

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Hugo Moreira Soares, Ph.D.

SILVIA GABRIELA SCHRANK

FLORIANÓPOLIS, SC
Fevereiro, 2000

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

por

SÍLVIA GABRIELA SCHRANK

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela comissão:



Hugo Moreira Soares, Ph.D

Orientador



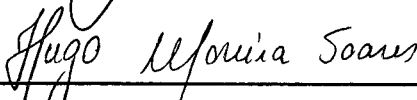
Humberto Jorge José, Dr.rer.nat.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Eng. Química

Banca Examinadora:



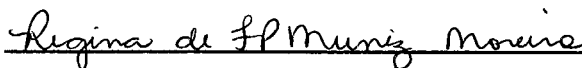
Prof. Antônio Augusto Wilson de Souza, Dr.



Prof. Hugo Moreira Soares



Prof. Paulo Belli Filho, Dr.



Prof. Regina F. P. Muniz Moreira, Dr. Sc.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2000.

**"Senhor, concedei-me capacidade
de aceitar as coisas que não posso mudar,
coragem para transformar aquilo que posso
e sabedoria para saber a diferença entre ambas".
R. Niebuhr**

**Aos meus amados pais, que sempre estiveram
ao meu lado em todos os momentos de minha vida.**

**Ao meu irmão por me fazer sorrir
nas horas em que mais precisei.**

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração técnica e fornecimento das condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor *Hugo Moreira Soares* pela paciência, amizade, dedicação e orientação deste trabalho.

A Prof. Regina e aos grandes amigos do LDPT: *Angelina, Deisi, José Luciano, Matha, Mires e Vivian*, obrigado pelo grande auxílio durante a realização dos experimentos.

Ao *Edivilson Silva*, secretário da pós-graduação, pela seu profissionalismo, prestatividade, competência e principalmente paciência.

Aos amigos do LIMA (Laboratório Integrado do Meio Ambiente) pela ajuda em algumas análises.

À Malharia MANZ Ltda. pelo fornecimento da água residuária para a realização dos ensaios.

Ao *Tiago*, pela atenção e apoio nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, *Silvio e Tânia*, e ao meu irmão, *Rodrigo*, pelo incentivo.

Aos colegas do CPGENQ, pelo companheirismo.

E ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE:

Lista de Tabelas.	ix
Lista de Figuras.	x
Simbologia.	xi
Resumo.	xii
Abstract.	xiv
1. Introdução.	1
2. Objetivos.	3
2.1 Objetivo Geral.	3
2.2 Objetivos Específicos.	3
3. Revisão bibliográfica.	4
3.1 A digestão anaeróbia.	4
3.2 Microbiologia e bioquímica.	8
3.3 Influência de fatores ambientais na atividade anaeróbia.	16
3.3.1 Temperatura.	16
3.3.2 pH.	17
3.3.3 Nutrientes.	18
3.3.4 Toxicidade.	19
3.4 Tipos de reatores.	22
3.4.1 Reator anaeróbio de contato.	24
3.4.2 Filtro anaeróbio.	24
3.4.3 Reator tubular de filme fixo.	25
3.4.4 Reator de leite fluidizado.	25
3.4.5 Reator de fluxo ascendente e leite de lodo (UASB).	26
3.4.6 Reator Híbrido.	27
3.5 Indústria Têxtil.	29

3.5.1	Introdução.	29
3.5.2	Matéria Prima.	32
3.5.2.1	Material têxtil.	32
3.5.2.2	Água.	32
3.5.2.3	Corantes.	33
3.5.2.4	Branqueadores Ópticos	35
3.5.2.5	Tensoativos	36
3.5.2.6	Espessantes.	36
3.5.2.7	Produtos de Acabamento.	36
3.5.3	Processo de produção têxtil.	37
3.5.4	Tratamento dos efluentes da indústria têxtil.	42
3.5.4.1	Considerações iniciais.	42
3.5.4.2	Principais etapas do processo de tratamento.	43
3.5.4.3	Digestão anaeróbia aplicada ao tratamento de efluentes têxteis.	47
3.5.5	Transformações abióticas no tratamento de efluentes.	51
4.	Materiais e Métodos.	53
4.1	Materiais.	53
4.1.1	Sistema	53
4.1.2	Substrato: amostragem e preservação.	54
4.1.3	Alimentação do Reator.	57
4.1.4	Inóculo.	58
4.1.5	Partida do reator.	58
4.2	Métodos.	59
4.2.1	Métodos Analíticos.	59
4.2.1.1	Medida do pH.	59
4.2.1.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	60
4.2.1.3	Sólidos totais (ST) e Sólidos voláteis (SV)	60

4.2.1.4 Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV)	60
4.2.1.5 Alcalinidade Total.	60
4.2.1.6 Nitrogênio Total.	60
4.2.1.7 Nitrogênio Amoniacal.	63
4.2.1.8 Fósforo Total.	64
4.2.1.9 Ácidos Orgânicos Voláteis.	64
4.2.1.10 Análise de Cor.	65
4.2.2 Ensaio Específicos.	66
4.2.2.1 Teste de Atividade Metanogênica (AME).	66
4.2.2.2 Teste de Toxicidade.	69
4.2.2.3 Teste de Biodegradabilidade.	70
4.2.2.4 Análise de Adsorção.	71
5. Resultados e Discussão.	73
5.1 Resultado da caracterização do efluente.	73
5.2 Ensaio de biodegradação em sistema contínuo utilizando reator híbrido.	74
5.3 Testes de biodegradabilidade.	78
5.4 Teste de toxicidade.	78
5.5 Teste de adsorção.	80
5.6 Teste de atividade metanogênica específica (AME).	81
5.7 Considerações finais.	82
6. Conclusões.	84
7. Sugestões.	86
8. Referências bibliográficas.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Resultados representativos dos efeitos dos metais pesados ao processo de tratamento anaeróbio.	20
Tabela 4.1: Resultado das análises da Malharia MANZ Ltda.	55
Tabela 4.2: Corantes utilizados pela Malharia MANZ Ltda., no dia 20/05/99.	57
Tabela 4.3: Programação da partida e operação do Reator Híbrido.	59
Tabela 4.4: Soluções estoque utilizadas nos ensaios.	67
Tabela 4.5: Mistura de ácidos para a solução estoque do teste de Atividade Metanogênica.	67
Tabela 5.1: Resultado da caracterização do efluente oriundo da Malharia MANZ Ltda.	73
Tabela 5.2: Resultado das análises de DQO (mg/L) do teste de adsorção.	80
Tabela 5.3: Resultado das análises de cor (abs) do teste de adsorção.	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Tratamento, produção de energia, alimentos e materiais, através da digestão anaeróbia.	5
Figura 3.2: Balanço energético dos processos aeróbios e anaeróbios.	7
Figura 3.3: Diagrama esquemático do processo de digestão anaeróbia.	9
Figura 3.4: Desenho esquemático dos principais biodigestores.	23
Figura 3.5: Usos da água na Terra.	32
Figura 3.6: Despejos provenientes do processamento dos tecidos de algodão e sintéticos.	41
Figura 4.1: Desenho esquemático do sistema utilizado.	54
Figura 5.1: Evolução dos parâmetros de controle do reator híbrido.	75
Figura 5.2: Teste de toxicidade: produção de gás em função do tempo nas várias concentrações de água residuária (inibidor).	79
Figura 5.3: Teste de atividade metanogênica específica: curvas de produção de gás em função do tempo para o lodo inoculado antes e após a operação do reator.	81

SIMBOLOGIA

Abs	absorbância.
Alc	alcalinidade.
AME	atividade metanogênica específica.
AME_{MAX(0)}	atividade metanogênica específica máxima em 0 mgDQO/L.
AME_{MAX(C)}	atividade metanogênica específica máxima na concentração desejada.
AOV	ácidos orgânicos voláteis.
d	dia.
D.A.	digestão anaeróbia.
DBO	demanda bioquímica de oxigênio.
DQO	demanda química de oxigênio.
ETE	estação de tratamento de efluentes.
F.A.	filtro anaeróbio.
r	reator.
LDPT	laboratório de desenvolvimento de processos tecnológicos.
SST	sólidos suspensos totais.
SSV	sólidos suspensos voláteis.
ST	sólidos totais.
SV	sólidos voláteis.
TRH	tempo de retenção hidráulica.
UASB	reator de fluxo ascendente e leito de lodo.

RESUMO

As operações de preparação e acabamento dos tecidos, especialmente o cozimento, alvejamento, desengomagem e tingimento, em uma indústria têxtil dão origem a uma grande quantidade de despejos. Esses despejos são compostos por corantes, surfactantes e aditivos, os quais, possuem estrutura complexa e elevada toxicidade.

O estado de Santa Catarina possui um grande número de Indústrias Têxteis, que geram uma quantidade considerável de efluentes e são consumidores de elevada quantidade de água para suas mais diversas etapas do processo.

Atualmente, o tratamento destes despejos é comumente realizado por processos físico-químicos seguidos de um processo biológico aeróbio. O processo biológico aeróbio tem como inconveniente a produção de grandes quantidades de lodos residuais, os quais são dispostos em aterros sanitários, aumentando os custos operacionais destas empresas. O uso do tratamento anaeróbio destes despejos vem se mostrando muito promissor por produzir de 5 a 20 vezes menor quantidade de lodo e melhorar a biodegradação de uma série de corantes têxteis.

O objetivo desse trabalho é verificar a aplicabilidade do tratamento anaeróbio para este tipo de despejo.

A água residuária utilizada neste trabalho foi obtida de uma única amostra (aproximadamente 100L), coletada em uma Indústria Têxtil de Santa Catarina e armazenada em freezer para manter suas propriedades e características. Sua DQO foi de 740 mgO₂/L.

Para este trabalho foi construído um reator anaeróbio híbrido de aproximadamente 1L. Este foi operado durante 90 dias com alimentação contínua diária de 1L da amostra e um reciclo de 1:1.

Durante a operação do Reator a eficiência em termos de remoção de DQO variou entre 60% e 90% e a cor em torno de 60%. A temperatura média dentro do reator foi de 30°C e o pH foi de aproximadamente 7,0.

Além do acompanhamento diário do reator foram realizados testes de biodegradabilidade anaeróbia, atividade metanogênica específica, adsorção e toxicidade.

Com o teste de adsorção foi possível verificar que os corantes e a DQO contida no efluente não foram adsorvidos pelo lodo do reator. Já no teste de toxicidade foi observado que quanto maior a concentração do efluente, maior o seu efeito inibitório sobre a população microbiana, atingindo 25% de inibição da atividade metanogênica específica quando a concentração da DQO do efluente no teste foi igual à do efluente bruto (740 mgO₂/L).

A atividade metanogênica específica do lodo proveniente do reator ao fim do experimento (0,05 gDQO-CH₄/gSV.dia) apresentou valores superiores a aqueles obtidos para o inóculo (0,037 gDQO-CH₄/gSV.dia). Este fato indica que os microrganismos presentes foram capazes de obter vantagens nutricionais dos compostos químicos presentes no despejo mesmo sob os efeitos tóxicos e recalcitrância dos mesmos.

ABSTRACT

The preparation and finishing operations in the textile manufacturing specially cooking, bleaching, desizing and dyeing generate a large quantity of wastewater. These wastewater are constituted by dyestuffs, surfactants and additives, which has complex structure and high toxicity.

Santa Catarina has a large number of textile industries, that generate a considerable amounts of effluents and consume large quantities of water in their differents process stage.

Nowadays, the treatment of these wastewaters are commonly carried out using physico-chemical folowed by biological aerobic processes. The biological aerobic process has as inconvienience the production a large quantity of sludge residue, that are disposed in industrial landfil, increasing operational costs of these industries. The use of anaerobic treatment of these wastewaters has been showing to be promissing, producing 5 to 20 times less sludge and improving the biodegradation of many dyeis. The objective this work is to verify the application of anaerobic treatment to this kind of wastewater.

The wastewater used for this work was obtained from onlyone sample (approaching 100L), collected in textile industry in a Santa Catarina and store in freezer to keep their proprieties and characteristics. It's COD was 740 mgO₂/L.

For this work, a 1L hybrid anaerobic reactor was constructed. It was operated during 90 days, continued feeded with 1L of the sample and a 1:1 recycle.

During the operation of the reactor the COD removal efficiency varied in the range of 60% to 90% and colour removal around 60%. The average temperature inside the reactor was 30°C and the pH was around 7,0.

Beyond the reactor daily retinue analysis it were carries out anaerobic biodegradability, specific metanogen activity, adsorption and toxicit tests.

With the adsorption test was possible verify that the dyes and the COD contents in effluent wasn't adsorption by the sludge inside the reactor. Already in toxicit test was abserve that as larger the concentration of the effluent, largest your inhibition efect over microbiological population, getting 25% of inhibition of the specific metanogen activity when the COD concentration of the effluent in this test was equal to textile waste water (740 mgO₂/L).

The specific methanogenic activity of the sludge from the reactor in the end of the experiment (0,05 gCOD-CH₄/gSV,day) showed bigger values compared to the ones obtained with the inoculum (0,037 gCOD-CH₄/gSV.day). This fact indicate that the microorganisms were able to obtain nutricional advantages from the chemical compounds of the wastewater, even by the toxic effects and recalcitrancy of them.

1. INTRODUÇÃO

O maior consumo de matérias-primas e energia e os grandes despejos industriais no meio ambiente vêm provocando reações justas e necessárias em segmentos da população e em entidades, governamentais ou não, preocupados na preservação dos ecossistemas. A interação entre atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema da maior relevância política e social na atualidade. Não é desconhecido o fato de que, hoje, produtos químicos oferecidos no mercado estão sujeitos a inúmeras restrições legais.

As operações de preparação e acabamento dos tecidos em uma Indústria Têxtil dão origem a uma grande quantidade de despejos. Esses despejos são compostos por corantes, surfactantes e aditivos, os quais, possuem estrutura complexa e elevada toxicidade.

O estado de Santa Catarina possui um grande número de Indústrias Têxteis, que geram uma quantia considerável de efluentes e são consumidores de elevada quantidade de água para suas mais diversas etapas do processo.

Atualmente, o tratamento destes efluentes é comumente realizado utilizando-se processos físico-químicos seguido de um sistema biológico aeróbio. O sistema aeróbio tem como inconveniente a produção de grandes quantidades de lodos residuais, os quais são dispostos em aterros sanitários, acarretando em alto custo financeiro para a empresa.

O desenvolvimento de sistemas de tratamento mais eficientes com custos operacionais reduzidos, além de alternativas tecnológicas para redução e disposição final de lodo produzido, são os desafios a serem enfrentados nesta área. O processo de digestão anaeróbia vem se apresentando muito promissor

para estes fins, uma vez que, dentre outras vantagens degradam compostos orgânicos aromáticos de difícil degradação via aeróbia, que são os principais componentes dos corantes utilizados nestas indústrias. Além da capacidade de reduzir a cor dos efluentes, o processo anaeróbio produz de 5 a 20 vezes menos lodo biológico comparado com o aeróbio.

Muitos trabalhos relativos ao tratamento de efluentes têxteis e corantes tem sido desenvolvidos na UFSC. No próprio Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) foram realizados experimentos com carvão ativado e tratamento biológico aeróbio de corantes. No Departamento de Engenharia Sanitária há também um grupo de pesquisadores que vem desenvolvendo trabalhos com o efluente têxtil, tratando o mesmo com um reator aeróbio de leito fluidizado e por ozonização.

O uso da digestão anaeróbia em escala real tem sido bastante utilizada para tratar uma série de águas residuárias principalmente esgotos e efluentes de cervejaria. No EQA/UFSC há um reator anaeróbio em operação para degradar compostos organoclorados.

Este trabalho visa verificar a aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia ao tratamento de efluentes têxteis, verificar a toxicidade e biodegradabilidade desta água residuária.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo verificar a aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia, utilizando reator híbrido, ao tratamento de efluentes têxteis.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o efluente têxtil através de análises como DQO, cor, pH, SV, ST, SSV, SST, alcalinidade, nitrogênio total e fósforo total.
- Verificar a toxicidade e a biodegradabilidade deste efluente na digestão anaeróbia.
- Determinar parâmetros de operação e controle do sistema, além de parâmetros de projeto para futura ampliação de escala.
- Verificar a eficiência de um reator híbrido no tratamento deste tipo de efluente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A digestão anaeróbia

Conforme SPERLING (1996), o processo de fermentação anaeróbia apresenta-se como uma das melhores alternativas para o tratamento de produtos altamente poluidores como resíduos industriais, esgoto doméstico, lixo urbano, vinhoto e resíduos animais, convertendo-os em produtos úteis como o metano e biofertilizantes. Há muito conhecido, o processo de digestão anaeróbia beneficiou-se nas últimas décadas de importantes avanços no conhecimento de seus fundamentos, particularmente no que tange à microbiologia do processo e à concepção dos reatores.

