Acid Orange 7* foram obtidas nos primeiros dias de experimento. Segundo o autor, o corante estava sendo adsorvido ao lodo gradualmente até a concentração de equilíbrio ser atingida, e a partir daí, a taxa de remoção de cor decresceu junto com a capacidade de adsorção do lodo.

Na Tabela 5.27 é possível verificar que a descoloração do RB5 ocorreu tanto no reator anaeróbio quanto no aeróbio. Entretanto, a maior remoção da cor ocorreu no reator UASB.

Tabela 5.27: Valores médios da absorbância e eficiência de remoção de cor do efluente sintético (RB5) no reator anaeróbio e aeróbio.

Reator	Abs. afluente	Abs. efluente	Eficiência (%)
Anaeróbio	8,486 (1,124)	1,927 (0,105)	75,2 (5,5)
Aeróbio	1,927 (0,105)	0,924 (0,289)	51,5 (16,6)
Sistema Anaeróbio/Aeróbio			88,1 (3,9)

O desvio padrão é exibido entre parênteses

Sponza e Isik (2002) relataram que um sistema anaeróbio/aeróbio tratando um efluente sintético contendo o corante RB5 (200mg/L) e na presença de glicose, removeu cerca de 84% da cor. Os autores enfatizaram que a remoção do corante deu-se principalmente no reator anaeróbio.

Ong *et al.* (2005a) utilizaram um reator UASB seguido de um reator aeróbio em batelada, ambos com TDH de 24h, na descoloração do corante azo *Acid Orange 7*. Foi reportado que para 150mg/L de corante o sistema removeu mais de 90% da cor do efluente sintético. A contribuição da etapa aeróbia foi considerada negligenciável.

Apesar do sistema anaeróbio/aeróbio, aplicado nesse trabalho, ter apresentado remoção média do corante (RB5 – 200mg/L) superior 88%. O residual de cor presente no efluente do sistema ainda foi bastante intenso (Figura 5.40).

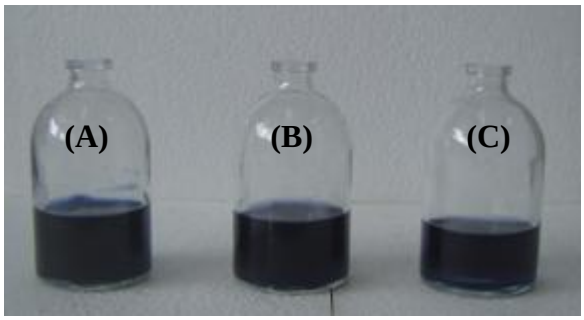


Figura 5.40: Esgoto têxtil sintético RB5 (A), efluente do reator UASB (B) e efluente do sistema de lodos ativados (C).

5.7. Pós-tratamento de efluentes têxteis tratados no reator UASB utilizando o fotoreator (UV/H_2O_2)

Nas Tabelas 5.28 e 5.29 são apresentados, respectivamente, os resultados dos ensaios de pós-tratamento por processo de oxidação avançada (UV/H_2O_2) do efluente têxtil real e dos efluentes sintéticos previamente tratados no reator UASB descrito no item 5.6.2.

Através da Tabela 5.28, percebe-se que o efeito da radiação ultravioleta foi praticamente negligenciável. Segundo Tsui *et al*. (2001) a maioria dos corantes usados na indústria têxtil é resistente a degradação por UV, e assim, em ambiente natural, a fotólise direta dessa classe de compostos, presentes em água residuária têxtil, pode ser difícil e/ou extremamente lenta.

Observa-se que, para o efluente têxtil real, o aumento da concentração de peróxido elevou as remoções de DQO e cor (Tabela 5.28). Os melhores resultados foram obtidos para o tempo reação de 1h com as concentrações de 400 e 600mg/L. Entretanto, em apenas 0,5h, o fotoreator atingiu praticamente o mesmo desempenho. Como observado na Figura 5.42, visualmente houve uma eliminação praticamente total da cor nas amostras com 200 e 400mg/L de peróxido de hidrogênio em 30 min de reação.

Na Figura 5.41 é mostrado o espectro (UV e visível) do efluente têxtil real antes e após o pós-tratamento no fotoreator durante 30 min.

Tabela 5.28: Resultados dos ensaios de pós-tratamento do efluente têxtil real com UV e UV/H_2O_2.

		Efluente têxtil real			
Tempo (h)	**H_2O_2 mg/L**	**pH**	**DQO mg/L**	**DQO (%)**	**Cor (%)**
0,5	-	8,2	413,2	7,8	*
	100	8,0	296,6	33,8	79,1
	200	7,6	170,3	62,0	90,2
	400	7,6	78,5	82,5	96,7
	600	7,7	76,2	83,0	96,1
1,0	-	8,2	387,9	13,4	*
	100	8,1	211,0	52,9	92,2
	200	7,8	122,5	72,7	90,8
	400	7,9	40,4	91,0	92,8
	600	7,9	27,7	93,8	94,1

* (Aumento da cor)

Tabela 5.29: Resultados dos ensaios de pós-tratamento dos efluentes sintéticos (*Congo Red, Reative Black 5 e Reactive Red 2*) com UV/H_2O_2.

		Congo Red (CR)				***Reactive Black 5 (RB5)***				***Reactive Red 2 (RR2)***			
Tempo (h)	**H_2O_2 mg/L**	**pH**	**DQO mg/L**	**DQO (%)**	**Cor (%)**	**pH**	**DQO mg/L**	**DQO (%)**	**Cor (%)**	**pH**	**DQO mg/L**	**DQO (%)**	**Cor (%)**
	400	7,2	277,1	*	**	7,5	332,6	56,4	44,7	8,0	226,6	42,3	83,1
1,0	800	6,9	207,1	20,8	31,6	7,0	106,1	86,1	99,0	7,4	115,1	70,7	97,8
	1200	6,8	104,7	60,0	70,2	6,8	181,5	76,2	97,5	7,4	63,7	83,8	98,3
	400	7,2	53,0	78,2	64,9	7,5	282,5	63,0	82,3	7,7	204,5	48,0	93,1
2,0	800	7,1	2,4	99,0	87,7	7,2	238,4	68,8	93,1	7,6	139,3	64,5	97,7
	1200	6,8	0,9	99,6	91,2	7,4	150,6	80,3	95,8	7,8	96,2	75,5	98,9

*(Aumento da DQO), **(Aumento da cor)

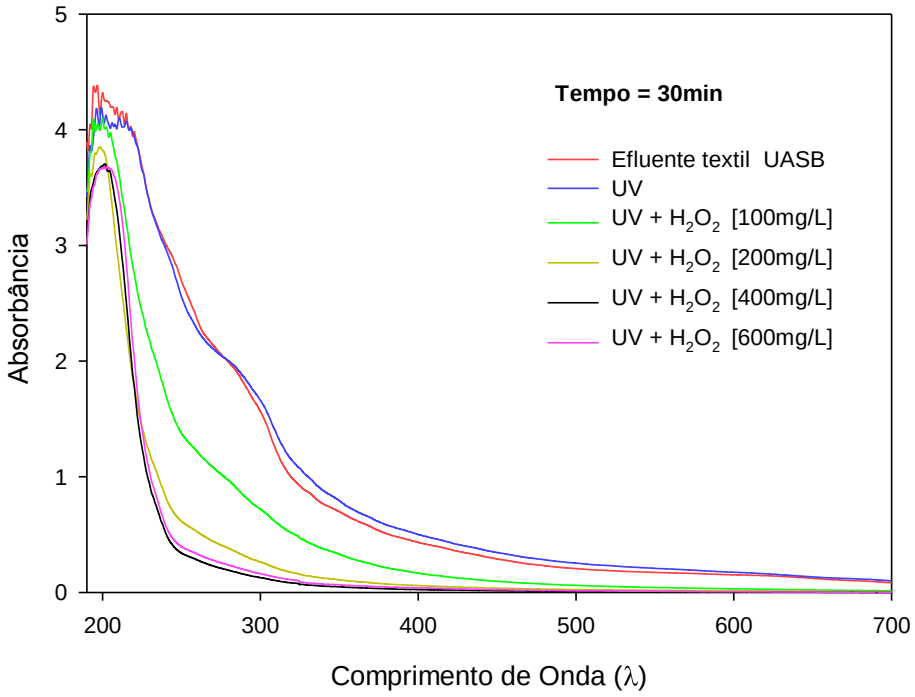


Figura 5.41: Espectro de absorção na região do UV + visível para t = 30min do efluente têxtil real antes e após o tratamento com UV e UV/H_2O_2.