A digestão anaeróbia transcorre em ausência de oxigênio e os compostos orgânicos são decompostos em uma série de compostos gasosos (CH_4 , CO_2 , H_2S , H_2 , entre outros) (LEMA et al., 1997).

Para CRAVEIRO (1994) entre os processos de tratamento, a digestão anaeróbia tem se destacado, por sua característica de simultaneamente remover materiais poluentes e permitir recuperar recursos, como ilustra a Figura 3.1. Uma ampla gama de resíduos sólidos, lodos e águas residuárias podem ser adequadamente tratados por digestão anaeróbia; tem sido mesmo considerada a possibilidade de produção de energia de culturas (sorgo, cana, etc) plantadas com o objetivo de fornecer matéria-prima para instalações de geração de metano.

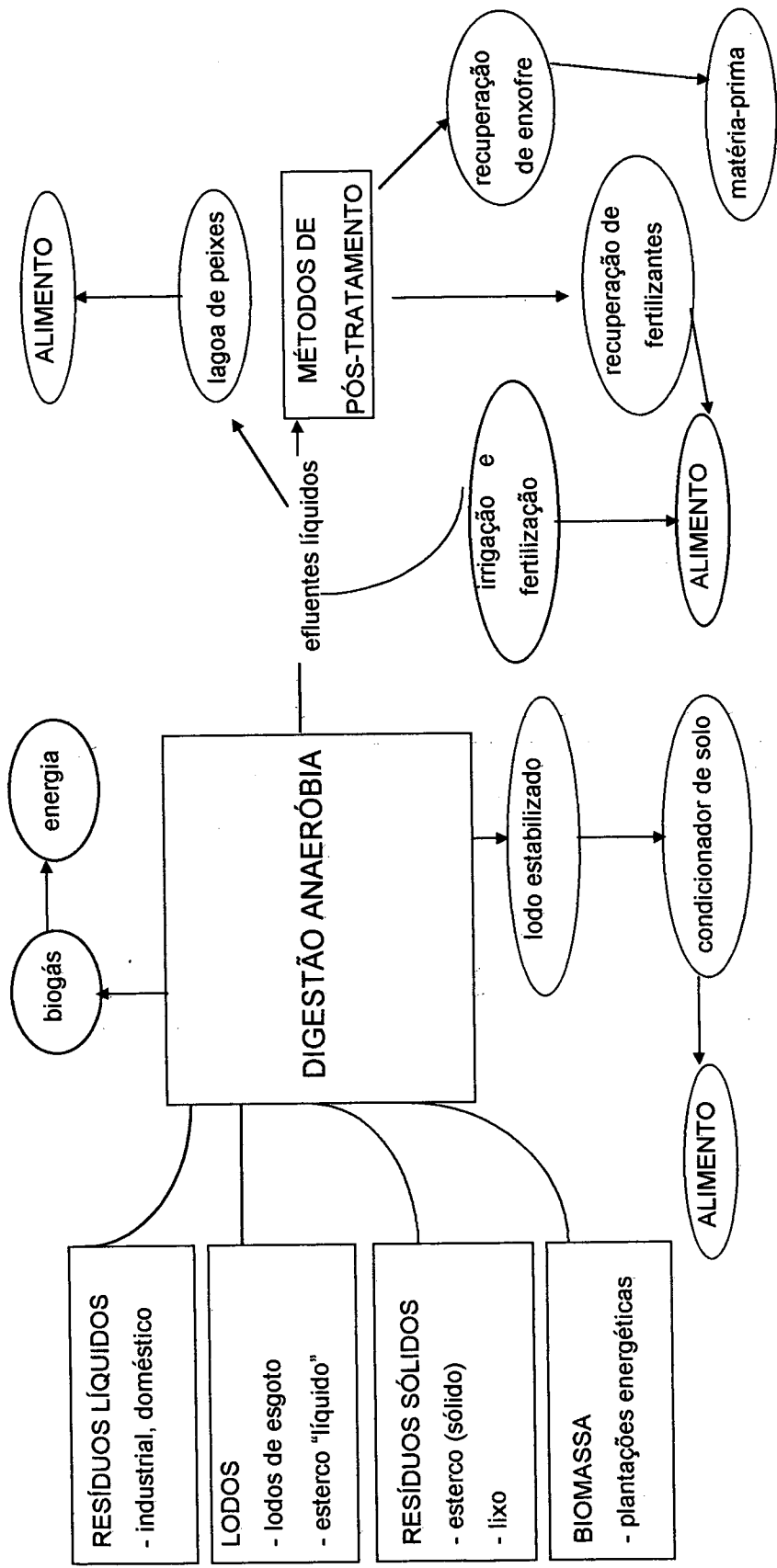


Figura 3.1: Tratamento, produção de energia, alimentos e materiais, através da digestão anaeróbia

Fonte: CRAVEIRO (1994).

Assim , uma planta de biodigestão pode ser o ponto de partida para:

- tratamento do resíduo, visando diminuir sensivelmente seu potencial poluidor;
- produção de alimentos através do uso do excesso de lodo produzido e pela utilização do efluente líquido, seja para ferti-irrigação de culturas, ou para criação de peixes ou pela recuperação de sais de nitrogênio e fósforo;
- recuperação de enxofre, através de métodos biotecnológicos de oxidação de sulfetos formados na D.A a partir de sulfatos presentes;
- reuso da água.

VAZOLLER (1999), relata que os sistemas de biodigestão anaeróbia foram inicialmente adotados na estabilização da fração sólida dos esgotos sanitários e de resíduos agrícolas. Esta escolha deveu-se às baixas velocidades de degradação inerentes ao metabolismo anaeróbio (fermentação e respiração anaeróbia). Por sua vez, os processos aeróbios sempre foram adequados para o tratamento de resíduos líquidos com concentrações baixas de matéria orgânica, devido a demanda artificial de oxigênio. Assim, surgiu a necessidade de sistemas que suportassem concentrações elevadas de matéria orgânica poluente, e boas velocidades na biodegradação.

A utilização dos processos anaeróbios para o tratamento de resíduos possuem várias vantagens sobre os processos aeróbios, destacando-se: baixa produção de lodo; poucos requerimentos nutricionais ao processo; baixo ou nenhum gasto de energia; aplicação de elevadas cargas orgânicas; recuperação potencial de energia na forma de metano (biogás); degradação de certos compostos tóxicos, tais como halogenados recalcitrantes à degradação aeróbia; habilidade em preservar a atividade do lodo por longos períodos sob ausência de alimentação (VAZOLLER, 1999).

Segundo CRAVEIRO (1994), há algumas características desfavoráveis no processo de digestão anaeróbia, tais como: remoção de DQO menor que em processos aeróbios, levando à necessidade de um pós-tratamento, em função das características da água residuária e da legislação; a partida (start-up) do processo é freqüentemente mais demorada do que nos processos aeróbios; a supervisão da operação é maior do que em processos aeróbios.

Na Figura 3.2 é mostrado o balanço energético de um processo de digestão anaeróbia, em contraste com um sistema convencional de tratamento aeróbio.

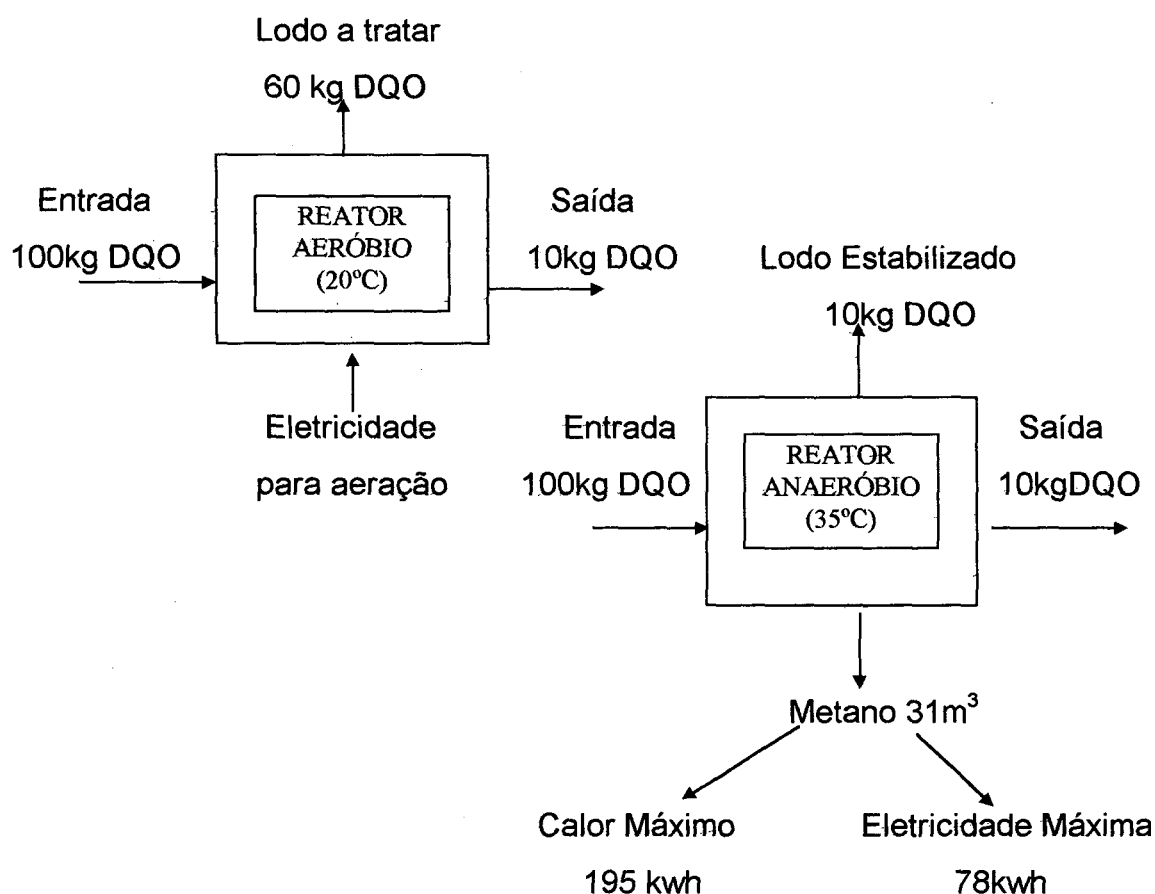


Figura 3.2: Balanço Energético dos processos aeróbios e anaeróbios

Fonte: LEMA et al. (1997).

3.2 Microbiologia e bioquímica

As bactérias são os principais microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica a metano, dióxido de carbono e eventualmente gás sulfídrico. Outros microrganismos podem ter certa importância no estágio inicial de fermentação, como protozoários flagelados ligados ao trato digestivo de témitas e alguns fungos que vivem no rúmen, capazes de produzir enzimas que atuam na quebra de materiais lignocelulósicos; também é mencionada a presença em digestores de protozoários, além de fungos e leveduras, porém são de importância pequena, comparados à comunidade bacteriana (CRAVEIRO, 1994).

A conversão anaeróbia de um material orgânico complexo em metano e dióxido de carbono consta de várias etapas, em série ou série-paralelo, em que estão incluídas um número considerável de espécies bacterianas. Vários autores apresentam diferentes representações esquemáticas do processo de digestão anaeróbia: uns mais simplificados e outros mais complexos. Porém, mesmo os esquemas mais complexos ainda estão aquém de descrever todas as interações que ocorrem nestes sistemas.

HIRATA (1991), demonstra um esquema representativo do processo que é demonstrado na Figura 3.3, onde se apresenta, esquematicamente, as principais etapas da degradação anaeróbia da matéria orgânica complexa e as populações responsáveis pelas mesmas. A divisão da comunidade microbiana anaeróbia geralmente é feita em três grandes grupos e mais um quarto grupo.

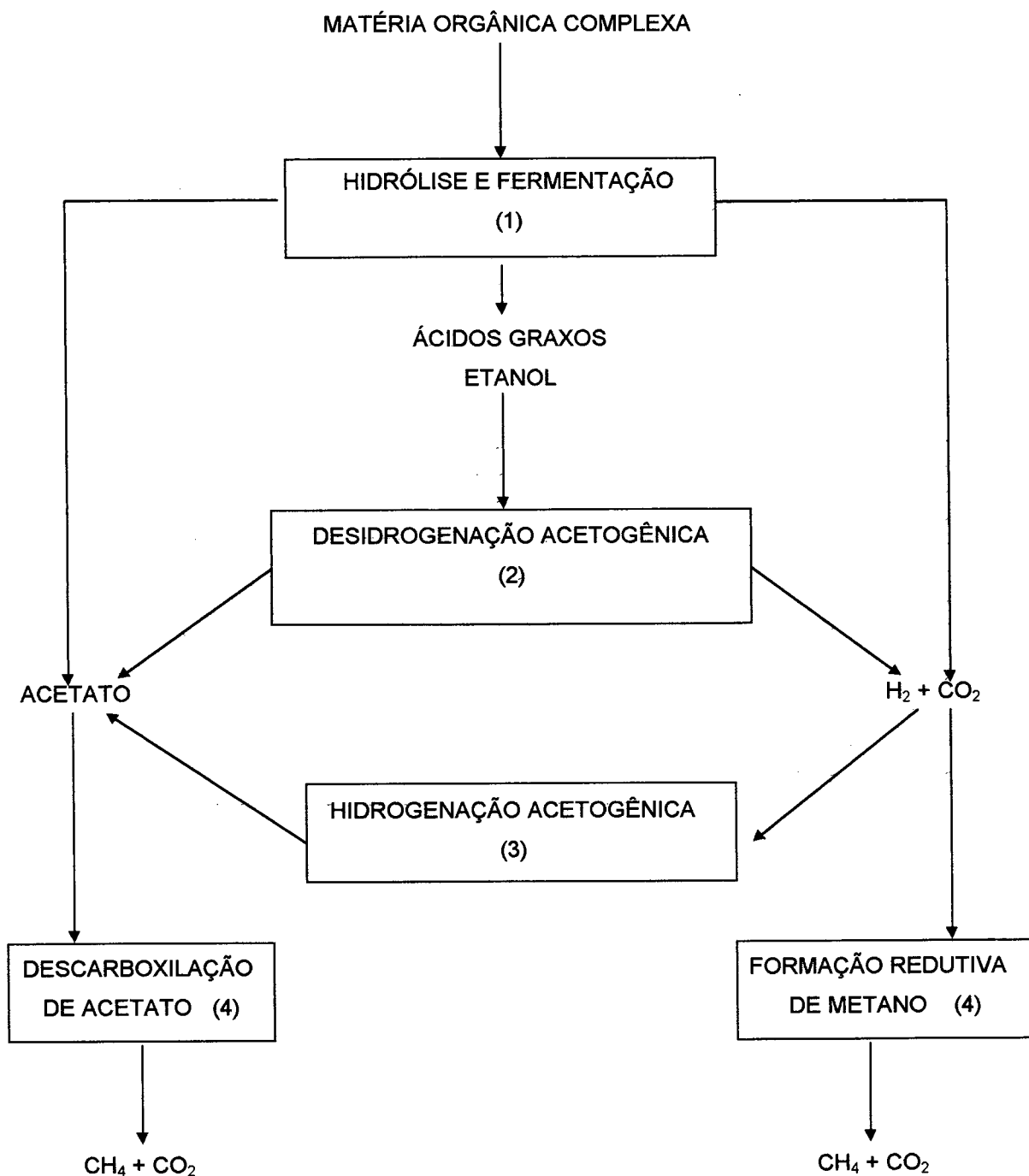


Figura 3.3: Diagrama esquemático do processo de digestão anaeróbia. (1) bactérias hidrolíticas fermentativas; (2) bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio; (3) bactérias homoacetogênicas; (4) bactérias metanogênicas.

Fonte: HIRATA (1991).

As bactérias do primeiro grupo são chamadas hidrolíticas fermentativas e são responsáveis pelos dois primeiros subprocessos, que são a hidrólise das macromoléculas a substâncias monoméricas, e subsequente fermentação das mesmas com produção de moléculas mais simples.

O segundo grupo consiste das chamadas bactérias acetogênicas produtoras de H_2 devido aos produtos (acetato e hidrogênio) que são formados no seu metabolismo a partir dos ácidos orgânicos e outros compostos provenientes do grupo anterior.

O terceiro grupo é constituído pelas bactérias metanogênicas, e apresenta a maior diversidade microbiológica entre todos os grupos presentes num biodigestor. As metanogênicas pertencem a dois grandes subgrupos, de acordo com o substrato utilizado. São chamadas de hidrogenotróficas aquelas que utilizam o H_2 e CO_2 para a geração de metano, na reação de obtenção de energia. As metanogênicas que utilizam a quebra do acetato formando CO_2 e CH_4 no seu metabolismo energético são chamadas de acetotróficas ou acetoclásticas. As metanobactérias do gênero *Methanosarcina* são capazes de utilizar H_2 e CO_2 , acetato, bem como o metanol, metilamina e CO.

O quarto grupo, sempre presente em quantidades menores nos ambientes anaeróbios complexos, é constituído pelas bactérias acetogênicas consumidoras de H_2 , denominadas homoacetogênicas. Elas produzem acetato a partir do H_2 e CO_2 .

Além desses 4 grupos mais importantes, existem muitos outros de menor relevância no processo como um todo, como os produtores de propionato a partir de acetato, CO_2 e H_2 , ou os microrganismos capazes de sintetizar ácidos orgânicos de cadeias mais longas.

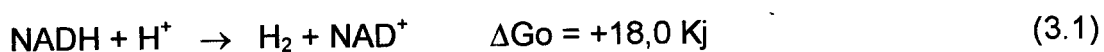
Bactérias hidrolíticas fermentativas

Estas bactérias são responsáveis pela hidrólise das macromoléculas a substâncias monoméricas e a subsequente fermentação das mesmas com produção de moléculas mais simples. Elas hidrolisam os polímeros, dissolvidos ou não, como proteínas, carboidratos e lipídeos, através da produção de enzimas extracelulares (celulases, amilases, lipases, proteases, etc), obtendo moléculas suficientemente pequenas que podem atravessar a membrana celular. Dentro das células, essas moléculas são metabolizadas a moléculas menores ainda, que são lançadas ao meio em forma de uma variedade de produtos, tais como: acetato, propionato, butirato, etanol, CO₂, H₂, etc (SOARES e HIRATA, 1997).

Os produtos finais do metabolismo dessas bactérias, dependem tanto do substrato inicial, quanto das condições ambientais. No que tange às condições ambientais, há grande importância da presença reguladora do H₂.

O controle da concentração de H₂ no meio é de importância fundamental no estabelecimento da proporção entre os diversos produtos intermediários produzidos pelas bactérias fermentativas (CRAVEIRO, 1994).

O H₂ mesmo em concentrações relativamente baixas parece regular o processo global de conversão, restringindo as reações acidogênicas em diversos pontos da via glicolítica. Para que o catabolismo prossiga é necessário que o NADH produzido seja regenerado a NAD, conforme apresentado na equação 3.1. Essa função é alcançada pela redução de prótons para formar gás-hidrogênio:



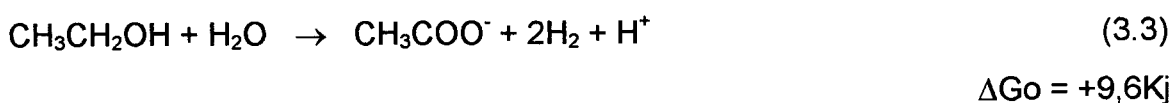
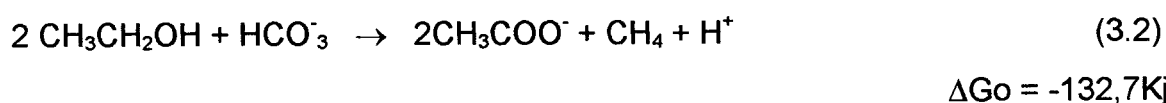
Embora o equilíbrio da reação seja fortemente no sentido da formação de NADH, a reação pode prosseguir para a direita, desde que a pressão parcial de H₂ seja mantida muito baixa. Essa condição pode ser cumprida na presença de uma população de bactérias metanogênicas que metabolizam o H₂ de forma eficiente (SOARES, 1990).

Vários fatores podem causar o desequilíbrio do sistema, provocando um aumento da concentração de H_2 no meio, fazendo com que o equilíbrio da equação (3.1) se desloque para a esquerda, fazendo com que haja a formação preferencial de produtos reduzidos, tais como o etanol, butirato e propionato, ao invés de acetato, CO_2 e H_2 .

Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio

O nome do grupo se deve aos principais produtos formados, o acetato e o hidrogênio, através do metabolismo das substâncias gerados pelo grupo anterior. No caso de partir de compostos de número ímpar de átomos de carbono, há formação também de dióxido de carbono na acetogênese (SOARES e HIRATA, 1997).

A primeira documentação de um microrganismo desse grupo demonstrou que a fermentação do etanol apresentada na equação 3.2, atribuída a uma bactéria metanogênica, *Methanobacillus omelianskii*, representava, na verdade, a ação de uma associação sintrófica de duas espécies, uma denominada organismo S e a outra, *Methanobacterium* M.O H. O organismo S produz acetato e hidrogênio a partir do etanol, enquanto que a metanobactéria utiliza o hidrogênio para reduzir o CO_2 , produzindo metano. Estas reações estão apresentadas nas equações 3.3 e 3.4 respectivamente.



A equação 3.3 é extremamente desfavorável do ponto de vista termodinâmico e só é possível se a equação 3.4 ocorrer simultaneamente, retirando o hidrogênio do meio e deslocando o equilíbrio da reação para a direita.

O mesmo tipo de interação entre as bactérias acetogênicas e as metanogênicas, apresentada para a degradação do etanol, se estende à degradação dos ácidos orgânicos, como pode ser observado nas equações 3.5 a 3.8 apresentadas a seguir:

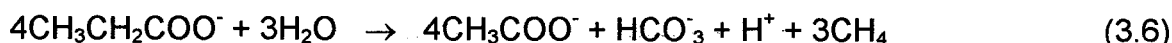
propionato:

- bactéria acetogênica catabolizando propionato:



$$\Delta G_o = +76,2\text{Kj}$$

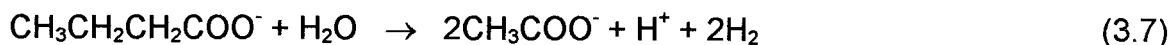
- associação acetogênica + metanogênica (3.5 e 3.4)



$$\Delta G_o = -102,0\text{Kj}$$

butirato:

- bactéria acetogênica catabolizando butirato



$$\Delta G_o = +48,1\text{Kj}$$

- associação acetogênica + metanogênica (3.7 e 3.4)



$$\Delta G_o = -39,4\text{Kj}$$

Bactérias homoacetogênicas

Contrariamente das acetogênicas produtoras de hidrogênio, as bactérias deste grupo são consumidoras de hidrogênio e produzem acetato a partir de dióxido de carbono como fonte de carbono.

Este grupo está presente sempre em quantidades menores nos ambientes anaeróbios complexos. A contribuição deste grupo na produção de acetato é pequena, podendo chegar a 2% do total. Por esta razão, às vezes, este grupo é omitido nas representações do processo anaeróbio (SOARES e HIRATA, 1997).

Bactérias metanogênicas

As metanogênicas são os únicos organismos capazes de transformar o acetato e hidrogênio em produtos finais gasosos. Sem esse grupo de microrganismos, a efetiva degradação da matéria orgânica não se completaria, devido à acumulação dos produtos dos microrganismos fermentativos, especialmente ácidos graxos e álcoois (CRAVEIRO, 1994).

São organismos anaeróbios obrigatórios e necessitam de um ambiente redutor com potencial redox menor que -300mV para o seu crescimento, razão pela qual o seu isolamento não foi possível até o desenvolvimento de técnicas de cultivo em anaerobiose eficazes (SOARES e HIRATA, 1997).

Todas as bactérias metanogênicas têm uma característica em comum: utilizam um grupo metil como receptor final de elétrons, formando o metano. Esta é uma reação termodinamicamente favorável, e serve como um reservatório de elétrons para as reações de oxidação em meio estritamente anaeróbio.

Existem inúmeros tipos de bactérias metanogênicas devido a sua heterogeneidade de forma e estrutura. A característica comum entre elas é a forma de obtenção de energia para crescimento, que ocorre através de um

mecanismo que leva a formação de metano. Utiliza para tanto os produtos metabólicos dos microrganismos anteriormente descritos, particularmente H_2 , CO_2 e acetato (SOARES, 1990).

As metanobactérias apresentam 3 coenzimas específicas, não encontradas em nenhum outro organismo; a coenzima 420 ou fator 420 (F-420) envolvida no transporte de elétrons, coenzima M (CO-M) relacionada com as reações de transferência do radical metil e o fator B que é uma coenzima sensível a O_2 , estável ao calor e que participa na formação enzimática do metano. Também apresentam outra particularidade que consiste em, ao contrário de quase todas as outras bactérias, não apresentarem ácido murânico na parede celular.

O Fator 420 (F-420) vem sendo utilizado como uma forma de medir indiretamente a concentração das metanobactérias ao meio em fermentação, devido as suas propriedades fluorimétricas.

As metanobactérias são divididas em dois grandes subgrupos, de acordo com o substrato utilizado como fonte de energia.

As que utilizam hidrogênio são chamadas de hidrogenotróficas. A fonte de carbono para elas é principalmente o dióxido de carbono. Algumas são capazes de crescer também em formiato, metanol, monóxido de carbono e metilamina, que são intermediários menos importantes dentro de um biodigestor.

As que usam a quebra do acetato como fonte de energia e de carbono são chamadas de acetotróficas ou acetoclásticas (SOARES e HIRATA, 1997).

Apenas 2 gêneros de metanobactérias acetotróficas são conhecidas: *Methanosarcina* e *Methanotherix*, havendo espécies mesofílicas e espécies termofílicas.

As bactérias do gênero *Methanosarcina* são pseudosarcinas que têm uma afinidade baixa pelo acetato, com uma constante de saturação, K_s , da

ordem de 5mM e tempo de geração de 30 horas (ou velocidade específica máxima de crescimento de $0,55 \text{ d}^{-1}$). Podem utilizar além do acetato também metilaminas, metanol e hidrogênio.

As bactérias do gênero *Methanothrix*, são bacilos que formam longos filamentos. Têm um K_s entre 0,7 e 1,2mM e tempos de geração entre 65 e 70 horas (ou velocidade específica máxima de crescimento entre $0,26$ e $0,24 \text{ d}^{-1}$). Utilizam apenas acetato como substrato e devido à sua maior afinidade por este substrato, são preferidas em biodigestores. Em geral os lodos granulados dos reatores UASB contêm alta porcentagem de *Methanothrix* (CRAVEIRO, 1994).

3.3 Influência de fatores ambientais na atividade anaeróbia:

Já que as metanobactérias são os organismos mais sensíveis e limitantes da velocidade, é necessário que as condições ambientais sejam controladas de modo a favorecer a atividade e crescimento delas.

3.3.1 Temperatura

Cada bactéria tem uma condição ótima de temperatura na qual apresenta a maior velocidade de crescimento em condições ideais. Desta forma o crescimento torna-se mais lento (maior tempo de geração) na medida que a temperatura se afasta da temperatura ótima. Para qualquer microrganismo, existe uma temperatura máxima e mínima acima ou abaixo da qual não ocorre crescimento da célula (CARVALHAL, 1999).

Na faixa mesofílica (20-45°C), a temperatura ótima se situa em torno de 35°C e na faixa termofílica (45-65°C), em torno de 55°C (SOARES et al., 1997).

A fração de material que é digerida diminui marcadamente com a temperatura. A redução da fração de material orgânico provavelmente pode ser atribuída a uma baixa taxa de hidrólise, fazendo com que uma grande parte das partículas sólidas e macromoléculas permaneça intacta. Em termos práticos isto não significa que o material orgânico não possa ser removido de águas residuárias a temperaturas baixas: é possível que o material orgânico particulado seja incorporado no lodo do tratamento através da adsorção, floculação ou decantação ou outro processo não biológico (VAN HAANDEL, 1994).

Segundo SOARES (1990), o processo apresenta uma maior instabilidade nos seus parâmetros de controle, quando operado na faixa termofílica, e quando ocorre variações da temperatura, esse problema se agrava, podendo afetar mais seriamente o processo.

Para VAN HAANDEL (1994), a digestão anaeróbia é possível a temperatura baixa (10°C), mas a eficiência e taxa de digestão diminuem muito com a diminuição da temperatura. Em torno de 35°C obtém-se a taxa máxima da digestão anaeróbia.

3.3.2 pH

A maior parte dos microrganismos crescem em pH 7 ou próximo de 7 (neutro) e não crescem em condições muito ácidas ou muito alcalinas (CARVALHAL, 1999).

O valor e a estabilidade do pH no reator anaeróbio são extremamente importantes: uma taxa elevada de metanogênese só pode se desenvolver quando o pH se mantém numa faixa estreita, perto do valor neutro: se o pH tiver um fator menor que 6,3 ou superior a 7,8 a taxa de metanogênese diminui rapidamente. As populações para a fermentação ácida são muito menos sensíveis para valores baixos ou altos do pH. Desse modo, a um pH baixo a

fermentação ácida pode prevalecer sobre a fermentação metanogênica, tendo como resultado o azedamento do conteúdo do reator (VAN HAANDEL, 1994).

Conforme SOARES (1990), valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,0, praticamente fazem cessar a produção de metano.

SOARES (1990), lembra ainda que, o pH está intimamente ligado a concentrações de ácidos orgânicos voláteis no meio, resultante do equilíbrio entre as populações de microrganismos e a alcalinidade total do sistema. Portanto, qualquer desequilíbrio no sistema provoca o acúmulo de ácidos orgânicos no meio e conseqüente queda de pH.

2.3.3 Nutrientes

Nitrogênio, fósforo e diversos micronutrientes são essenciais para a atividade bacteriana. Alguns resíduos, como lodo do esgoto, geralmente contém todos os nutrientes necessários em quantidades suficientes, ao passo que para outros é necessário uma correção do meio (CRAVEIRO, 1994).

Várias são as concentrações relativas, entre os principais elementos constituintes das células, apresentadas na literatura. Na realidade estas relações dependem da disponibilidade de cada elemento no meio em digestão, além da fração destinada ao crescimento celular e da eficiência do processo.

É normalmente encontrada a recomendação que se mantenha uma relação entre a fonte de carbono com os principais macronutrientes, como:

$$C:N:P:S = 150:5:1:1$$

$$DQO:N:P:S = 500:5:1:1$$

Segundo LEMA et al. (1997), uma das principais vantagens do processo anaeróbio é a sua baixa necessidade de nutrientes, devido logicamente a baixa produção celular.

3.3.4 Toxicidade

Para CRAVEIRO (1994), praticamente qualquer substância pode ser estimuladora, inibidora ou tóxica ao processo biológico. O efeito observado dependerá da concentração da substância no reator e eventualmente da relação entre sua concentração e a fonte de carbono. Naturalmente que a forma como é operada uma estação de tratamento anaeróbio, também é importante para a eventual ação deletéria de uma dada substância presente no efluente a ser tratado.

- **Metais pesados**

Vários metais pesados podem aparecer em efluentes industriais e mesmo em esgotos municipais, estes são extremamente tóxicos aos microrganismos em concentrações relativamente baixas.

Segundo DELÈE et al. (1998), a principal fonte de metais pesados em Indústrias Têxteis se encontra no processo de tingimento do tecido.

Os metais pesados podem ser provenientes ou da própria molécula do corante como é o caso do Cromo nos corantes ácidos ou do Cobre nos corantes diretos, ou serem originários de outros materiais utilizados no processo de tingimento, tal como o Mercúrio presente em vários reagentes químicos (PERES e ABRAHÃO, 1999).

A toxicidade também surge de outros reagentes utilizados no tingimento. Alguns estudos tem mostrado que alguns corantes e surfactantes podem conduzir à inibição de sistemas biológicos e serem tóxicos para peixes (CORREIA et al., 1994).