Figura 5.42: Efluente da Indústria têxtil após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV e UV/H_2O_2) em t = 30min.

Nos efluentes têxteis sintéticos, como mostrados na Tabela 5.29, foram utilizadas concentrações de H_2O_2 superiores às aplicadas no efluente têxtil real devido à maior concentração de corante nos efluentes sintéticos.

Ghodbane e Hamdaoui (2010), Chang *et al.* (2010) e Behnajady *et al.* (2004) reportaram que o aumento da concentração do corante reduz a cinética de descoloração. Os autores destacam que em maiores concentrações de corante ocorre o efeito do filtro interno na solução, ou seja, o aumento da concentração do corante induz o aumento da densidade óptica e a solução torna-se mais impermeável à radiação ultravioleta. Além disso, concentrações

elevadas de corante produzem compostos intermediários, os quais reagem facilmente com os radicais hidroxila. Assim, os corantes e seus intermediários competem por radicais reduzindo a eficiência de descoloração do sistema.

O efeito da radiação ultravioleta no efluente sintético contendo o corante *Congo red* (CR), tanto para o tempo de reação de 1h quanto de 2h, foi negligenciável com relação à remoção de DQO e negativo quanto à remoção de cor (dados não mostrados). Atribui-se ao aumento da cor, o processo de autoxidação das aminas aromáticas presentes no efluente sintético tratado no reator UASB. Possivelmente esse processo foi catalisado pela exposição do efluente à radiação UV. Assim, para os efluentes contendo os corantes RB5 e RR2 não foram avaliados o efeito da fotólise direta na remoção de cor e DQO.

Aleboyeh *et al.* (2003) estudaram a aplicação da radiação UV na descoloração dos corantes *Acid Orange 8*, *Acid Blue 74* e *Methyl Orange* e observaram efeito insignificante mesmo após três dias de tratamento.

Behnajady *et al.* (2004) relataram que tanto a aplicação da radiação UV quanto do H_2O_2 sozinho não foram eficientes na degradação do corante azo *Acid Orange 7* (AO7) após 100 min de reação. Entretanto, o H_2O_2 na presença da radiação UV removeu cerca 95% do AO7 = 30mg/L em 50 min de reação.

Com relação à atuação conjunta do H_2O_2e radiação ultravioleta no tratamento do efluente sintético contendo o corante CR, verifica-se que para o tempo de reação de 1h, apenas a concentração de 1200mg/L de H_2O_2 mostrou-se eficiente na remoção de cor e DQO (Tabela 5.28). No entanto, com duas horas de reação, as eficiências de remoção foram consideravelmente elevadas, com destaque para a concentração de 800mg/L, onde praticamente toda a matéria orgânica contida no efluente sintético foi oxidada pelos radicais hidroxila formados nos POAs.

Já para os efluentes contendo os corantes RB5 e RR2 as condições ótimas foram obtidas em apenas uma hora de reação e com 800mg/L de H_2O_2. O efeito da concentração do H_2O_2 na descoloração dos efluentes sintéticos pode ser melhor visualizado nas Figuras 5.44, 5.46 e 5.48.

Ghodbane e Hamdaoui (2010) destacam que quanto maior a concentração inicial de H_2O_2, maiores são as taxas de descoloração. Isso ocorre porque quando grandes quantidades de H_2O_2 estão presentes no meio, a fração de radiação absorvida por ele, e conseqüentemente, sua velocidade de fotólise aumenta. Logo, mais radicais hidroxila são produzidos para a oxidação do corante. Durante os experimentos realizados com o efluente sintético contendo o corante *Acid Blue 25* (AB25), os autores reportaram que as taxas de

descoloração aumentaram com a concentração de H_2O_2 até 1543mg/L. Para concentrações acima desse valor o processo foi retardado. Chang *et al.* (2010) verificaram efeito similar e destacaram que o excesso de H_2O_2 consome os radicais hidroxila presentes no meio produzindo o radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$) que possui menor capacidade de oxidação. Assim, elevadas dosagens de H_2O_2 podem acelerar o consumo dos radicais hidroxila e reduzir as taxas de reação do corante.

Dessa forma, torna-se importante a otimização da dose de H_2O_2 para maximizar a eficiência do processo.

Gul e Yldirim (2009) em seus estudos de descoloração de efluentes sintéticos contendo 100mg/L dos corantes *Reactive Red 194* (RR194) e *Reactive Yellow 145* (RY145) observaram que a concentração ótima de H_2O_2 foi de aproximadamente 1400mg/L em 2 h de reação.

Observa-se nas Figuras 5.43, 5.45 e 5.47, as relevantes alterações nos espectros de absorção dos efluentes sintéticos contendo os corantes CR, RB5 e RR2, respectivamente. É possível verificar o abatimento brusco dos espectros das amostras contendo H_2O_2 tanto na região UV quanto na visível, demonstrando que os radicais hidroxila oxidaram tanto as moléculas do corante quanto os subprodutos de sua redução no reator UASB.

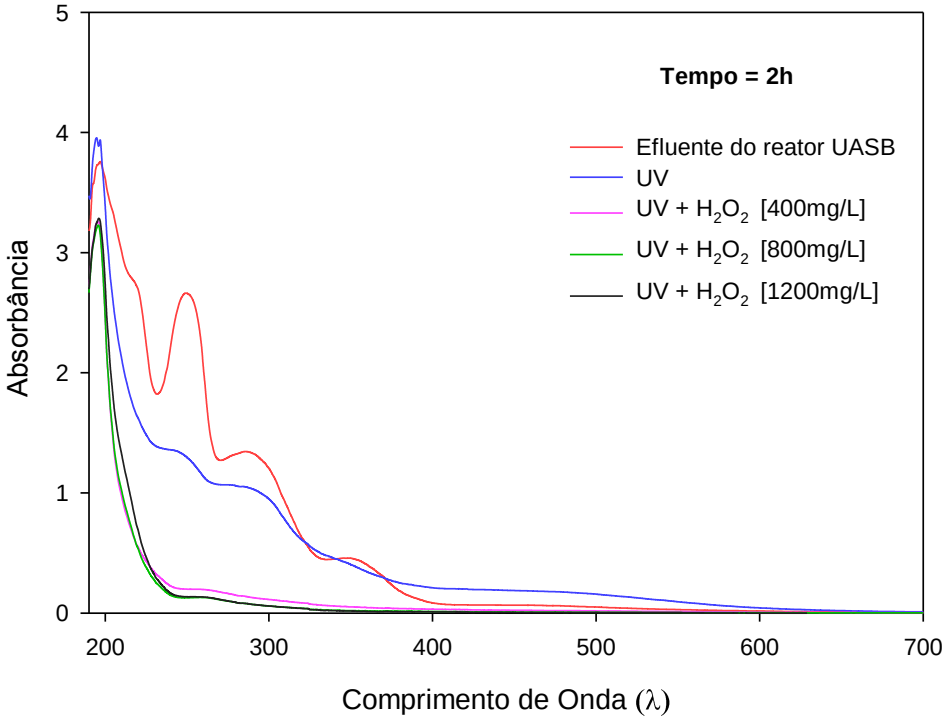


Figura 5.43: Espectro de absorção na região do UV + visível para t = 2h do efluente têxtil sintético contendo o corante *Congo Red* (CR) antes e após o tratamento com UV e UV/H_2O_2.