A Tabela 3.1, proposta por MALINA & POHLAND (1992), representa resultados dos efeitos de metais pesados nos processos de tratamento anaeróbio.

Tabela 3.1: Resultados representativos dos efeitos dos metais pesados ao processo de tratamento anaeróbio.

Configuração do Processo	Produto químico	mg metal/L	observações
reator anaeróbio de 15 L, TRH de 10 dias à 35°C.	Ni(NO ₃) ₂	10, 50, 250	10 mg/L inibição, 30 mg/L
	Cu(NO ₃) ₂	20, 100, 500	40 mg/L inibição, 70 mg/L limite de tóxico
	Cd(NO ₃) ₂	20,50,100	não há nível de inibição ou limite de tóxico
	Pb(NO ₃) ₂	80, 400, 2000	340 mg/L inibição, >250 mg/L limite tóxico
	Zn(NO ₃) ₂	400, 2000, 15000	400 mg/L inibição, >600 mg/L limite tóxico
reator anaeróbio de 19 L, TRH de 17 dias à 30°C	NiSO ₄	10, 40, 200	não há inibição com 277 mg Ni/L no lodo
	ZnSO ₄	2.5, 20	digestão normal com 10 a 20 mg Zn/L
	Zn(CN) ₂	16	20 mg Zn/L causa inibição
reator anaeróbio de 1,5 L, TRH de 20 dias à 35°C	CuSO ₄	397, 794	50% inibição a 211 mg/L
	ZnSO ₄	409, 817	50% de inibição a 136 mg/L
	NiSO ₄	367, 734	50% de inibição a 134 mg/L
	FeSO ₄	349, 698	não há inibição

Fonte: POHLAND, F. G. and MALINA, J. F. (1992).

- **Ácidos orgânicos voláteis**

Segundo SOARES e HIRATA (1997), os ácidos acético, propiônico e butírico são os mais comuns num reator anaeróbio. Em situações de baixos valores de pH, parte destes ácidos ficam na forma molecular. Nessa forma, podem passar pela membrana celular, ao contrário de seus sais, e causar efeito tóxico. É mais uma razão pela qual é imprescindível manter um nível de pH adequado.

- **Oxigênio**

Segundo POL et al. (1998), o oxigênio é usualmente considerado, como um composto potencialmente tóxico às anaeróbias, especialmente para as acetogênicas e metanogênicas. Contudo, algumas metanogênicas possuem alguma tolerância à exposição ao oxigênio. Diversas delas contêm a enzima superoxidase dismutase, a qual neutraliza os radicais tóxicos do oxigênio.

A concentração de oxigênio causou em torno de 50% de inibição da atividade metanogênica quando adicionado de 0,05 a 6 mg/L de oxigênio dissolvido em frascos fechados (KATO et al., 1997).

Para VAN HAANDEL (1994), se a “aeração” não for muito intensa, o oxigênio introduzido será removido pelas bactérias acidogênicas e não haverá indícios de presença de oxigênio ou de sua ação tóxica. Concluindo-se, que a toxicidade normalmente não é um problema no tratamento anaeróbio de esgotos.

- **Alvejantes**

De acordo com DELÉE et al. (1998), o alvejamento de tecidos é atualmente realizado usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou cloritos. Há uma tendência da redução do clorito e ácidos orgânicos voláteis são formados.

Altos níveis de clorito e H_2O_2 podem causar inibição nos processos de tratamento biológico. É atribuído a inibição da etapa de nitrificação em sistemas de tratamento aeróbio de águas residuárias têxteis devido aos ácidos

orgânicos voláteis (concentração máxima de 1,7 mg/dm³) e cobre (concentração máxima 0,9 mg/dm³). Abaixo de condições anaeróbias pode ocorrer a desalogenação redutiva dos ácidos orgânicos voláteis.

- **Sulfato**

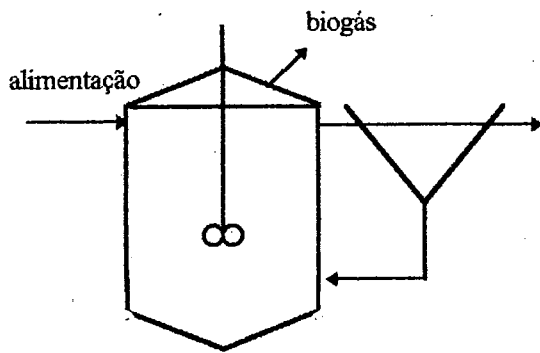
Altas concentrações de sulfato são consideradas serem indesejáveis pois bactérias redutoras de sulfato competirão com bactérias metanogênicas muito eficientemente para hidrogênio e H₂S ao invés de CH₄ ser produzido (DELÉE et al., 1998).

Além da competição por substrato, o H₂S produzido é extremamente tóxico, quando concentrações acima de 150mg/L de HS⁻ encontra-se dissolvidas no meio (HIRATA, 1991).

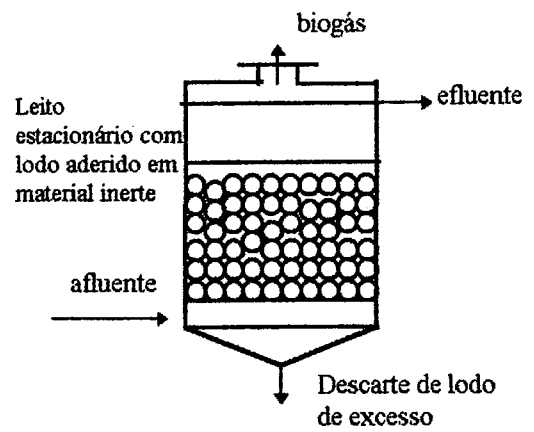
3.4 Tipos de reatores:

De acordo com VAZOLLER (1999), a concepção dos reatores anaeróbios avançados iniciou como uma resposta à necessidade de tratamento das águas residuárias com elevada DQO. Na Europa, durante o início dos anos 80, a biodigestão anaeróbia tornou-se então atraente, pois possibilitou o tratamento de diferentes tipos de águas residuárias de origem industrial. Particularmente no Brasil, as pesquisas realizadas com bioreatores como os filtros anaeróbios e o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, permitiram a adoção com sucesso desses sistemas não somente para as águas residuárias de origem industrial, como para os esgotos sanitários.

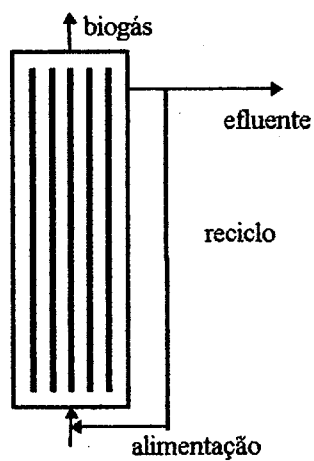
Diversos digestores de alta performance, para tratamento de águas residuárias tem sido propostos. Aqui será feita uma breve discussão sobre os tipos de biodigestores mais utilizados atualmente, sendo apresentado na Figura 3.4 os desenhos esquemáticos destes reatores.



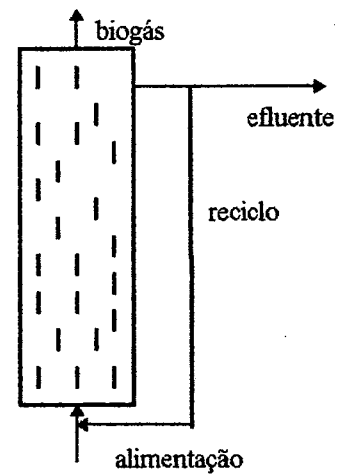
Reator anaeróbio de contato



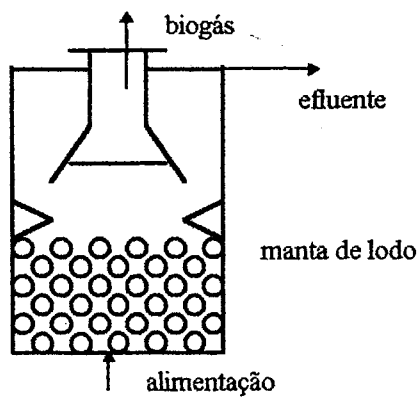
Filtro anaeróbio



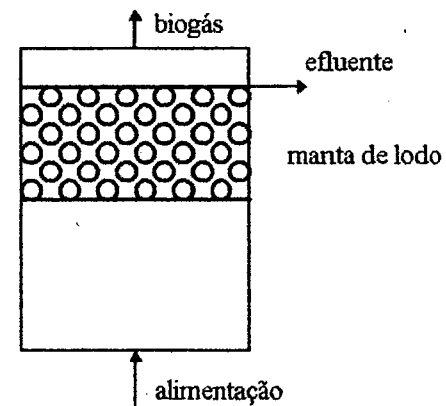
Reator tubular de filme fixo



Reator de leito fluidificado



Reator de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB)



Reator híbrido

Figura 3.4: Desenho esquemático dos principais biodigestores
 Fonte: SPEECE (1996)

3.4.1 Reator anaeróbio de contato

Este tipo de reator consiste de dois tanques, onde no primeiro, que requer a agitação por meio externo, ocorre a formação de um lodo floculento e a produção de metano (reator anaeróbio) e no segundo, a separação dos sólidos em suspensão.

No caso de tratamento de esgoto bruto este é misturado com o lodo anaeróbio ativo de retorno no reator de mistura completa. Após a decomposição anaeróbia da matéria orgânica, a mistura é separada no decantador ou flotador, onde ocorre a separação dos sólidos, sendo o efluente, ainda com alta carga poluidora, encaminhado para tratamento posterior (FLORÊNCIO, 1999).

Segundo SOARES (1990), uma das principais críticas é quanto a sedimentabilidade dos sólidos do efluente no decantador secundário, devido as bolhas de gás que ficam aderidas às partículas. Outra crítica é quanto a energia necessária para promover a agitação nesses sistemas.

O sistema de contato tem como vantagem, em relação a outros reatores de alta eficiência, a possibilidade de tratar águas residuárias contendo concentrações relativamente elevadas de sólidos em suspensão (CRAVEIRO, 1994).

3.4.2 Filtro anaeróbio

Os filtros anaeróbios consistem de tanques preenchidos com um material de suporte inerte (pedra, plástico, etc), também chamado de leito, que permanece estacionário, aos quais os microrganismos crescem tanto nos espaços vazios quanto aderidos ao meio fixo, onde formam uma película de biofilme na sua superfície, propiciando assim uma alta retenção de biomassa no reator. Por esta razão é desejável que o material inerte tenha uma grande área superficial por unidade de volume, favorecendo uma maior quantidade de

biomassa aderida e que resulte, conseqüentemente, numa maior capacidade de tratamento (FLORÊNCIO, 1999).

Deve-se estar atento ao fato de que o tipo de enchimento utilizado é um dos fatores determinantes quanto a viabilidade desse sistema, pois estes devem ser leves, possuir grande área superficial, possuir grande volume de vazios e serem de custo reduzido (SOARES, 1990).

3.4.3 Reator tubular de filme fixo

Segundo CRAVEIRO (1994), este tipo de reator utiliza como suporte tubos ou placas dispostas de tal modo que se criam canais verticais. O material pode ser cerâmica, PVC, mantas de poliéster, etc.

O reator normalmente é de fluxo ascendente e parte do mesmo princípio do filtro anaeróbio onde os microrganismos crescem aderidos ao suporte, onde formam uma película de biofilme na sua superfície.

3.4.4 Reator de leito fluidificado

Consiste de um tanque vertical, em geral cilíndrico e de fluxo ascendente, onde os microrganismos crescem aderidos a um fino material inerte de suporte, com área superficial muito grande, que permanece suspenso no reator. Para promover a expansão do leito pode ser necessário a recirculação do efluente tratado. Dependendo do grau de expansão do leito o reator é chamado de leito expandido ou fluidizado (FLORÊNCIO, 1999).

A diferença que existe entre este sistema e o de filtros anaeróbios é o tipo de material utilizado como suporte dos microrganismos e a aplicação de elevadas taxas de recirculação do efluente tratado para fluidificar o material nele contido. Geralmente, usa-se areia como material para suporte, porém, pode-se utilizar outros materiais de dimensões semelhantes, que sejam menos

densos, para que a energia necessária para fluidificar esse material seja minimizada (SOARES, 1990).

Para CRAVEIRO (1994), a principal desvantagem é o custo de energia elétrica para promover a fluidificação, a necessidade de grande homogeneidade das dimensões das partículas do leito e a dificuldade de controle da espessura do biofilme.

3.4.5 Reator de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB)

Segundo FLORENCIO (1999), este reator consiste de um tanque de fluxo ascendente no qual os microrganismos crescem dispersos, sem a necessidade de um material de suporte, formando flocos ou grânulos densos com alta resistência mecânica que permanecem no reator. Na sua parte superior há um separador trifásico (sólido-líquido-gás), onde ocorre a remoção do gás produzido, assim como a sedimentação e retorno automático do lodo à câmara de digestão. Devido a agitação natural provocada pelo próprio fluxo hidráulico ascendente e gases gerados na digestão da matéria orgânica, o reator dispensa qualquer dispositivo adicional de mistura.

O reator UASB desempenha várias funções simultaneamente: como decantador primário, pois ocorre a sedimentação dos sólidos suspensos do esgoto; como reator biológico pois ocorre a transformação da matéria orgânica complexa (carboidratos, lipídios e proteínas) em produtos mais simples, tais como metano e gás carbônico; como decantador secundário, pois ocorre a separação da biomassa do esgoto tratado; como digestor de lodo, propriamente dito, pois ocorre a digestão da parte sólida retida, seja o lodo dos esgotos, como parte da própria biomassa presente, produzindo um lodo já estabilizado, requerendo depois somente secagem, quando do descarte do lodo de excesso, além de separação do biogás produzido.

3.4.6 Reator híbrido

Um reator híbrido é qualquer reator originário da mistura de 2 ou mais concepções de reatores, todavia esta designação acabou ficando particularizada para o tipo de reator que combina o UASB e o filtro anaeróbio.

O reator híbrido possui de 20-30% de seu volume preenchido com materiais estacionários ou em movimento, como espuma de poliuretana (PU), esferas de polímero, anéis plásticos dispostos ao acaso, etc., retendo alguma fina biomassa que escapa. Assim, o reator híbrido é atualmente a combinação de UASB na parte inferior e filtro anaeróbio na parte superior. Este tipo de reator aplica-se em particular a situação quando a taxa de lodo granulado é baixa e há uma necessidade de acelerar a partida do reator (TUR and HUANG, 1997).

Enquanto o reator UASB depende da disponibilidade (ou cultivo) e manutenção de lodo granulado no reator e permite trabalhar-se com elevadas cargas orgânicas, o filtro anaeróbio opera com cargas menores, tendo como ônus o custo do enchimento, todavia é mais seguro operacionalmente, pois não depende de grânulos e da sedimentabilidade do lodo.

Desta maneira busca-se um reator capaz de acumular na câmara inferior elevadas concentrações de lodo, eventualmente granulado, que permanece no reator pela existência de uma camada de enchimento colocada na parte superior do mesmo. A zona empacotada na parte superior serve como separador gás-sólido-líquido e além de ajudar na retenção do lodo, proporciona uma zona de polimento do efluente, aumentando a estabilidade do processo sob condições de operação transiente.

A concepção do reator híbrido procura combinar as vantagens e minimizar as desvantagens do UASB e do F.A. (CRAVEIRO, 1994).

Uma desvantagem foi a localização do enchimento no alto do reator resultando em todo gás passando através do enchimento e gerando turbulência, conduzindo a uma captura de biomassa menos eficiente. Também o enchimento foi infelizmente colocado na zona de formação de escória, o qual ultimamente resultou no fechamento e eventual canalização do fluxo.

OLESZKIEWICZ (1988¹ apud SPEECE, 1996), investigou o efeito do volume do meio/taxa do volume total em reatores híbrido anaeróbio sobre condições iniciais instável. Sobre as condições dos testes de Oleszkiewicz relatou melhor retenção de biomassa em reatores com maior volume do meio/taxas volume total.

Um filtro anaeróbio com leito totalmente preenchido e fluxo ascendente foi comparado com um híbrido com 50% ou menos de enchimento.

Em revisão bibliográfica sobre o assunto, SPEECE (1996) cita que HALL and JOVANOVIC (1982²), encontraram que o filtro anaeróbio com leito totalmente preenchido e fluxo ascendente deu o maior grau de retenção de sólidos e mais baixo rendimento. WIRTZ and DAGUE ³, também encontraram que a performance do filtro anaeróbio com leito totalmente preenchido e fluxo ascendente significativamente melhor que o híbrido com somente 2/3 de enchimento no topo. YOUNG and YANG (1989⁴), também encontraram resultados semelhantes, mas COLLERAN et al. (1994⁵) encontrou que ¼ de preenchimento é tão bom quanto 100% preenchido na base da realização do processo.

Este tipo de reator foi o utilizado no trabalho devido sua fácil manipulação, eficiência na remoção de DQO sem a saída do lodo e fácil construção.

¹ OLESZKIEWICZ, J.A. (1988). Granulation in anaerobic sludge bed reactors treating food industry wastes. *Biological Waste*.

² HALL, E.R. and JOVANOVIC, M. (1982). Anaerobic treatment of thermal sludge conditioning liquor with fixed-film and suspended growth processes. *Purdue Ind. Waste Conf*.

³ WIRTZ, R.A. and DAGUE, R.R. (unpublished). Anaerobic treatment of a furfural production wastewater.

⁴ YOUNG, J.C. and YANG, B.S. (1989). Design consideration for full-scale anaerobic filters. *J. Wat. Pollution Control Fed.* v.61, p.1576-1587.

⁵ COLLERAN, E.; FINNEGAN,S. and O'KEEFE, R.B. (1994). Anaerobic digestion of high sulphate-containing wastewater from the industrial production of citric acid. *Proc 7th International Symposia on Anaerobic Digestion – South Africa*, p.160.

3.5 Indústria têxtil:

3.5.1 Introdução

Os efluentes têxteis são caracterizados pelo grande volume e extrema variação na composição, o qual pode incluir corantes não-biodegradáveis e substâncias tóxicas. A variabilidade surge devido a diversidade no tipo dos processos industriais empregados e na imensa faixa de produtos químicos e materiais envolvidos em cada categoria industrial (CORREIA et al., 1994).

KOUBA & PING (1994¹ apud SANTOS, 1998), investigaram que as operações de limpeza, tingimento e acabamento na Indústria Têxtil dão origem a uma grande quantidade de despejos. A recirculação destes despejos e recuperação de produtos químicos e subprodutos, constituem os maiores desafios enfrentados pela Indústria Têxtil, com o fim de reduzir os custos com o tratamento de seus despejos.

Segundo LEDAKOWICZ and GONERA (1998), os efluentes da Indústria Têxtil são tóxicos e na maioria dos casos não-biodegradáveis e também resistentes a destruição por métodos de tratamento físico-químico. A não-biodegradabilidade dos efluentes têxteis é devido ao alto teor de corantes, surfactantes e aditivos os quais geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa.

Para ARAÚJO e CASTRO (1984b), a cor sempre representou algo de muito importante para o homem, algo que ele sempre tentou transmitir aos objetivos que o rodeiam (casas, utensílios, adornos, vestuário, etc).

¹KOUBA, J.F. and PING, Z. (1994). Colour removal for textiles dying wastewater. *Fluid/Particle Separation Journal*. v.7, n.3, p.87-90.

Para se obter a cor desejada, o toque, o conforto de uso e o padrão de desenho é obrigatório o uso de corantes, auxiliares, energia e água. Por muitos anos, obter um certo efeito de acabamento foi o objetivo principal das indústrias. Mais recentemente, devido as mudanças dos valores sociais, a proteção do meio ambiente tem-se tornado o ponto focal do interesse público. Não podemos nos esquecer, entretanto, que o processo têxtil é, e continuará sendo, uma atividade que, como muitos outros setores industriais, contribui para poluição do meio ambiente (PEDRO, 1995).

A coloração do efluente não é um problema unicamente ótico. Ela é, na realidade, subordinada a outro parâmetro: DQO - Demanda Química de Oxigênio, que representa a grandeza decisiva do resíduo orgânico nas águas servidas. A coloração é causada por parte desse resíduo (SALEM, 1995).

De acordo com LAPOSY (1995¹ apud MELO FILHO, 1997), os poluentes gerados na indústria têxtil podem ser classificados como segue:

- **Poluentes de prioridades 1:** São aqueles que causam efeitos nocivos imediatos sobre o corpo d'água receptor, como o pH, DBO, temperatura, óleos e graxas (solúveis em hexano) e sólidos.
- **Poluentes de prioridade 2:** São aqueles que podem causar um efeito nocivo/adverso ao meio receptor, dependendo das características do corpo receptor, da utilização da água e do tempo, como DQO, cor, detergentes.
- **Tóxicos:** Estes são de grande importância, pois interferem diretamente no metabolismo dos organismos vivos, podendo causar desequilíbrios no ecossistema. São os metais pesados e fenóis.

LAPOSY (1995 apud MELO FILHO, 1997), ainda diz que, para o controle destes poluentes e mitigação dos efeitos que os mesmos possam causar no corpo d'água receptor, devem-se considerar algumas de suas características:

¹ LAPOSY, C. B. (1995). Tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis. Monografia (pós-graduação em saneamento ambiental). São Paulo.

- Regularidade da vazão para evitar choques no meio receptor e tratamento biológico.
- pH e temperatura, sendo o pH mantido entre 5 e 9 para não causar desequilíbrio no ecossistema aquático, já para o processo biológico este deve ser mantido entre 6,5 a 7,5. A temperatura muito elevada leva a depleção da concentração de oxigênio.
- A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) expressa a matéria orgânica contida nos efluentes que será consumida pelos microrganismos presentes, os quais consumirão oxigênio dissolvido na água. Portanto se a DBO for muito elevada o teor de oxigênio dissolvido decresce, podendo até alcançar valores próximos de zero, prejudicando assim toda a vida aquática pertencente ao ecossistema receptor.
- Os sólidos contribuem para o assoreamento dos lagos e rios, podendo interferir nos nichos ecológicos dos organismos presentes, interferindo na biodiversidade do ecossistema. Um outro aspecto que deve ser levado em consideração é que concentrações elevadas de sólidos podem causar o entupimento das vias respiratórias em peixes.
- Os metais pesados interferem de maneira decisiva na atividade enzimática dos microrganismos. Estes devem ser removidos dos efluentes, e quando há tratamento biológico, estes devem ser removidos a montante do mesmo.
- Os óleos e graxas interferem na oxigenação do meio aquático receptor formando películas na interface ar/água e podem causar entupimentos das vias respiratórias dos peixes. Se houver tratamento biológico, estas substâncias devem ser removidas através de tratamentos físico-químicos.
- A cor é um parâmetro importante, pois não se permite atribuir cor a um rio, pois poderá dificultar a atividade fotossintética, captação e tratamento para o abastecimento público.

Conhecendo as características dos efluentes gerados pela indústria têxtil, não há dúvidas quanto a necessidade destas águas serem tratadas adequadamente, minimizando o seu potencial poluidor.

3.5.2 Matéria-prima

3.5.2.1 Material têxtil

Fibras naturais e sintéticas são a matéria-prima para produzir estruturas têxteis. Portanto, esse é o material básico para roupas e produtos têxteis domésticos. Por estética, higiene e outras razões, essa matéria-prima deve ser tratada num complicado processo até atingir o resultado aceitável como material têxtil (PEDRO, 1995).

O material têxtil pode apresentar-se em diversas formas: fibra em rama, fio em meada, bobina ou órgão, tecido, malha, não tecido ou mesmo artigo confeccionado (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

3.5.2.2 Água

Segundo ARAÚJO e CASTRO (1984b), a água é, em termos de quantidade, a principal matéria-prima na ultimação têxtil.

Na Figura 3.5, pode-se observar que os maiores consumidores do total de água disponível são os setores da agricultura e indústria. Dentro desta última, o setor têxtil consome 1% da água, devolvendo-a, depois dos processos, altamente contaminada (PEDRO, 1995).

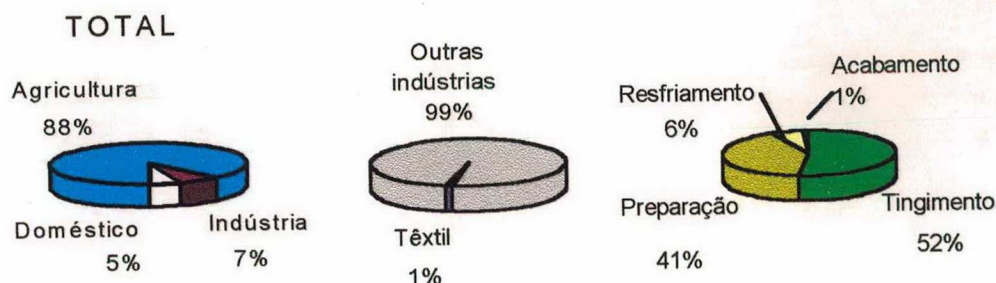


Figura 3.5: Usos da água na Terra

Fonte: PEDRO, 1995.

3.5.2.3 Corantes

O tingimento têxtil é uma arte antiga. Desde os tempos pré-históricos o homem já usava pinturas em suas vestes, em seu habitat e como maquiagem. Nas pirâmides do Egito foram encontrados tecidos tintos com corantes naturais procedentes da China e da Índia. Há referências ao uso de roupas coloridas em antigos textos.

Dos mais remotos tempos até meados do século XIX, a grande maioria dos corantes era de origem vegetal e seu uso implicava em graves problemas: ausência regular de suprimentos, falta de padronização e baixa afinidade. No século XVIII foram introduzidos os corantes minerais, geralmente de alta toxidez. Sem dúvida, antes do advento dos corantes sintéticos, já havia uma razoável gama de corantes vegetais e minerais (SALEM, 1995).

A grande revolução na química dos corantes ocorreu em 1856, com a descoberta casual do primeiro corante sintético.

Segundo PERES e ABRAHÃO (1999) e CORREIA et al. (1994), os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contém dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que liga o corante à fibra.

A fácil percepção visual da presença de corantes nos cursos de água, mesmo em pequenas concentrações, atrai a atenção do público e das autoridades ligadas à proteção ambiental. Pequenas concentrações de corantes nos rios não apresentam riscos ecológicos mas a coloração é freqüentemente inaceitável por razão estética ou psicológica (SALEM, 1995).

Há centenas de corantes registrados na literatura que são classificados por sua estrutura química ou em termos de suas ligações ao tipo de fibra. Aqui apenas referenciamos os mais encontrados.

a) Corantes ácidos

Também chamados aniônicos, primeiramente pela aplicação que é feita em meio contendo ácido mineral ou orgânico e por serem todos sais de sódio de ácidos orgânicos, sendo o ânion o componente colorido (KIMURA, 1998).

b) Corantes básicos

Dado que as fibras de lã ou de seda possuem tantos grupos catiônicos como aniônicos, é possível também efetuar o seu tingimento com corantes básicos (catiônicos, ao contrário dos ácidos, que são aniônicos).

c) Corantes diretos

Também chamados corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são de azo compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes (KIMURA, 1998).

d) Corantes mordentes

No grupo inclui muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga a fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido. Outros mordentes inorgânicos raramente usados são o alumínio, ferro e estanho. E o mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados em tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida (KIMURA, 1998).

e) Corantes reativos

São compostos coloridos que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio ou

nitrogênio ou enxofre de substratos, tais como, fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

f) Corantes dispersos

São denominados corantes não iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. É a classe de corante mais utilizada devido a sua área de aplicação (fibras sintéticas ou hidrofóbicas tais como poliéster, nylon, diacetato de celulose, triacetato de celulose e fibras acrílicas (KIMURA, 1998).

g) Corantes azóicos

São corantes insolúveis que são formados no interior da fibra por reação entre dois elementos (elemento copulador e base diazotável), normalmente aplicados separadamente, e como tal conduzem a bons níveis de solidez, no entanto, como fica sempre algum corante à superfície da fibra, a solidez à fricção nem sempre é aceitável (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

Segundo BISHOP (1996), a grande categoria de corantes sintéticos em uso são os Azóicos. Estes são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo (-N=N-) em associação com um ou mais sistemas aromáticos. Nenhum composto azo conhecido ocorre na natureza, o que dificulta a sua biodegradação.

3.5.2.4 Branqueadores ópticos

Os branqueadores ópticos são substâncias que podem ser consideradas como corantes que, em lugar de absorver radiações visíveis, absorvem radiações na zona do ultravioleta (comprimento de onda inferiores a 400nm) e emitem radiações na zona do visível. Quando presentes nas fibras, vão como que camuflar o tom amarelado, conduzindo a uma aparência mais branca, por aditividade de reflectâncias (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

3.5.2.5 Tensoativos

Segundo FAZZIOLI (1980), nos processos de tinturaria e acabamento a úmido são usados produtos com propriedades tensoativas que em partes são similares aos produtos usados nas lavagens domésticas. Esses produtos são prejudiciais, seja pela diminuição de tensão superficial provocando a formação de espumas permanentes na água, seja porque facilitam a penetração de água no subsolo, com conseqüente poluição das faldas aquíferas que também alteram a vida dos microrganismos da água, etc.

São utilizados na lavagem e mercerização dos tecidos; como dispersantes, para preparar “soluções” dos corantes insolúveis; como emulsionadores e igualizadores, que permitem a obtenção de tintas mais uniformes (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

3.5.2.6 Espessantes

O espessante destina-se a impedir a migração dos corantes para as partes não estampadas ou para as partes estampadas com outra cor.

As propriedades fundamentais de um espessante são a sua viscosidade, a qual é variável conforme a solicitação aplicada, bem como o filante, propriedade que os espessantes têm de formar um fio mais ou menos longo e de não gotejar (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

3.5.2.7 Produtos de acabamento

No acabamento têxtil são utilizados os mais diversos produtos, com o fim de conferir aos artigos as propriedades necessárias para o fim em vista tais como: peso, torque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, ignifugacidade, fungicida, anti-traça, anti-encolhimento, etc (ARAÚJO e CASTRO, 1984b).

3.5.3 Processo de produção têxtil

Segundo ARAÚJO e CASTRO (1984a), os produtos têxteis são derivados da manufatura de fibras naturais, como a lã e o algodão, e da manufatura de fibras sintéticas como o poliéster, nylon, rayon ou acetato. As fibras têxteis naturais podem ser classificadas em vegetais e animais, e as fibras sintéticas ou químicas como de polímeros naturais ou polímeros sintéticos.

- **Fibras naturais vegetais:** algodão, linho, rami, juta, sisal e outras.
- **Fibras naturais animais:** lã de ovelha, coelho, cabra, seda e outras.
- **Fibras químicas de polímeros naturais:** celulose regenerada, ésteres de celulose e látex (vegetal) e caseína (animal).
- **Fibras químicas de polímeros sintéticos:** poliéster, poliamida, e acrílicas.

Os processos envolvidos na operação das indústrias têxteis podem ser identificados como: processos secos e processos úmidos. Os processos chamados secos incluem a manufatura dos fios (fiação) e tecelagem, enquanto o processo úmido inclui várias categorias de acordo com o processo empregado e a matéria-prima utilizada, mas de modo geral estas seriam a de lavagem, tingimento, engomagem, desengomagem, cozimento, alvejamento, mercerização, estamparia, tinturaria, vaporização e acabamento.

As etapas que constam do processamento genérico de tecidos serão descritas como segue:

- **Matéria-prima:** A matéria-prima vem condicionada em fardos de algodão, rayon-viscose, poliéster ou de nylon (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

- **Preparação da fiação e fição:** A matéria-prima é processada nos abridores, batedores, cardas passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).
- **Tingimento dos fios:** De acordo com PERES e ABRAHÃO (1999), o tingimento é executado para conferir cor aos fios ou tecidos. Neste processo os fios são fervidos, em rolos ou bobinas, em soluções de soda cáustica ou detergente (cozimento), seguindo-se a lavagem em água corrente e posterior imersão em soluções contendo corantes. A identificação de tipos genéricos de efluentes de tingimento é complicada pela diversidade tanto química dos corantes quanto dos processos de tingimento.
- **Engomagem:** Na transformação dos fios para tecidos, substâncias tais como: amido, amido modificado, álcool polivinílico, acetato polivinílico e carboximetil celulose são aplicados no urdeme de maneira a aumentar sua resistência à tração e lubrificação na tecelagem. Os efluentes gerados nesta etapa constituem-se da água de lavagem dos reservatórios e cozinhadores de goma e pelas descargas das engomadeiras (PERES e ABRAHÃO, 1999).
- **Tecelagem:** Este é o processo pelo qual os fios são transformados em tecidos nos teares, como trata-se de um processo a seco, não há geração de efluentes líquidos (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).
- **Desengomagem:** A desengomagem remove as substâncias aplicadas aos fios por meio da solubilização, hidrólise ou oxidação da goma em forma solúvel. Os métodos de desengomagem variam com a goma

utilizada, daí a variação do efluente neste setor (PERES e ABRAHÃO, 1999).