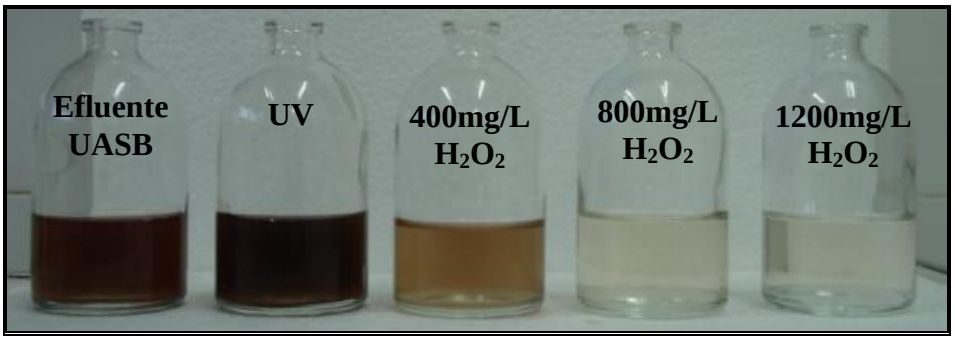


Figura 5.44: Efluente têxtil sintético contendo o corante Congo Red (CR) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 2h

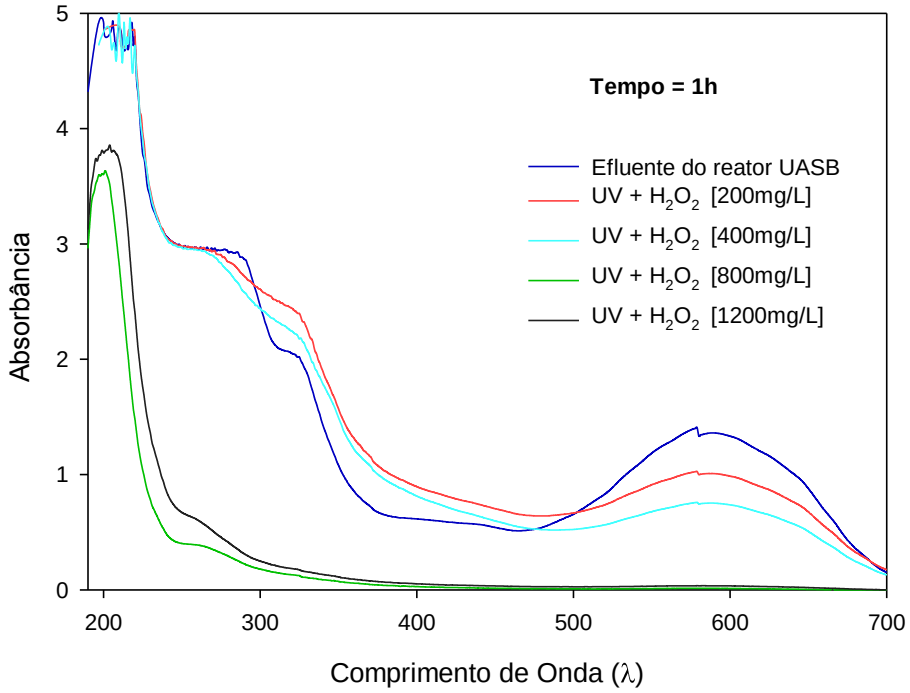


Figura 5.45: Espectro de absorção na região (UV + visível) do efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Black 5* (RB5) antes e após o tratamento com UV/H_2O_2 em t = 1h.

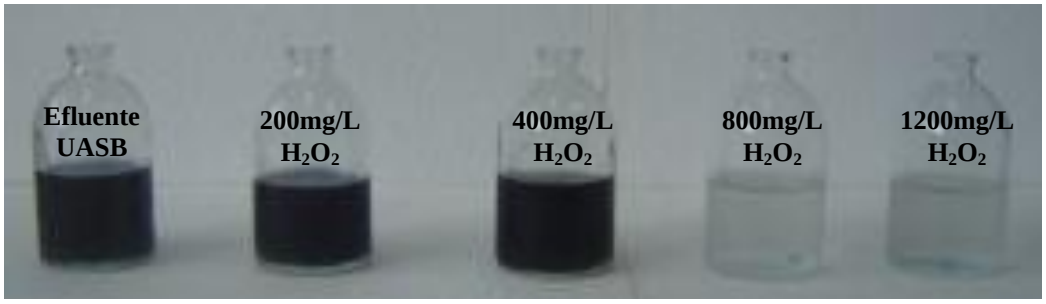


Figura 5.46: Efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Black 5* (RB5) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 1h.

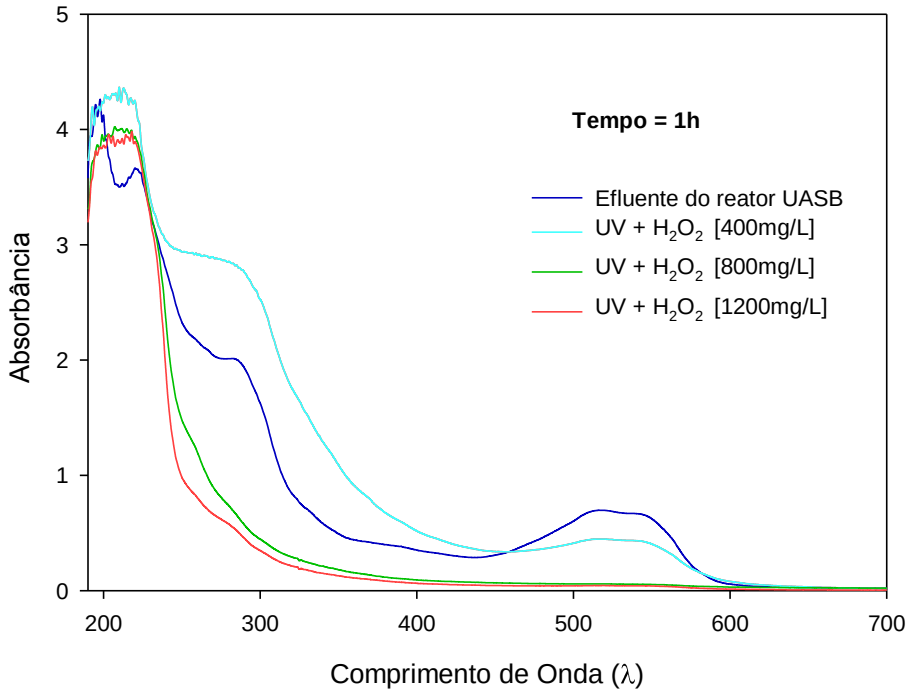


Figura 5.47: Espectro de absorção na região (UV + visível) do efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Red 2* (RR2) antes e após o tratamento com UV/H_2O_2 em t = 1h.

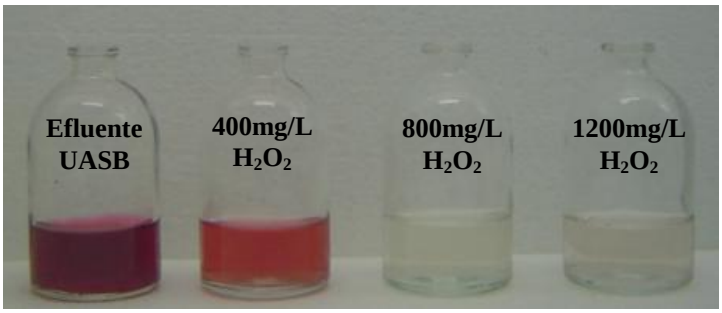


Figura 5.48: Efluente têxtil sintético contendo o corante *Reactive Red 2* (RR2) após o tratamento no reator UASB e o pós-tratamento com (UV/H_2O_2) em t = 1h.