- **Acabamento:** O acabamento pode ser dividido em três partes, sendo:
 - ⇒ Pré-lavagem - onde ocorre realmente a desengomagem.
 - ⇒ Cozimento - este pode ser realizado por meio de processo contínuo ou por cargas. O cozimento se dá através da ação de um meio alcalino e detergentes onde óleos orgânicos da matéria-prima são removidos, para que não haja interferência no processo de tingimento.
 - ⇒ Alveamento - esta etapa remove a coloração amarelada natural do algodão e outras fibras, assim aumentando a brancura. Esta operação é geralmente requerida se o tecido deve ser branco ou tingido com cores claras. É utilizado neste processo peróxido de hidrogênio ou cloritos (CORREIA et al., 1994).
- **Mercerização:** O tecido acabado é submetido a um banho alcalino sob tensão por meio de corantes, o que faz com que as fibras adquiram brilho.
- **Secagem:** É realizada através de secadeiras, constituídas por uma série de cilindros aquecidos com vapor. Não há ocorrência de despejos, já que a água condensada desses cilindros retorna para as caldeiras (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Após a mercerização, o tecido tem dois caminhos alternativos, ou segue para a tinturaria onde lhe é atribuída cor através de corantes e pigmentos, ou segue para a estamparia.

- **Tinturaria:** O tecido passa por uma solução de tinta, é fixado e lavado. O tingimento pode ser realizado por processos contínuos e descontínuos. No processo contínuo, o tecido após impregnação em um banho contendo tinta e produtos químicos, é prensado entre dois rolos e secado. A seguir, passa por um processo de vaporização. No processo descontínuo, o tecido é submetido a um movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, e simultaneamente passando por um tanque contendo tintas e produtos auxiliares. Os despejos do tingimento são variados, devido aos diferentes tipos de corantes e diferentes maneiras com que são aplicados, apresentam volume elevado, forte coloração e alguns podem apresentar toxicidade. A DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas unidades fabris. Em alguns casos, estes despejos apresentam uma demanda imediata de oxigênio significativa, dependendo dos agentes de redução usados em alguns banhos de tingimento (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).
- **Estamparia:** Este é um processo automático de cilindros perfurados semelhante a um "silk screen" de onde as imagens são transferidas para o tecido com a aplicação de corantes e pigmentos. Os efluentes gerados contêm corantes e pigmentos e em alguns casos soda cáustica e goma.
- **Acabamento:** Esta é a última etapa no processamento do tecido. Nesta etapa o tecido recebe tratamentos para satisfazer o consumidor. Consiste na aplicação de gomas e resinas, as quais são secadas ou fixadas sob temperatura controlada. Os efluentes são provenientes das lavagens do fular (cilindros), das máquinas e do piso, e contêm, uréia, formol, trifosfato, amido, estearato, óleo sulfuricinado, emulsões e resinas polivinílicas e sais de magnésio (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

A Figura 2.6 mostra o fluxograma do processo industrial para o algodão e tecidos.

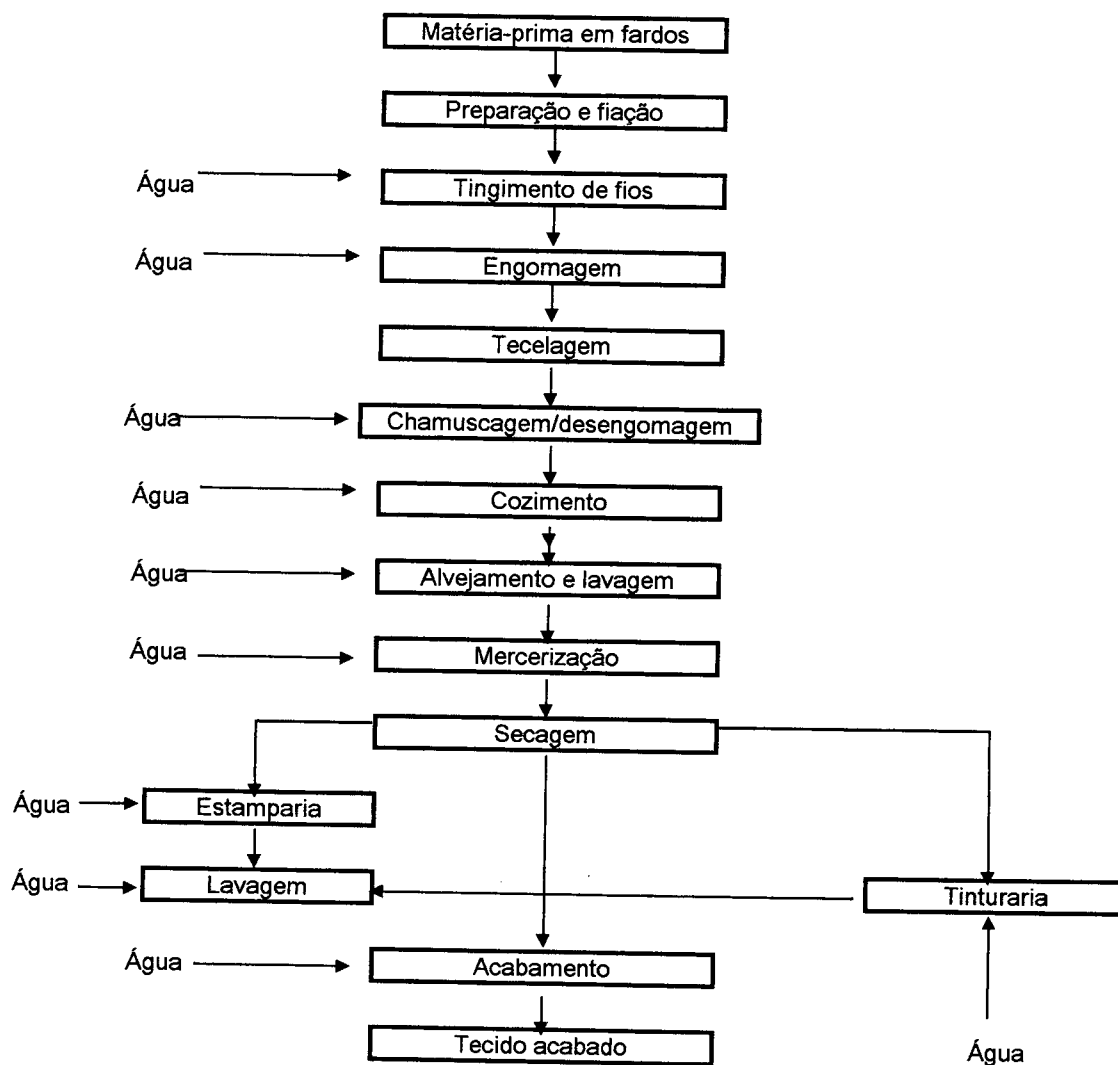


Figura 3.6: Despejos provenientes do processamento dos tecidos de algodão e sintéticos.

Fonte: BRAILE e CAVALCANTI (1979).

3.5.4 Tratamento dos efluentes da indústria têxtil

3.5.4.1 Considerações iniciais

De acordo com SILVA (1995), existe uma série dúvida a respeito de qual método de tratamento seria o ideal para a Indústria Têxtil, devido ao fato de cada efluente possuir suas particularidades que devem ser conhecidas antes de definir o tipo de tratamento.

Existem vários tipos de tratamento de efluentes e para cada situação devem ser avaliados quais devem ser aplicados, para obter-se a melhor relação custo X benefício além de atender a legislação vigente (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Os efluentes gerados são tratados por uma seqüência de processos físicos-químicos e biológicos. Tradicionalmente, coagulação/floculação tem sido favoritos como primeira etapa do tratamento seguido de um tratamento biológico (GRAU, 1991).

KAKABADSE (1979¹ apud SANTOS, 1998), concluiu que em muitas ocasiões somente tratamento físico-químico é possível, em outras o biológico. Onde ambos são possíveis, a diferença geral mais importante é que o processo biológico requer mais espaço, mais tempo de retenção, exigindo volume de reatores maiores, porém o custo de manutenção e operação é bem menor, sendo por isso preferido a qualquer outro tipo de tratamento.

¹ KAKABADSE, G. (1979). Chemistry of effluent treatment. Department of Chemistry, University of Manchester Institute of Science and Tecnology, Manchester, UK.

3.5.4.2 Principais etapas do processo de tratamento

a) **Tratamento primário**

Em tratamento de despejos, os métodos físico-químicos podem ser utilizados para remover material orgânico, material coloidal, cor, turbidez, odor, ácidos e álcalis. A neutralização de despejos é realizada nos tanques de equalização. É fundamental essa etapa ser bem realizada pois os tratamentos posteriores normalmente são influenciados pelo pH (SILVA, 1995). Várias são as etapas de processos utilizadas tradicionalmente no tratamento primário. Porém, outros processos mais avançados vem sendo estudados com o intuito de facilitar a remoção dos compostos nas etapas subseqüentes, tal como o processo de ozonização. A seguir são apresentados breves descrições dos processos de tratamento primário tradicionais.

- **Gradeamento** - Remove sólidos grosseiros e em suspensão, evitando o entupimento de tubulações e bombas e perda de eficiência nas etapas subseqüentes do processo de tratamento (PERES e ABRAHÃO, 1999).
- **Equalização** - Consiste geralmente de um tanque onde o efluente bruto, que normalmente possui grandes variações de suas características, fica estacionado por um curto período (tempo de detenção). Desta forma o tanque de equalização pode “fornecer” um efluente mais homogêneo, aumentando a eficiência dos tratamentos posteriores (PERES e ABRAHÃO, 1999).
- **Neutralização** - Os efluentes têxteis apresentam valores de pH entre 5 e 12, devido a natureza ácida dos corantes, e a natureza alcalina das etapas de lavagem. Os despejos ácidos são neutralizados por produtos como o cal, carbonato de sódio ou soda. A cal é mais barata, mas apresenta a dificuldade de manuseio e produz uma grande quantidade de lodo. Despejos alcalinos podem ser neutralizados usando-se ácido fortes. Algumas unidades não neutralizam seus efluentes alcalinos, porque já há um abaixamento do pH no

tanque de equalização, reforçado se ainda forem adicionados esgotos domésticos (CETESB, 1991¹ apud MELO FILHO, 1997).

- **Coagulação e Floculação** - Pode ser utilizado como um tratamento primário ou então como terciário. Produtos químicos são adicionados para a remoção de colóides, material suspenso orgânico ou inorgânico. Geralmente são utilizados produtos como o sulfato de alumínio, sais de ferro e cal. Corantes dispersos podem ser removidos através da coagulação, entretanto não é eficiente para outros tipos de corante (CETESB, 1991¹ apud MELO FILHO, 1997).
- **Sedimentação** - Consiste na remoção de sólidos por gravidade e pode estar acoplada à equalização, neutralização, coagulação e precipitação. Nessa operação já ocorre remoção de pequena parte da DBO (5-15%) e porção considerável de sólidos em suspensão (15 a 60%) (PERES e ABRAHÃO, 1999).
- **Flotação** - É um processo usado para separar a fase sólida da fase líquida, tendo os mesmos objetivos da decantação por gravidade. No entanto, a separação das duas fases é aumentada através da pressurização do efluente na unidade de flotação para permitir a liberação de bolhas que se agregam às partículas em suspensão. As partículas sólidos-ar emergem para a superfície da unidade de flotação, de onde são removidos através de raspadores de lodo (CETESB, 1991¹ apud MELO FILHO, 1997).

b) Tratamento secundário

Segundo SILVA (1995), os processos biológicos procuram imitar o metabolismo de estabilização dos seres vivos existentes nos rios e lagoas, que transformam a carga orgânica neles despejada em material celular. O que acontece com os rios é que o excesso de nutrientes causa tal desequilíbrio que todos os seres aeróbios tendem a morrer por falta de oxigênio. As estações de

¹ CETESB (1991). Nota técnica sobre tecnologia de corante. Indústria Têxtil. NT22.

tratamento biológicos procuram evitar que esses despejos causem tal desequilíbrio, removendo a carga de nutrientes na estação.

Os processos biológicos são caracterizados de acordo com a maneira que se efetua o contato da matéria orgânica com a microfauna e da presença ou não do oxigênio molecular.

Vários são os problemas encontrados na aplicação de processos biológicos para o tratamento de efluentes. Entre eles podemos citar os seguintes (METCALF & EDDY, 1985):

- Instabilidade do sistema (causada principalmente pela variação de concentração e composição do efluente dos diversos processos industriais);
- Excessiva produção de biomassa (lodo), a degradação por via biológica pressupõe a formação de novas células de microrganismos e por conseqüência tem-se a necessidade de tratá-los, o que na realidade gera um outro tipo de poluição;
- Grandes volumes de reatores biológicos (para grandes vazões de efluentes, dada a baixa atividade dos microrganismos envolvidos tem-se a necessidade de elevado tempo de retenção, acarretando grandes volumes de reatores, preços elevados de construção e ou manutenção.

Dentre os tratamentos biológicos tradicionalmente empregados no tratamento de efluentes têxteis, segundo o CETESB (1991 apud MELO FILHO, 1997), estão:

- **Lodos ativados** - É o processo biológico mais utilizado no tratamento de efluentes têxteis. O sistema de lodos ativados pode ser definido como um sistema no qual uma massa biológica, que cresce e floclula é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica do despejo, na presença de oxigênio dissolvido fornecido por borbulhamento ou oxigênio puro através de aeradores mecânicos ou difusores. O sistema possui uma unidade de aeração seguida por uma unidade de separação sólido/líquido, de onde o lodo é separado, sendo uma porção descartada e outra retorna ao

tanque de aeração, que constitui um inóculo permanente e aclimatado. O processo de lodos ativados apresenta três variações operacionais: aeração prolongada, convencional e rápida. A variante de aeração prolongada produz efluente altamente nitrificado, e opera com baixos fatores de carga, requerendo um tanque de aeração com volume relativamente grande, o que constitui um fator limitante do seu emprego em sistemas de tratamento de despejos de indústrias de médio e grande porte. As principais desvantagens do processo são o seu custo relativamente alto, particularmente para o fornecimento de oxigênio dissolvido, geração de grande quantidade de lodo e uma baixa eficiência na remoção de cor. A eficiência de remoção de DBO neste processo pode atingir valores entre 90 a 98%.

- **Filtros biológicos** - Nos filtros biológicos, a população microbiana fica aderida a um meio suporte, que pode ser formado por pedras ou materiais sintéticos. O despejo é percolado sobre o leito filtrante e a matéria orgânica é oxidada pelos microrganismos aderidos ao meio filtrante. O oxigênio necessário é obtido através do ar existente nos interstícios da estrutura. Os filtros biológicos, por serem muito sensíveis à variações dos despejos, não permitem flexibilidade de operação. O filtro biológico de único estágio não é aconselhável para despejos de processamento de algodão, por atingir menor eficiência que o processo de lodos ativados, atingindo uma remoção de DBO entre 50 e 75%, por outro lado, consegue-se bons resultados com filtros biológicos de dois estágios, mas o processo é mais oneroso que o de lodos ativados.
- **Lagoas de estabilização** - As lagoas de estabilização podem ser classificadas em lagoas de oxidação (aeróbias), facultativas, anaeróbias, de maturação ou polimento e as mecanicamente aeradas. As lagoas de oxidação têm pequena profundidade, entre 3,0 a 4,5 metros, elevados tempos de detenção, na ordem de meses, e ocupam grandes áreas. As taxas de aplicação variam de 60 a 220 KgDBO/há.dia e a remoção de matéria orgânica é da ordem de 80 a 95%. Já as lagoas facultativas são projetadas

para taxas de aplicação de 17 a 90 KgDBO/há.dia e profundidades entre 0,90 a 2,5 metros. A remoção de matéria orgânica é da ordem de 70 a 95%. As **lagoas mecanicamente aeradas** têm sido usadas com sucesso no tratamento de despejos da indústria têxtil, requerendo apenas 3 a 5% da área necessária para uma lagoa de oxidação. As profundidades variam entre 2,5 a 5,0 metros e os tempos de detenção entre 2 e 10 dias. O oxigênio necessário ao processo biológico é introduzido mecanicamente e, para se garantir um efluente de boa qualidade, é comum utilizar um tanque de sedimentação após a lagoa. A remoção da DBO e de sólidos em suspensão, depende basicamente do tempo de detenção, da temperatura e do grau de mistura, podendo variar entre 50 e 90%.