Gun e Yildirim (2009) utilizaram o decréscimo na absorbância em λ = 280 nm como parâmetro da degradação dos compostos aromáticos, e verificaram remoções de 85 e 77% para os corantes RR194 e RY145 (100mg/L cada), respectivamente, utilizando cerca de 1400mg/L de H_2O_2 durante 2h de reação.

Com a completa mineralização dos compostos orgânicos, têm-se como principais produtos o dióxido de carbono e água, além de íons cloreto, nitrato e sulfato, dependendo dos contaminantes presentes (GALINDO *et al*.,2000; ARSLAN-ALATON *et al*., 2008; CHANG *et al.*, 2010).

Assim, avaliou-se a concentração de nitrato como uma forma de relacionar com a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente têxtil. Observou-se, portanto, o aumento da concentração de nitrato nas concentrações de 800 e 1200mg/L de peróxido de hidrogênio evidenciando a mineralização dos corantes e dos seus subprodutos.

Chang *et al.* (2010) observaram em seus estudos que as taxas de descoloração em meio ácido e neutro foram pouco influenciadas pelo pH, no entanto, em meio alcalino (pH > 9) a descoloração reduziu de forma significativa. Resultados similares foram reportados por Aleboyeh *et al.* (2005), Gul e Yildirim (2009).

Elmorsi *et al.* (2010) avaliaram o efeito do pH na descoloração do corante azo *Mordant Red* 73 utilizando um fotoreator (UV/H_2O_2). Os autores comentam que a solução do corante foi aplicada em valores diferentes de pH (2, 3, 5 e 9), e os resultados mostraram que pequenas diferenças nas eficiências de descoloração foram obtidas.

Já Ghodbane e Handaoui (2010) utilizando um fotoreator (UV/H_2O_2) na descoloração do corante antraquinônico *Acid Blue 25* verificaram que as taxas de remoção do corante foram maiores em pH = 1,4 e 3,1. Entre pH 7 e 9,3 não foi observada diferença nas taxas de descoloração.

Diante dos resultados apresentados nas Tabelas 5.28 e 5.29, o pH inicial dos efluentes estudados variou entre 7 e 8, dentro da faixa neutra e levemente alcalina, não sendo, portanto, avaliado o efeito do pH ácido nem alcalino na eficiência de descoloração e mineralização do corantes no fotoreator (UV/H_2O_2).

Pode-se observar que após o tratamento no fotoreator o pH dos efluentes apresentou uma leve queda. Elmorsi *et al.* (2010) verificaram tendência similar, os quais destacaram que em meio alcalino o pH decresceu de 8,7 para 6,5 e em meio levemente ácido o pH caiu de 5,2 para 4,2 após a reação no fotoreator. Os autores atribuem essa tendência à produção de ácidos intermediários resultantes da degradação dos corantes azo.

Behnajady *et al.* (2004) também verificaram a queda do pH no meio ao fim do processo UV/H_2O_2. Os autores comentam que após a fotodegradação a solução tornou-se levemente ácida e o pH decresceu de 4,9 para 3,5 e manteve-se constante depois de 60min de irradiação.

5.8. Testes de toxicidade para os efluentes sintéticos e da Indústria têxtil

A Tabela 5.30 resume os testes de toxicidade aguda com os esgotos têxteis utilizados nesta pesquisa usando *Daphnia magna* como organismo teste.

Os ensaios foram constituídos de duas etapas, a primeira representada pelo teste preliminar, a partir do qual foi definido o intervalo de diluição para a realização da segunda etapa, chamada de teste definitivo.

O resultado de cada teste é expresso pelo CE_{50}. Esse representa a concentração percentual de esgoto têxtil que provoca imobilidade e/ou mortalidade de 50% dos organismos. Dessa forma, cabe ressaltar que quanto menor for o CE_{50}, maior será a toxicidade da amostra de esgoto.

Tabela 5.30: Amostras com intervalo de diluições selecionadas no teste preliminar.

Tipo de esgoto	**Amostra**	**Intervalo de diluições**
Esgoto sintético (*Congo Red*)	Esgoto bruto	100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2%
	Efluente UASB	10%, 5%, 2,5%, 1,2%, 0,6%
	Efluente RSB	10%, 5%, 2,5%, 1,2%, 0,6%
	Efluente POA	100%, 83,5%, 69,4%, 57,9%, 48,7%
Esgoto sintético (*Reactive Black 5*)	Esgoto bruto	100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2%, 3,1%
	Efluente UASB	100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2%, 3,1%
	Efluente RSB	100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2%, 3,1%
	Efluente POA	100%, 75%, 50%, 25%, 12,5%
Esgoto da Indústria Têxtil	Esgoto bruto	25%, 20,8%, 17,3%, 14,4%, 12%
	Efluente UASB	50%, 41,6%, 34,7%, 28,9%, 24,1%
	Efluente RBS	50%, 41,6%, 34,7%, 28,9%, 24,1%

RBS: Reator de lodos ativados em batelada seqüencial; POA: Processo de oxidação avançada (UV/H_2O_2)

Tabela 5.31: Valores de CE_{50} dos testes ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e classificação das amostras segundo IBAMA (1987).

Tipo de esgoto	Amostra	CE_{50} (%)	Classificação (IBAMA, 1987)
Esgoto sintético (*Congo Red*)	Esgoto bruto	N.A	N.A
	Efluente UASB	2,12	Muito tóxica
	Efluente RSB	6,87	Muito tóxica
	Efluente POA	53,77	Moderadamente tóxica
Esgoto sintético (*Reactive Black 5*)	Esgoto bruto	23,02	Muito tóxica
	Efluente UASB	40,34	Tóxica
	Efluente RSB	N.A	N. A
	Efluente POA	20,17	Muito tóxica
Esgoto da Indústria Têxtil	Esgoto bruto	12,72	Muito tóxica
	Efluente UASB	ND	Moderadamente tóxica
	Efluente RBS	47,53	Tóxica

N.A: Não apresentou toxicidade (não houve morte ou imobilidade de neonatos)
ND: Não determinada toxicidade para o intervalo de diluição especificado
RBS: Reator de lodos ativados em batelada seqüencial
POA: Processo de Oxidação Avançada

Em relação aos ensaios realizados com o esgoto sintético contendo o corante azo *Congo Red*, não foi verificada toxicidade aguda na amostra bruta. Entretanto, no efluente do reator UASB obteve-se um CE_{50} de 2,12%, evidenciando, possivelmente, a elevada toxicidade dos subprodutos (aminas aromáticas) da redução do *Congo Red*.

Observa-se uma pequena redução da toxicidade do esgoto têxtil sintético após o tratamento aeróbio (RBS), sugerindo que apenas uma pequena parcela das aminas foi mineralizada sob condições aeróbias. Assim, tais resultados revelam que apesar da elevada remoção de cor e DQO sistema aeróbio/aeróbio, o efluente final ainda apresentou elevada toxicidade, podendo apresentar problemas ambientais ao serem descartados em corpos de água, principalmente aqueles com baixa capacidade de diluição, típicos de regiões semi-áridas.

Com a seqüência de tratamento UASB/POA a toxicidade do efluente contendo o corante *Congo Red* foi reduzida (CE_{50} = 53,77), e passou a ser classificada como moderadamente tóxica. Ressalta-se que, muito provavelmente, a toxicidade residual presente

na amostra após a fotodegradação é devida a concentração de peróxido residual, uma vez que a cor e a DQO após o tratamento no fotoreator eram consideravelmente baixas.

De acordo com os dados da Tabela 5.31 o efluente sintético contendo o corante RB5 apresentou CE_{50} de 23,02%, sendo classificado como efluente muito tóxico. Após o tratamento no reator UASB, o valor de CE_{50} caiu para 40,34%, ou seja, houve uma diminuição da toxicidade após o tratamento anaeróbio. Esses resultados se opõem aos encontrados para o corante *Congo Red*, visto que o CR não apresentou toxicidade para amostra bruta e após o tratamento anaeróbio a toxicidade foi muito elevada.

Após a etapa de pós-tratamento aeróbio do efluente contendo o corante RB5, observou-se a completa detoxificação do efluente.

Sponza e Isik (2005b) avaliaram a toxicidade do efluente sintético contendo o corante azo *Direct Red 28* (DR28) após a seqüência de tratamento anaeróbio/aeróbio através de testes ecotoxicológicos usando *Daphnia magna* como organismo-teste. Os resultados mostraram que a degradação anaeróbia do corante azo gerou metabólitos que eram tóxicos as Daphnias, e após o tratamento aeróbio a toxicidade foi eliminada, indicando que os produtos causadores de toxicidade foram parcialmente degradados sob condições aeróbias. Além disso, os autores destacaram que, assim como verificado nessa pesquisa com o corante RB5, a toxicidade do corante DR28 decresceu com a seqüência de tratamento anaeróbio/aeróbio, indicando que o corante era mais tóxico que seus produtos.

Gottlieb *et al.* (2003) reportaram que os testes utilizando a bactéria luminescente *Vibrio fisheria* não detectaram toxicidade no efluente contendo o corante azo RB5 após a biodegradação sob condições anaeróbias seguidas de aeróbias. Entretanto, diferente do encontrado nesse estudo, a descoloração do RB5 sob condições anaeróbias resultou em um aumento da toxicidade.

Em geral esses resultados corroboram com os verificados nos estudos de O´Neill *et al*. (2000), os quais relataram que a descoloração anaeróbia de efluentes sintéticos contendo corantes azo produzem efluentes com elevada toxicidade, e que a subseqüente passagem do efluente em um reator aeróbio elimina a toxicidade.

Frijters *et al*. (2006) avaliaram a toxicidade em um efluente têxtil real após a seqüencia de tratamento anaeróbio/aeróbio. Os resultados mostraram que tanto o efluente bruto como o efluente do reator anaeróbio apresentaram elevada toxicidade e que após a etapa aeróbia a toxicidade foi reduzida. Os autores comentam, ainda, que ao retirar a etapa anaeróbia do processo, o efluente aeróbio apresentou elevada toxicidade, mostrando que apesar da etapa anaeróbia, em alguns casos, elevar a toxicidade dos efluentes, esse processo

tem um importante papel na destoxificação de efluentes por sistemas de tratamento seqüenciais anaeróbio/aeróbio. Assim, os processos anaeróbios e aeróbios são complementares, um processo individualmente não é possível destoxificar os efluentes.

Já o pós-tratamento do RB5 pelo uso do Processo de Oxidação Avançado (POA) do tipo UV/ H_2O_2 provocou o aumento da toxicidade em relação ao efluente UASB (Tabela 5.31). Esses resultados mostraram-se contraditórios, já que foi verificada elevada descoloração e mineralização do corante RB5 após o tratamento no fotoreator. Uma das hipóteses levantadas é que, mais uma vez, o responsável pela toxicidade do efluente era o peróxido residual, uma vez que, nesse ensaio foi verificado ao final do processo cerca de 30mg/L peróxido de hidrogênio.

A fim de avaliar melhor a interferência do H_2O_2 na toxicidade dos efluentes após o tratamento com o POA (UV/H_2O_2), foi realizado um teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna* em amostras contendo apenas H_2O_2 nas concentrações de 25, 50, 100 e 200mg/L. Os resultados mostraram que em todas as diluições testadas houve imobilidade de 100% dos organismos expostos. Assim, pode-se concluir, preliminarmente, que um dos motivos do aumento da toxicidade após o tratamento com POA do tipo UV/H_2O_2, pode ser atribuída presença de peróxido residual.

Essa hipótese é reforçada pelos resultados apresentados por Meinertz *et al.* (2008). Esses autores avaliaram a toxicidade crônica do peróxido de hidrogênio em exposição contínua a *Daphnia magna* e verificaram que concentrações de H_2O_2 superiores a 0,32mg/L apresentaram efeito negativo no crescimento das Daphnias. Além disso, os autores comentam que na avaliação da toxicidade aguda do H_2O_2 o CE_{50} variou entre 8,1 e 11,2mg/L

Assim, esses estudos revelam que muito embora o processo de oxidação avançado (POA) do tipo UV/H_2O_2 tenha uma boa perspectiva de aplicação no tratamento de esgotos recalcitrantes, o peróxido residual tem que ser cuidadosamente monitorado, não só por elevar a DQO do efluente como também por elevar sua toxicidade.

Com relação aos resultados apresentados para o efluente têxtil real, observa-se que a toxicidade foi bastante elevada (CE_{50} = 12,72%) para o esgoto real bruto, provavelmente, devido à presença de corantes mais tóxicos e de compostos auxiliares do processamento têxtil.

Após o tratamento anaeróbio, a toxicidade diminuiu consideravelmente (CE_{50} > 50%), evidenciando que o tratamento anaeróbio pode ser utilizado para destoxificação parcial de corantes. Interessantemente e de forma inesperada, foi verificado um aumento de toxicidade após a fase aeróbia, indicando que os produtos formados em reações de

autoxidação eram mais tóxicos do que os seus precursores e, portanto, novos estudos devem ser conduzidos para esclarecer tal comportamento.

Por fim, os testes de toxicidade mostraram-se ser uma ferramenta importante na avaliação de subprodutos gerados em condições anaeróbias e aeróbias de esgotos têxteis, melhorando o entendimento dos processos de tratamento.

6. CONCLUSÕES

Os sistemas de um e dois estágios não apresentaram diferenças relevantes entre seus valores de eficiência de remoção de cor do corante CR durante quase todas as etapas experimentais, mesmo para as elevadas concentrações de corante testadas.

Na etapa experimental com o efluente têxtil real, os sistemas de um e dois estágios apresentaram desempenho de remoção de cor semelhante, embora o sistema de dois estágios tenha se mostrado mais estável.

Os sistemas de um e dois estágios não apresentaram diferenças relevantes entre seus valores de eficiência de remoção de cor do corante RB5 e ambos apresentaram decréscimo da eficiência de descoloração com o aumento da concentração do corante.

O sistema de dois estágios apresentou melhores eficiências de remoção de cor do corante RR2 que o sistema de único estágio na ausência do mediador redox AQDS. A adição desse composto acelerou a transferência de elétrons do substrato para o corante, aumentando a eficiência de remoção de cor de ambos os sistemas de tratamento. E nessas condições o desempenho dos dois sistemas anaeróbios foi semelhante.

O impacto do mediador redox AQDS não foi evidente na descoloração do efluente real em sistemas anaeróbios de um estágio.

Embora tenha sofrido considerável inibição tóxica no início de sua operação com o efluente têxtil sintético CR, o reator de lodos ativados em batelada foi capaz de reduzir a DQO abaixo de valor exigido pela portaria 154/02 da SEMACE.

Com relação ao efluente têxtil real e o efluente sintético RB5, o reator de lodos ativados apresentou boa estabilidade operacional e elevadas remoções de DQO.

O processo de oxidação avançada (POA) com UV/H_2O_2 mostrou-se eficaz na remoção de cor e DQO dos efluentes têxtil real e sintéticos (CR, RB5 e RR2). Para o efluente real, as condições ótimas ocorreram com menores concentrações de peróxido e tempos de reação.

Os testes ecotoxicológicos mostraram que o esgoto sintético CR após o tratamento com reator anaeróbio apresentou elevada toxicidade, que permaneceu quase inalterada com o pós-tratamento aeróbio de lodos ativados. Entretanto, quando o POA foi utilizado como pós-tratamento, houve uma grande redução na toxicidade.