- **Combinações de processos** - Para efluentes têxteis, pode-se usar também, combinações de processos, tais como: lodos ativados de dois estágios, filtro biológico de alta taxa seguido de lodos ativados de biodisco. Consegue-se remoção de DBO acima de 90%, mas a um custo bem mais elevado.

c) Tratamento terciário

O tratamento terciário deverá ser realizado se houver necessidade, por exemplo, de remoção de cor, que não é removida no tratamento biológico, e retirada de nutrientes. Os processos mais utilizados são a ozonização, a coagulação-floculação, a adsorção com carvão ativado ou com resinas sintéticas e as lagoas de polimento.

3.5.4.3 Digestão anaeróbia aplicada ao tratamento de efluentes têxteis

Segundo SILVA (1995), nos processos anaeróbios de tratamento de despejos a decomposição da matéria orgânica e inorgânica é conseguida na ausência de oxigênio molecular.

O tratamento de efluentes têxteis é comumente realizado utilizando sistema biológico (principalmente aeróbio) e físico-químico. Contudo, um bioreator anaeróbio pode ser usado no mínimo para tratar parcialmente estes efluentes e fornecer um número de vantagens. A mais atrativa característica para o tratamento dos efluentes têxteis é a descolorização de muito corantes. A segunda maior vantagem do processo anaeróbio é a sua habilidade de tratar resíduos com alta carga orgânica, tais como efluentes das operações de desengomagem e lavagem, atualmente empregados na manufatura de tecidos (DELÉE et al., 1998).

TERRAS et al. (1999), propuseram reutilizar a água no processo têxtil devido a falta de água na Bélgica, conservar energia e não poluir o ambiente. Neste trabalho foi utilizado uma etapa anaeróbia, uma aeróbia e uma de ozonização. A digestão anaeróbia foi usada para remover os corantes por sorção na biomassa anaeróbia para melhorar a biodegradabilidade dos orgânicos não-sorvidos na subsequente etapa aeróbia, reduzir os sólidos suspensos orgânicos conduzidos a etapa aeróbia e proteger o lodo ativado da sobrecarga de orgânicos e/ou tóxicos.

Estes autores dizem que a etapa de pré-tratamento anaeróbio em combinação com o lodo ativado foi operado com sucesso minimizando a produção de biomassa no processo global, atingindo o objetivo de emissão zero. Além da redução significativa da cor e DQO do efluente final.

ATHANASOPOULOS (1991), propõe o pré-tratamento anaeróbio para baixar o custo do tratamento em relação a energia requerida e disposição do lodo residual. Utilizou para isto um reator UASB para tratar o efluente da fabricação de algodão. A produção diária de biogás caiu com o aumento da carga de DQO. O conteúdo de metano no gás variou de 70% a 80%. Quando a carga de DQO diário aumentou para 0,68 kg/m³ a produção de biogás diminuiu gradualmente e cessou depois de poucos dias. O pH no reator variou de 7,0 a 7,5. Fora desta faixa de pH, a produção de biogás diminuiu gradualmente e

parou. Os resultados mostram que a taxa de biodegradação para este efluente é baixa e a acidificação parece ser a etapa limitante.

Alguns reatores anaeróbios utilizando efluentes têxteis, em escala laboratorial, tem tido êxito mas não há registros da operação deste tipo de reator operando em escala industrial (SILVA, 1995).

Para ZISSI and LYBERATOS (1996), a oxidação biológica dos corantes azóicos é importante para o tratamento dos efluentes têxteis. Estes corantes são compostos orgânicos sintéticos que exibem uma estrutura variável. A grande maioria destes corantes são liberados no ambiente sem tratamento.

De acordo com BALCIUNAS (1990), a maioria dos corantes, particularmente os azóicos (que representam mais de 60% do total da classe), são descoloridos irreversivelmente sob condições anaeróbias e que certas aminas que se formariam pela decomposição anaeróbia destes corantes são biodegradados aerobicamente.

SALEM (1995) também observou que os corantes do tipo azóicos são degradados apenas sob condições anaeróbias.

BISHOP (1996), MALPEI et al. (1998) e DELÉE et al. (1998) também relataram que sob condições anaeróbias muitos tipos de bactérias podem reduzir os corantes, abrindo as ligações azo e formando aminas aromáticas tais como benzidina, acetilbenzidina, naftalamina e aminobifenil. Os corantes azóicos não apresentam efeitos tóxicos ou cancerígenos, mas as aminas aromáticas produzidas pela quebra das ligações sim. Então uma saída encontrada seria submeter as aminas resultantes da anaerobiose a um tratamento aeróbio subsequente para completar a mineralização dos corantes azóicos.

Para MALPEI et al. (1998), pode haver um mal funcionamento do processo anaeróbio ocasionado pela inibição da etapa metanogênica, devido aos produtos químicos presentes no efluente, tais como: surfactantes, agentes quelantes, etc. Salieta ainda que a principal vantagem deste processo é a sua capacidade de remoção de cor e DQO.

DELÉE et al. (1998), também relatam a descolorização de outros corantes além dos azóicos, apesar de menos extensos, e com caminhos de degradação ainda não documentados. Poucos dados, contudo, tem sido reportado quanto ao efeito inibitório dos corantes estudados na metanogênese. Não somente o corante pode prejudicar a eficiência da remoção de cor mas outros compostos, tais como metais pesados, sulfitos e sais, são potencialmente inibitórios. As aminas produzidas pela redução das ligações azo são muito menos tóxicas a metanogênicas que seus compostos de origem.

MALPEI et al. (1998), encontraram diferentes efeitos tóxicos em relação as metanogênicas dependendo do corante. Com um corante azo (Scarlet Resolin 3GL) ocorreu 60% de inibição de metano a 250 mg/L mas completa inibição ocorreu na concentração de 750 mg/L. Devido a este fator os autores sugerem que provavelmente algum fenômeno de adsorção esteja envolvido na remoção deste corante.

No mesmo trabalho foram encontrados diferentes efeitos tóxicos para a atividade metanogênica dependendo do corante. Já o corante Red Astrazon 6B inibiu completamente a atividade metanogênica a todas as concentrações testadas. Os corantes com baixa atividade tóxica às metanogênicas foram o Yellow Procion P3R3 (a 1500 mg/L) e Turquoise Cibacron (a 2400 mg/L), inibindo a atividade metanogênica em 36,3% e 18,3% em termos de metano produzido respectivamente. Em concentrações entre 300 e 1200mg/L o corante Marine P inibiu a produção de metano em torno de 94%, suprimindo completamente sua atividade quando utilizou-se concentrações acima de 2400 mg/L. O desaparecimento da cor foi observado somente com corantes azóicos. Os autores explicam este comportamento diferenciado assumindo que cada corante tem a capacidade de inibir caminhos metabólitos específicos.

Em outro trabalho, MALPEI et al. (1998b), sugere que a inibição do processo anaeróbio foi evidenciado durante a partida do reator e que depois de

aproximadamente 70 dias de aclimação, o reator operou regularmente, com performance satisfatória.

3.5.5 Transformações abióticas no tratamento de efluentes

Segundo SALEM (1995), a resistência à biodegradação aeróbia, contudo, tem a vantagem de que a molécula de corante, com suas pronunciadas propriedades de adsorção, permanece intacta durante o processo de tratamento biológico, conservando assim a sua capacidade de ser eliminada por adsorção.

Devido à sua alta afinidade para com os substratos, muitos corantes são adsorvidos pelas lamas bioativadas durante o tratamento do esgoto, sendo assim eliminados do efluente final tratado. O grau de adsorção varia conforme a estrutura dos corantes, às condições de tratamento (processo biológico, tempo de exposição) e outros valores do efluente, como pH e temperatura.

MALPEI et al. (1998), verificaram que em uma planta de tratamento com lodos ativados, pequena ou nenhuma biodegradação de corantes ocorre e que a adsorção parece ser o principal mecanismo de remoção.

Para PERES e ABRAHÃO (1999), a remoção da cor é variável, conforme o tipo de corante empregado, e se faz principalmente por adsorção dos corantes ao lodo.

Para BALCIUNAS (1990), muitos corantes, pela sua construção, são absorvidos por lamas das estações de tratamento de efluentes e aí, via anaeróbia, são decompostos.

No processo de adsorção pode ser utilizado carvão ativado. A principal desvantagem deste processo é sua forma lenta de adsorção. Algumas vezes é necessário pré-tratar antes da adsorção já que concentrações de sólidos suspensos maiores que 50 mg/L podem se acumular nos leitos de carvão e reduzir a eficiência da descoloração. A adsorção sobre o carvão

ativado granular é aplicável em processos descontínuos e com baixas concentrações de cor (BRAILE, 1993).

De acordo com PAGGA and TAEGER (1994), o principal mecanismo de eliminação abiótica para os corantes em plantas de tratamento é adsorção pelo lodo, contudo outros efeitos como sedimentação, precipitação ou floculação pode também tomar lugar.

Para ZISSI and LYBERATOS (1996), no tratamento de efluentes têxteis, uma quantia considerável de corantes e seus metabólitos são sorvidos ou segurados em bioflocos no lodo final.

Segundo DELÉE et al. (1998), a remoção de 70-90% de gordura e 60-86% DQO de um efluente de alvejamento de lã por biofloculação anaeróbia por gravidade tem também sido demonstrado. O desenvolvimento de bactérias anaeróbias desestabiliza a emulsão água-gordura, assim permitindo uma fase de separação mais fácil. A produção de metano e consumo de ácidos gordurosos voláteis são desprezíveis abaixo destas condições, indicando que o principal mecanismo de remoção de gordura foi biofloculação, ao invés de degradação anaeróbia.

A indústria de corantes é exigida a produzir muitos produtos para os quais deve haver uma alta estabilidade química, por exemplo, resistência à oxidação pela LUZ (ultravioleta, infravermelho, etc) e pelo oxigênio do AR (BALCIUNAS, 1990).

Mesmo assim é possível que estes corantes altamente estáveis possam ser decompostos pela luz e ao ar.

Apesar das informações a este respeito serem muito escassas estes são fatores que devem ser considerados.

Com o exposto, verifica-se que poucos estudos foram realizados no sentido de verificar a aplicabilidade e os benefícios do processo de digestão anaeróbia no tratamento de efluentes de indústrias têxteis compostos basicamente por corantes, o que é o objetivo principal deste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Sistema

Com a finalidade de avaliar a degradação da matéria orgânica do efluente da indústria têxtil sob condições anaeróbias, propõe-se a realização do estudo através de um sistema contínuo, reator híbrido, este reator tem a vantagem de ser de fácil manipulação e alta eficiência.

O reator foi projetado segundo SOARES (1998) e montado no LDPT do Departamento de Engenharia Química da UFSC. Este reator foi construído em vidro transparente com diâmetro interno de 7,3cm e altura de 35cm. O volume útil é de aproximadamente 1 litro, sendo 30% deste volume preenchido por esponja de poliuretano.

Para a alimentação do reator foi utilizada uma bomba peristáltica Masterflex® - Computeriset - Drive / Modelo 5946-55. O reator possui três pontos de amostragem, com alturas diferentes no corpo do reator e uma na parte inferior. É na parte inferior que entra o efluente no reator percorrendo-o ascendentemente.

A parte superior do reator era fechada por flanges, com saídas para o efluente e para o biogás produzido. O reator foi envolvido por uma serpentina de mangueira plástica, para manter a temperatura controlada na faixa de 32 a 37°C, através do bombeamento de água aquecida por um banho termostaticado.

Um desenho esquemático do sistema está demonstrado na Figura 4.1 a seguir.

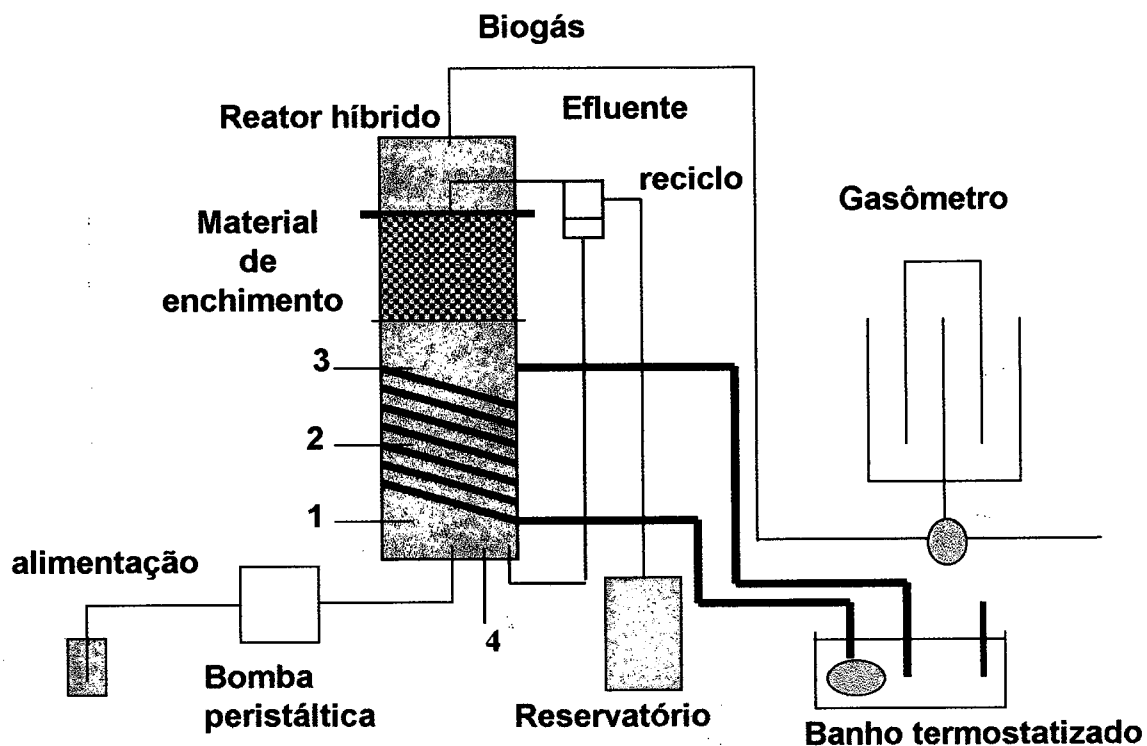


Figura 4.1: Desenho esquemático do sistema utilizado, onde os pontos 1, 2, 3 e 4 são os pontos para retirada de amostras.

Fonte: SOARES (1998).

4.1.2 Substrato: amostragem e preservação

Utilizou-se como substrato o efluente bruto da Malharia MANZ Ltda., Joinville/SC, proveniente antes deste ser conduzido à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

A Tabela 4.1 mostra as características dos despejos da Malharia MANZ Ltda., através de uma caracterização realizada no dia 11 de julho de 1997 de acordo com o laboratório HIDROAR.

Tabela 4.1: Resultado das análises da Malharia MANZ Ltda.