Para o efluente sintético RB5, diferente do CR apresentou elevada toxicidade nas condições inicias, entretanto, a seqüência de tratamento anaeróbia/aeróbia removeu completamente a toxicidade.

Os resultados com o efluente real revelaram que o sistema anaeróbio, além de ajudar na remoção de cor e DQO, pode ajudar também na destoxificação do efluente, e que o pós-tratamento aeróbio fez aumentar a toxicidade, o que de certa forma é contrário ao que diz a literatura especializada, que propõe uma seqüência anaeróbia/aeróbia para o tratamento de esgotos têxteis.

7. RECOMENDAÇÕES

Realizar estudo comparativo da remoção de cor de outros corantes mais recalcitrantes em sistemas anaeróbios de um e dois estágios, suplementados ou não com mediador redox.

Investigar a influência de outros substratos doadores de elétrons na remoção de cor de efluentes têxteis sintéticos e reais em sistemas anaeróbios de um e dois estágios, suplementados ou não com mediador redox.

Realizar estudo comparativo da descoloração de efluentes têxteis reais mais concentrados, como os gerados em processos de tingimento em batelada, em sistemas anaeróbios de um e dois estágios, suplementados ou não com mediador redox e doador de elétrons.

Realizar estudos de aplicação de pós-tratamento aeróbio utilizando outras tecnologias, assim como avaliar a influência de parâmetros operacionais como tempo de detenção hidráulica e idade de lodo na remoção de DQO e destoxificação de efluentes sintéticos e da indústria têxtil.

Investigar a utilização de outros processos de oxidação avançada na descoloração e destoxificação de efluentes contendo corantes, por exemplo, a utilização do peróxido de hidrogênio com radiação solar.

Realizar estudos de identificação dos subprodutos da clivagem redutiva dos corantes sob condições anaeróbias para melhor avaliar sua mineralização sob condições aeróbias e após o tratamento com (UV/H_2O_2).

Realizar testes de toxicidade aguda utilizando outros organismos-teste como também avaliar a toxicidade crônica dos efluentes têxteis real e sintético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3, H_2O_2/UV-C and TiO_2/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALEBOYEH, A,; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 and methyl orange, **Dyes and Pigments**, v. 57, p.67–75, 2003.

ALEBOYEH, A.; MOUSSA,Y.; ALEBOYEH, H. The effect of operational parameters on UV/H_2O_2 decolourisation of Acid Blue 74. **Dyes and Pigments**, v. 66, p.129–134, 2005.

ALINSAFI, A.; MOTTA, M.; LE BONTÉ, S.; PONS, M. N.; BENHAMMOU, A. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 31-39, 2006.

AL-REKABI, W. S.; QIANG, H.; QIANG, W. W. Improvements in wastewater treatment technology. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 6, p. 104-110, 2007.

AN, H.; QIAN, Y.; GU, X. S.; TANG, W. Z. Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system. **Chemosphere**, v. 33, p. 2533-2542, 1996.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 245-273, 2005.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B.H.; SCHMIDT, J.E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. Dyes and Pigments, v. 78, p.117–130, 2008.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21ª ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BALAN, D. S. L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. **Revista ABTT**, n. 0, p. 16-19, 2002.

BALI, U. Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/H_2O_2 process. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 187–195, 2004.

BALI, U.; CATALKAYA, E.; SENGUL, F.; Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H_2O_2 and UV/H_2O_2/Fe^{2+}: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials,** v.B114, p. 159–166, 2004.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M.; Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H_2O_2: influence of operational parameters. **Chemosphere,** v. 55, p. 129–134, 2004.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BEHLING, E. ; DIAZ, A.; COLINA, G.; HERRERA, M.; GUTIERREZ, E.; CHACIN, E.; FERNANDEZ, E.; FORSTER, C. F. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 239-245, 1997.

BEYDILLI, M. I.; PAVLOSTATHIS, S. G.; TINCHER, W. C. Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science and Technology**, v. 38, p. 225-232, 1998.

BISSCHOPS, I. A. E.; SPANJERS, H. Literature review on textile wastewater characterisation. **Environmental Technology**, v. 24, p. 1399-1411, 2003.

BRÁS, R.; GOMES, A; FERRA, M. I. A.; PINHEIRO, H. M.; GONÇALVES, I. C. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 115, p. 57-66, 2005.

BRAÚNA, C. H. C. **Efeito do nitrato na descoloração redutiva de corante azo por lodo anaeróbio mesofílico**. 2007. 93 f. (Dissertação de Mestrado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

BRAÚNA, C.H.C., MOTA, S., DOS SANTOS, A.B. Reductive decolorization of the azo dye RR2 in the absence and presence of redox mediator and the electrons acceptor nitrate. **Eng. Sanit. Ambient**. v.14, p. 275-284, 2009.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 2001. 579 p.

CARLIELL, C. M.; BARCLAY, S. J.; NALDOO N.; BUCKLEY, C. A.; MULHOLLAND, D. A.; SENIOR, E. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. **Water SA**, v. 21, p. 61-69, 1995.

CAVALCANTI, P. F. F. **Integrated application of the UASB reactor and ponds for domestic sewage treatment in tropical regions**. 2003. 139 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2003.

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

CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 123-128, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007. 380 p.

DEPA. **Environmental assessment of textiles**. Denmark: Danish Environmental Protection Agency, 1997. 220 p.

CHANG, M.W.; CHUNG, C.C,; CHERN, J. M.; CHEN, T. S. Dye decomposition kinetics by UV/H2O2: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. **Chemical Engineering Science,** v. 65, p. 135-140, 2010.

CHINWEKITVANICH, S.; TUNTOOLVEST, M.; PANSWAD, T. Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two-stage UASB system with tapioca as a co-substrate. **Water Research**, v. 34, p. 2223-2232, 2000.

CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001. 215 p.

ÇINAR, Ö.; YASAR, S.; KERTMEN, M.; DEMIRÖZ, K.; YIGIT, N. Ö.; KITIS, M. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. **Process Safety and Environment Protection**, v. 86, p. 455-460, 2008.

CLAUS, H., FABER, G., KÖNIG, H. Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, p. 672-678, 2002.

COLONNA, G. M.; CARONNA, T.; MARCANDALLI B. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v.41, p. 211–220, 1999.

COSTA, M.C., MENDONÇA, G.L.F., MOTA, S., NASCIMENTO, R.F., DOS SANTOS, A.B. Reductive decolourisation of azo dyes and the effect of redox mediators in the presence of the electron acceptor sulfate, **Química Nova,** v.33, p. 1514-1519, 2010a.

COSTA, M.C., MOTA, S., NASCIMENTO, R.F., DOS SANTOS, A.B. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. **Bioresour. Technol**. v. 101, p. 105-110, 2010b.

COSTA, M. C.; MONTEIRO, G. A.; MENDONÇA, G. L. F.; LIMA, D. D.; DOS SANTOS, A. B. Avaliação do potencial catalítico do AQDS e do efeito da redução de sulfato nas taxas de remoção de cor sob condições anaeróbias. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 3., 2008, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, 2008.

COSTA, F.A.P.; REIS, E. M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H_2O_2 and solar or ultraviolet radiation. **Solar Energy**, v.77, p. 29–35, 2004.

CRUZ, A.; BUITRON, G. Biodegradation of Disperse Blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. **Water Sci. Technol.,** v. 44, p. 159–166, 2001.

DONLON, B. A.; RAZO-FLORES, E.; LUIJTEN, M.; SWARTS, H.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, p. 83-90, 1997.

DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253-259, 2005a.

DOS SANTOS, A. B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005b.

DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: CERVANTES, F. J.; VAN HAANDEL, A. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. (Org.). **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters**. London: International Water Association, 2006. p. 298-320.

DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 55, p. 1149-1157, 2004.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 102-108, 2007a.

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

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; YAYA-BEAS, R. E.; VAN LIER, J. B. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 942-951, 2003.

DOS SANTOS, A. B.; TRAVERSE, J., CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, p. 42-52, 2005.

ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; HASSAN M.H.; BARY, A. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2/UV and photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 352–358, 2010.

FALONE, S. F. **Desenvolvimento de métodos para a determinação do hormônio 17 metiltestosterona em amostras de água e de sedimentos de piscicultura: ensaios ecotoxicológicos com cladóceros**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

FIELD, J. A.; CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G. Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review. **Water Science and Technology**, v 42, p. 215-222, 2000.

FIELD, J. A.; STAMS, A. J. M.; KATO, M.; SCHRAA, G. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 67, p. 47-77, 1995.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000.

FIGUEIREDO, S. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. Natural waste material containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. **Water Research**, v. 39, p. 4242-4152, 2005.

FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Aplicação de enzimas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. **Química Têxtil**, n. 85, p. 24-31, 2006.

FREITAS NETO, M. A. **Tratamento biológico do líquido da casca do coco verde**. 2007. 136 f. (Tese de Doutorado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

FRIJTERS, C.T.M.J.; VOS, R.H.; SCHEFFER, G.; MULDER, R. Decolorizing and detoxifying textile wastewater in a full scale sequential anaerobic/aerobic system. **Water Research,** v. 40, p. 1249 – 1257, 2006.

GALINDO C.; KALT A. UV/H_2O_2 oxidation of azo dyes in aqueous media: evidence of a structure–degradability relationship. **Dyes and Pigments,** v. 42, p. 199–207, 1999.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the amino azobenzene Acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H_2O_2, UV/TiO_2 and VIS/TiO_2. Comparative mechanistic and kinetic investigations. Journal **of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, p. 35–47, 2000.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; DOMÈNECH, X.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F.; PERAL, J. The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 484-490, 2008.

GEMEAY, A. H.; MANSOUR, I. A.; EL-SHARKAWY, R. G.; ZAKI, A. B. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 193, p. 109-120, 2003.

GEORGIOU, D.; AIVASIDIS, A. Decoloration of textile wastewater by means of a fluidized-bed loop reactor and immobilized anaerobic bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 372-377, 2006.

GEORGIOU, D. MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments,** v. 52, p. 69–78, 2002.

GHODBANE, H.; HAMDAOUI, O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H_2O_2 and UV/Fe(II) processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 226–231, 2010.

GONÇALVES, M. J.; SAAR, J. H.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Descoloração biológica de efluentes têxteis: um processo ecologicamente correto para a remoção de corantes azóicos. **Química Têxtil**, n. 90, p. 70-75, 2008.

GORINI, A. P. F. Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 12, p. 17-50, 2000.

GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal Biotechnology,** v. 101, 49–56, 2003.

GRANADOS, Y. P.; BAEZ, M. C. D.; RONCO, A.; SOBRERO, C.;ROSSINI, G. B.; FEOLA, G.; FORGET, G.; SANCHES-BAIN, A. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluacíon de calidad de águas:** Estandarizatión, intercalibación, resultados y aplicaciones. Mexico. Editora Gabriela Castillo Morales. 2004. 189p. ISBN 968-5536-33-3.

GUIMARÃES, O. L. C.; VILLELA, D. N.; SIQUEIRA, A. F.; IZARIO, H. J.; SILVA, M. B. Optimization of the AZO dyes decoloration process through neural networks: Determination of the H_2O_2 addition critical point. **Chemical Engineering Journal**, v. 141, p. 35–41, 2008.

GÜL, S.; ÖZCAN-YILDIRIM, O. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O3 and H_2O_2/UV-C processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 684–690, 2009.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2000.

HARDIN, I. R. Chemical treatment of textile dye effluent. In: CHRISTIE, R. M. (Org.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. p. 191-211.

HARRELKAS, F.; PAULO, A.; ALVES, M. M., EL KHADIR, L.; ZAHRAA, O.; PONS, M. N.; VAN DER ZEE, F. P. Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes. **Chemosphere**, v. 72, p. 1816-1822, 2008.

HASSANI, A. H.; MIRZAYEE, R.; NASSERI, S.; BORGHEI, M.; GHOLAMI, M.; TORABIFAR, B. Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, p. 401-408, 2008.

INCE, N.H.; STEPHEN, M.I.; BOLTON, J.R. UV/H2O2 degradation and toxicity reduction of textile azo dyes. **Journal Advanced Oxidation Technology,** v. 2, p. 442–448, 1997.

INCE, N.H.;,GONENC, D.T. Treatability of a textile azo dye by UV/H_2O_2. **Environmental Technology,** v. 18, p. 179–185, 1997.

INTEGRATED POLUTION PREVENTION AND CONTROL. **Reference document on best available techniques for the textile industry**. 2003. 626 p.

ISIK, M. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, p. 399-404, 2004.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 29-39, 2004a.

ISIK, M.; SPONZA, D.T. Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. **J. Environ. Sci. Health, Part A—Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.,** v. 39, p. 1107–1127, 2004b.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p. 64-72, 2008.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 887-892, 2006.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 633-643, 2005a.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1189-1198, 2005b.

KALYUZHNYI, S.; SKLYAR, V. Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic–aerobic hybrid and UASB reactors. **Water Science Technology,** v. 41, p. 23–30, 2000.

KANDELBAUER, A.; CAVACO-PAULO, A.; GÜBITZ, G. M. Biotechnological treatment of textile dye effluent. In: CHRISTIE, R. M. (Org.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. p. 212-231.

KANG, Y. W., CHO, M., HWANG, K. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**., 33 (5), 1247-1251.

KAPDAN, I. K.; ALPARSLAN, S. Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, p. 273-279, 2005.

KAPDAN, I. K.; OZTEKIN, R. 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**, v. B136, p. 896-901, 2006.

KAPDAN, I. K.; OZTURK, R. Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. B123, p. 217-222, 2005.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 111-125, 2001.

KHEHRA, M. S.; SAINI, H. S.; SHARMA, D. K.; CHADHA, B. S.; CHIMNI, S. S. Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 1-7, 2006.

KLIBANOV, A.M.; MORRIS, E.D. Horsheradish peroxidase for the removal of carcinogenic aromatic amines from water. **Enzyme Microb. Technol.,** v.3, p. 119–122, 1981.

KNACKMUSS, H.J.; Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. **Journal Biotechnology**. v. 51, p. 287–295, 1996.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. Testes Ecotoxicológicos: Métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA/ GTZ, 2004. 289 p. ISBN 85-87391-05-4.

KUDLICH, M.; HETHERIDGE, M.J.; KNACKMUSS, H.J.; STOLZ, A. Autoxidation reactions of different aromatic o-aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p. 896–901, 1999.

LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions**. 2004. 168 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2004.

LIBRA, J.A.; BORCHERT, M.; VIGELAHN, L.; STORM, T. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. **Chemosphere**, v. 56, p. 167–180, 2004.

LIBRA, J. A.; SOSATH, F. Combination of biological and chemical processes for the treatment of textile wastewater containing reactive dyes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, p. 1149-1156, 2003.

LIU, J.; LUO, H.; WEI, C. Degradation of anthraquinone dyes by ozone. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, p. 880-886, 2007.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 163-174, 2001.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 321-328, 2000.

LOURENÇO, N.D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Analysis of secondary metabolite fate during anaerobic–aerobic azo dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Environ. Technol.,** v. 24, p. 679–686, 2003.

LUANGDILOK, W.; PASWAD, T. Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic–aerobic process. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 377-382, 2000.

MARECHAL, A. M. L.; SLOKAR, Y. M.; TAUFER, T. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H_2O_2/UV, **Dyes and Pigments**, v. 33, p. 281–298, 1997.

MARMAGNE, O.; COSTE, C. Color removal from textile plant effluents. **American Dyestuff Reporter**, v. 84, p. 15-21, 1996.

MEINERTZ, J. R.; GRESETH, S. L.; GAIKOWSKI, M. P.; SCHMIDT, L. J. Chronic toxicity of hydrogen peroxide to Daphnia magna in a continuous exposure, flow-through test system. **Science of the Total Environment**, v. 392, p. 225-232, 2008.

MÉNDEZ-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. **Water Research**, v. 39, p. 771-778, 2005.

MINKE, R.; ROTT, U. Anaerobic treatment of split flow wastewater and concentrates from the textile processing industry. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 169-176, 1999.

MOUTINHO, L. M. G.; CAMPOS, M. J. C. Globalização e competitividade da indústria têxtil da Paraíba e do Nordeste: Um estudo comparativo de 1986 a 1998. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 31, n. Especial, p. 576-592, 2000.

MONTEIRO FILHA, D. C.; SANTOS, A. M. M. M. Cadeia Têxtil: Estruturas e Estratégias no Comércio Exterior. **BNDES Setorial**, n. 15, p. 113-136, 2002.

MONTEIRO, G. A.; COSTA, M. C.; MENDONÇA, G. L. F.; DOS SANTOS, A. B. Remoção de cor dos corantes RR2 e Congo Red por consórcios anaeróbios: efeito do mediador redox AQDS na presença de diferentes doadores de elétrons. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 3., 2008, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, 2008.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H_2O_2 process. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 269–275, 2004.

MUSTAFA, I.; DELIA, T. S. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of congo red azo dye. **Bioresource Technology,** v. 96, p.633–643, 2005.

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolourization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H_2O_2 oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p.93–99, 2001.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; ESTEVES, S. R. R.; HAWKES, D. L.; WILCOX, S. J. Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 993-999, 1999a.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1009-1018, 1999b.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. W.; ESTEVES, S.; WILCOX, S. J. Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. **Water Research**, v. 34, p. 2355-2361, 2000a.

O'NEILL, C.; LOPEZ, A.; ESTEVES, S.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; WILCOX, S. Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 53, p. 249-254, 2000b.

OKE, I. A.; OKUOFU, C. A; OTUN, J. A. A Statistical classification of textile wastewaters in Northern Nigeria. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 2, p. 209-216, 2006.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 297-302, 2005a.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Treatment of azo dye Orange II in aerobic and anaerobic-SBR systems. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2907-2914, 2005b.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Treatment of azo dye Orange II in a sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. **Environmental Chemistry Letters**, v. 2, p. 203-207, 2005c.

ÖZACAR, M.; SENGIL, A. I. Adsorption of metal complex dyes form aqueous solutions by pine sawdust. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 791-795, 2005.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Res.** v. 34, p. 4177–4184, 2000.

PEARCE C. I.; CHRISTIE, R.; BOOTHMAN, C; VON CASTEIN, H.; GUTHRIE, J. T.; LLOYD, J. R. Reactive azo dye reduction by *Shewanella* strain J18 143. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, p. 692-703, 2006.

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

RAJAGURU, P.; KALAISELVI, K.; PALANIVEL, M.; SUBBURAM, V. Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 54, p. 268-273, 2000.

RAZO-FLORES, E.; LUIJTEN, M.; DONLON, B.;LETTINGA, G.; FIELD, J. Biodegradation of select azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science and Technology**, v. 36, p. 215-220, 1997.

REINEKE, W. Aerobic and anaerobic biodegradation potentials of microorganisms. In: BEEK, B. **The handbook of environmental chemistry**: biodegradation and persistence. Berlin: Springer-Verlag, 2001. p. 1-161.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 240-246, 2007.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

SANDHYA, S; SWAMINATHAN, K. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 87-92, 2006.

SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; KAUL, S. N. Kinetics of detoxification and mineralization of mono azo dyes in a up-flow anaerobic fixed film reactors. **Chemical and Biochemical Engineering Quaterly**, v. 19, p. 81-85, 2005.

SEN, S.; DEMIRER, G. N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 37, p. 1868-1878, 2003.

SESHADRI, S.; BISHOP, P. L.; AGHA, A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. **Waste Management**, v. 14, p. 127-137, 1994.

SHAW, C.B.; CARLIELL, C.M.; WHEATLEY, A.D. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. **Water Res.**, v. 36, p. 1993–2001, 2002.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; FAN, H. J. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H2O2 process and optimization of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 201–208, 2004.

SINGH, P.; SANGHI, R.; PANDEY, A.; IYENGAR, L. Decolorization and partial degradation of monoazo dyes in sequential fixed-film anaerobic batch reactor (SFABR). **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2053-2056, 2007.

SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; KOPROWSKI, T.; MACHNOWSKI, W.; KNUDSEN, H. H. Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse. **Desalination**, v. 119, p. 1-10, 1998.

SOMASIRI W.; LI, X.; JIAN, C. Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials,** 2010.

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

SOMASIRI, W.; RUAN, W.; XIUFEN, L.; JIAN, C. Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 5, p. 1224-1234, 2006.

SOSATH, F.; LIBRA, J.A.; Purification of wastewaters containing azo dyes. Acta **Hydrochim. Hydrobiology,** v. 25, p. 259–264, 1997.

SOUTHERN, T. G. Technical solutions to the colour problem: a critical review. In: COOPER, P. (Org.). **Colour in dyehouse effluent**. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1995. p. 73-91.

SPEECE, R. E. Anaerobic **Biotechnology for Industrial Wastewaters**. ARCHAE PRESS.1996.

SPONZA, D. T. Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 73, p. 41-66, 2002.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 102-110, 2002.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequentials. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 35-44, 2005a.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. **Process Biochemistry,** v. 40, p. 2735–2744, 2005b.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 69-80, 2001.

TALARPOSHTI, A. M; DONNELLY, T; ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. **Water Research**, v. 35, p. 425-432, 2001.

TAN, N. C. G. **Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes**. 2001. 104 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2001.

TWARDOKUS, R. G.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Química Têxtil**, n. 79, p. 32-54, 2005.

TSUI, S. M., CHU, W., FUNG, P. C. **Removal of hydrophobic dyestuff from dyeing wastewater by photo-sensitization process**. Water Science and Technology, 43 (2), 305-312, 2001.

TUNUSSI, J. L.; ALEM SOBRINHO, P. Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio. **Agua Latinoamérica**, v. 3, 2003.

VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A. E.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H. M.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water Research**, v. 37, p. 3098-3109, 2003.

VAN DER ZEE, F. P.; BOUWMAN, R. H. M.; STRIK, D. P. B. T. B.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. Biotechnology and Bioengineering, v. 75, p. 691-701, 2001.

VAN DER ZEE, F.P.; CERVANTES, F.J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: A review. **Biotechnology Advanced,** v. 27, p.256-277, 2009.

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

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

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.

VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos**: **Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, Epgraf. 1994.

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; NUNES, F. R. M. A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. **Revista Produção On Line**, v. 8, n. 3, 2008.

VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.

WALTERS, A.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P. **An overview of textiles processing and related environmental concerns**. Exeter: Greenpeace Research Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, 2005. 31 p.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 506-507, p. 9-20, 2002.

WILLETTS, J. R. M.; ASHBOLT, N. J.; MOOSBRUGGER, R. E.; ASLAM, M. R. The use of a thermophilic anaerobic system for pretreatment of textile dye wastewater. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 309-316, 2000.

WILCOX, S. J.; HAWKES, D. L.; HAWKES, F. R.; GUWY, A. J. A neutral network based on bicarbonate monitoring to control anaerobic digestion. **Water Research,** v. 29, p. 1465-1470, 1997.

WORLD TRADE ORGANIZATION. **International Trade Statistics 2008**. Geneva, 2008. 255 p.

YU, J.; WANG, X.; YUE, P. L. Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by *Pseudomonas* strains. **Water Research**, v. 35, p. 3579-3586, 2001.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. 2ª edição. São Carlos. Editora Rima. 2008.472 p. ISBN 978-85-7656-136-1.