Parâmetros Analisados	Unidades	Amostra
pH	--	9,6
Temperatura	°C	28,0
Aspecto "in natura"	--	Turva/Azulada
Cor aparente	mgPt/l	1150,0
Turbidez	NTU	79,7
Cloretos	mg/l (Cl ⁻)	355,0
Alcalinidade Total	mg/l (CaCO ₃)	240,0
Alcalinidade Hidróxida	mg/l (CaCO ₃)	16,0
DQO	mg/l - O ₂	693,6
DBO ₅	mg/l - O ₂	194,0
Oxigênio Dissolvido	mg/l (O ₂)	0,0
Óleos e Graxas	mg/l	117,0
Detergentes	mg/l (LAS)	3,46
Fósforo Total	mg/l (P-PO ₄)	0,31
Nitrogênio Total	mg/l	22,43
Nitrogênio Amoniacal	mg/l (N-NH ₃)	17,51
Nitrito	mg/l (N-NO ₂)	2,10
Nitrato	mg/l (N-NO ₃)	0,05
Sólidos Totais	mg/l	986,0
Sólidos Totais Fixos	mg/l	602,0
Sólidos Totais Voláteis	mg/l	384,0
Sólidos Suspensos	mg/l	434,0
Sólidos Dissolvidos	mg/l	552,0
Sólidos Sedimentáveis	mg/l	<0,1
Fenóis	mg/l	0,13
Sulfetos	mg/l (S ²⁻)	0,04
Ferro Total	mg/l (Fe)	ND
Cromo Total	mg/l (Cr)	ND
Cobre	mg/l (Cu)	0,01

ND = não detectado / Amostra = Entrada da ET_E da Malharia MANZ Ltda.

Fonte: Laudo Técnico do Laboratório HIDROAR.

Foi efetuada uma única amostragem, de aproximadamente 100 litros, objetivando-se trabalhar com o mesmo tipo de efluente para todos os ensaios programados no desenvolvimento do estudo, evitando assim problemas com variabilidade do mesmo.

A amostra foi coletada no dia 20 de maio de 1999 em um único ponto, imediatamente antes da entrada da ETE, num intervalo de tempo relativamente curto podendo ser considerada como uma amostragem instantânea. Para armazenar a amostra, utilizou-se um recipiente plástico de 100 litros limpo, porém não esterilizado. O mesmo foi transportado de Joinville para Florianópolis sem nenhum tipo de preservação química ou térmica, ficando aproximadamente 4 horas exposto à temperatura ambiente.

O efluente foi redistribuído em recipientes menores (0,5 a 2 litros) e estes armazenados em freezer a cerca de 0°C, como forma de conservação das características do mesmo.

Uma alíquota foi separada e caracterizada de acordo com as seguintes análises:

- Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV),
- Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV),
- pH,
- Alcalinidade Total,
- Nitrogênio Total e Amoniacal,
- Fósforo Total,
- Demanda química de oxigênio (DQO),
- Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV),
- Temperatura,
- Cor

Os métodos anteriormente referidos estão descritos no item 4.2 deste capítulo.

Como informação adicional a Tabela 4.2 apresenta os vários corantes utilizados pela Malharia MANZ Ltda., no dia em que foi coletada a amostra (20/05/99).

Tabela 4.2: Corantes utilizados pela Malharia MANZ Ltda. no dia 20/05/99.

1- Amarelo Ouro Drimaren	24- Preto Lanasin SDL	47- Laranja Printofix PS8
2- Amarelo Procion HEXL	25- Preto Nylomine C-2RB	48- Vermelho Siderprint
3- Azul Br. Remazol RN	26- Vermelho Nylosan BLG	49- Azul Marinho Siderprint
4- Azul Drimaren X BLM	27- Amarelo Foron RD	50- Preto Printofix DR-SB
5- Marinho Procion HEXL	28- Azul Escuro Foron RD	51- Azul Siderprint LB1
6- Azul Marinho Drimaren	29- Azul Foron EBL 150%	52- Preto Diresul RDT
7- Preto Remazol S 133%	30- Azul Foron Serl B.	53- Preto Diresol RDT VSL
8- Preto Intenso Remazol	31- Azul Marinho Dispersol	54- Amarelo Unionfix BF3R
9- Vermelho Procion	32- Marinho Dispersol XF	55- Laranja Brilhante
10- Vermelho Drimaren	33- Marinho Palanil 3GR-C	56- Crinson Procion HEXL
11- Crinson Procion HEXL	34- Preto Dianix RXN FS-	57- Vermelho Unionfix BF3
12- Vermelho Remazol R8	35- Preto Dispersol CVS	58- Preto Cuprofix TN 1200
13- Amarelo Brilhante	36- Preto Foron RDBRX	59- Preto Diazol Intenso JR
14- Preto Cuprofix TN 1200	37- Preto Palanil 2BN-CF	60- Azul Br. Nylosan N-FL
15- Preto Diazol JRAUC	38- Vermelho Foron E2BL	61- Preto Lanasin SDL
16- Amarelo Nylosan ERM	39- Vermelho Foron 5-RGL	62- Vermelho Nylosan F8
17- Laranja Nylosan NRL	40- Escarlata Foron E2	63- Amarelo Dispersol CVS
18- Vermelho Neutracyl	41- Rubi Foron ROGFL	64- Azul Terasil 3RL-02
19- Rubi Nylosan N-5BL	42- Vermelho Dispersol	65- Vermelho Foron S-RG
20- Azul Nylosan N5GL	43- Castanho Amarelo	66- Puft Satecel TSA
21- Azul 3R Nylosan N-H	44- Castanho Dispersol	67- Azul Marinho Helizarin
22- Azul Nylosan EB GL	45- Branco Siderprint TX	68- Amarelo Printofix G-S8
23- Azul M. Nylosan NRBL	46- Amarelo Siderprint L8-	69- Preto Diresul ROT

Fonte: Malharia MANZ Ltda.

4.1.3 Alimentação do reator

O meio de cultivo utilizado para alimentação do reator foi constituído do próprio efluente proveniente da Malharia MANZ adicionado de uma solução de nutrientes como fonte suplementar de nitrogênio e fósforo.

Como fonte de nitrogênio foi utilizada uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) numa concentração de 60 mgN/L. Como fonte de fósforo foi utilizado fosfato dibásico de potássio (KH_2PO_4) numa concentração de 8 mgP/L.

A alimentação do reator foi contínua durante 90 dias. Todos os dias, retirava-se uma alíquota de efluente do freezer referente ao volume a ser alimentado em 24 horas, descongelava-se e adicionava-se os nutrientes. A alimentação permanecia à temperatura ambiente durante todo o período de alimentação.

4.1.4 Inóculo

O inóculo utilizado para a realização dos ensaios foi fornecido por uma Avícola de São Carlos/SP; que utiliza um reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) para tratar seus efluentes. Este inóculo encontrava-se visivelmente pouco granulado. Caracterizou-se o inóculo em função dos sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV) e de teste de atividade metanogênica específica (AME), descritos no item 4.2 deste capítulo.

4.1.5 Partida do Reator

O programa de partida e estabilização (posta em marcha) do reator, através de aumento da vazão de alimentação fornecida ao mesmo, está descrito na Tabela 4.3.

A carga orgânica do reator foi modificada rotineiramente, conforme indicado nesta Tabela 4.3. A concentração inicial do lodo (expressa em SSV/L) foi determinada segundo os resultados para avaliação do inóculo, definida pela Atividade Metanogênica Específica e análise de SSV. A carga orgânica específica (q_{esp}) no início de operação foi determinada a partir da concentração de sólidos inoculado encontrando-se em torno de 0,10 DQO/gSSVdia.

O reator foi operado em regime contínuo, alimentando o conteúdo diário durante 12 hs a 15 hs, em função de limitação de vazão da bomba peristáltica utilizada. Durante todo o experimento, praticou-se o reciclo do efluente na proporção de 1:1 (v/v), durante as 24 hs do dia. Conseqüentemente, durante o período do dia que não havia alimentação o reator continuava a receber o reciclo do efluente.

Tabela 4.3: Programação da partida e operação do Reator Híbrido

Vazão (mL/dia)	TRH (dias)	DQO (g/L)	Carga (g/L.r.dia)	Tempo de operação (dias)
500	2	0,740	0,370	10
750	1,5	0,740	0,555	7
1000	1,0	0,740	0,740	73

4.2 Métodos

4.2.1 Métodos Analíticos

4.2.1.1 Medida de pH:

O pH foi medido potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata.

O potenciômetro (Quimis 400.A de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1995).

4.2.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO):

A determinação da DQO foi efetuada através do Método Colorimétrico de Refluxo Fechado (Standard Methods, 1995).

4.2.1.3 Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV)

Os sólidos totais (ST) e voláteis (SV) foram determinados por secagem da amostra a 105°C e posterior calcinação a 550°C, respectivamente (Standard Methods, 1995).

4.2.1.4 Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram determinados por secagem da amostra, previamente centrifugada e filtrada em membrana de 0,45 microns (Milipore), a 105°C e posterior calcinação a 550°C (Standard Methods, 1995).

4.2.1.5 Alcalinidade Total

A alcalinidade medida nos efluentes foi a total, sem uma separação dos sólidos em suspensão, titulando-se a amostra com ácido sulfúrico 0,02N até pH 3,7 (Standard Methods, 1995).

4.2.1.6 Nitrogênio Total

Este teste foi realizado no LIMA (Laboratório Integrado de Meio Ambiente) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, seguindo metodologia adaptada pelo mesmo do Standard Methods (1995) que consiste basicamente de:

A) Reagentes

A.1) Reagente de Digestão: para cada tubo de amostra adicionou-se:

- 7 g de sulfato de potássio (K_2SO_4)
- 350 mg de óxido de mercúrio (HgO)
- 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

A.2) Ácido Bórico Indicador: dissolver 200 g de H_3BO_3 em água destilada, adicionar 10 mL de indicador misto e completar o volume a 1 L.

A.3) Solução de Indicador Misto: dissolver 200 g de vermelho de metila em 100 mL de Álcool Etílico 95% ou Isopropílico 95%. Dissolver 100 mg de Azul de Metileno em 50 mL de Álcool Etílico ou Isopropílico 95%. Combinar as soluções e prepare mensalmente.

A.4) Solução de hidróxido de Sódio 33-40%.

A.5) Solução padrão de Ácido Sulfúrico 0,02 N: adicionar 2,8 mL de H_2SO_4 conc. Em água destilada e completar a 1 L (solução 0,1N). Pegar 200 mL desta solução e completar a 1 L (solução 0,02N padronizar). 1 mL = 280 μg N.

A.6) Método do Fenato:

A.6.1) Reagente Fenato: dissolver 2,5 g de NaOH e 10 g de Fenol, e 100 mL de água. Preparar semanalmente.

A.6.2) NaOH - 1 N.

A.6.3) H_2SO_4 - 0,04 N.

A.6.4) Reagente Hipoclorito Ácido: adicionar 10 mL de NaOCl 5-6% em 40mL de água destilada.

A.6.5) Solução de $MnSO_4$ 0,003 M: dissolver 50 mg de $MnSO_4 \cdot H_2O$ em 100 mL de água destilada.

A.7) Solução estoque de Amônia: dissolver 381,9 mg de NH_4Cl anidro seco a 100°C e dilua a 1 L. 1 mL = 100 μg N.

B) Digestão:

B.1) Em cada tubo de digestão adicionar 50 mL de amostra e o reagente de digestão.

B.2) Agitar a mistura e aquecer 30 minutos a 250°C, 30 minutos a 320°C, 30 minutos a 420°C e 30 minutos a 450°C ou até a mistura se apresentar límpida.

C) Destilação:

C.1) Deixar o frasco esfriar fora do bloco com o sistema de exaustão (scruber) ligado por alguns minutos até o tubo de amostra atingir 100°C.

C.2) Colocar o tubo de digestão na unidade de destilação e programe a adição de 70 mL de NaOH 33-40% e 50 mL de água destilada recolhendo o destilado em 25mL de indicador ácido bórico.

C.3) Destilar recolhendo 100 mL de destilado.

C.4) Para concentrações baixas utilizar o método do fenato procedendo da seguinte maneira:

C.4.1) Recolher o destilado em 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,04 N.

C.4.2) Diluir em 500 mL de água destilada.

C.4.3) Neutralizar o pH do destilado com hidróxido de sódio (NaOH) 1 N.

C.4.4) Colocar 10 mL da amostra destilada em um becker de 50 mL e adicionar uma gota (0,05 mL) de solução de sulfato de manganês ($MnSO_4$).

C.4.5) Colocar em agitador magnético e adicione 0,5 mL de reagente de hipoclorito ácido.

C.4.6) Imediatamente adicionar 0,6 mL de fenato.

C.4.7) Correr um branco nas mesmas condições da amostra

C.4.8) A cor azul se completa em 10 minutos

C.4.9) Ler a 630nm.

D) Titulação

Titular o destilado com ácido sulfúrico 0,02 N do verde passando pelo azul até o lavanda pálido.

E) Cálculos

$$mgNH_3 - N / L = \frac{(a - b) * 280}{mLdaamostra}$$

onde:

a = mL de H₂SO₄ gastos com a amostra

b = mL de H₂SO₄ gastos com o branco

4.2.1.7 Nitrogênio Amoniacal

Este teste foi realizado no LIMA, seguindo metodologia adaptada pelo mesmo do Standard Methods (1995), que consiste basicamente de:

A) Procedimentos

A.1) Adicionar 200 mL de água destilada em um copo de bécker e junte 20 mL de tampão borato no tubo de digestão e proceder uma destilação para eliminar contaminações do sistema.

A.2) Coletar 250 mL de amostra em copo de bécker e adicionar 25mL de tampão borato. Em seguida ajustar o pH para 9,5 com NaOH 6 N.

A.3) Coletar 100 mL da solução do **item A.2**, transferir para o tubo de digestão e inicie a destilação coletando o destilado em frasco erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de ácido bórico.

A.4) Titular o destilado com H₂SO₄ 0,02 N. A cor mudará do verde passando pelo azul e finalizando o lavanda pálido.

B) Cálculos

$$mgNH_3 - N / L = \frac{(a - b) * 280}{mLdaamostra}$$

onde:

a = mL de H₂SO₄ gastos com a amostra

b = mL de H₂SO₄ gastos com o branco

4.2.1.8 Fósforo Total

Este teste foi realizado pelo LIMA, utilizando o DIONEX - 120.

O DIONEX - 120 é um aparelho de cromatografia líquida por troca iônica. Ele permite analisar alguns íons por medida da condutividade.

- Preparação das amostras

As amostras foram filtradas em membrana de 0,45 microns (Milipore).

- Procedimento

Após a preparação das amostras, estas são injetadas no Cromatógrafo DIONEX - 120, segundo curva de calibração realizada pelo LIMA (Laboratório Integrado do Meio Ambiente).

4.2.1.9 Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

Este teste também foi realizado no LIMA utilizando o HP 6890 Series - GC System, um equipamento de Cromatografia Gasosa.

- Preparação das amostras:

Foram retiradas amostras do efluente bruto e após passar pelo reator e filtradas em membrana de 0,45 microns (Milipore);

Colocou-se em tubos de cultura de 10 mL com tampa de rosca:

- 5mL da amostra filtrada;
- 1mL de ácido sulfúrico 2%;
- 2ml de éter purificado;
- 1 colher de NaCl;
- 150µL padrão interno.

Os tubos foram agitados uma a um, em um equipamento chamado Vortex (Phoenix AP56) por 1 minuto e após colocados numa centrífuga por 8 minutos (Presvac DSC-16RV).

- Procedimento:

Após a preparação das amostras, estas foram injetadas no Cromatógrafo Gasoso HP segundo curva de calibração.

- Expressão dos resultados:

Os resultados obtidos foram a relação do pico da substância correspondente ao pico do padrão interno. Este valor da relação foi colocado num gráfico da curva padrão obtida (mg/L X relação das áreas).

4.2.1.10 Análise de Cor

Esta análise tem por objetivo verificar a mudança de cor do efluente após passar pelo reator anaeróbio.

Foi realizado conforme Standard Methods (1995).

- Preparação das amostras

Para não haver interferência de material particulado as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 microns (Milipore).

- Procedimento

Mediu-se a absorbância da luz em diversos comprimento de onda varrendo todo o espectro na faixa do visível, utilizando-se um espectrofotômetro (modelo 724). Encontrou-se então um comprimento de onda característico para

a amostra (549 nm), que passou a ser utilizado para verificação da variação de cor do efluente.

- Interpretação dos Resultados

A absorvância da amostra lida no comprimento de onda característico e o resultado obtido era expresso em abs.

4.2.2 Ensaio Específicos

4.2.2.1 Teste de Atividade Metanogênica (AME)

O objetivo do teste é avaliar a atividade metanogênica específica (AME) do lodo, em termos da quantidade de metano produzido por dia em termos de gramas de DQO consumida, por grama de SV ($\text{gDQO-CH}_4 / \text{gSV.dia}$).

Para a realização deste teste colocou-se uma quantidade conhecida de lodo (SV) em um frasco tipo Kolbe (de vidro com capacidade para 250 ml). A proporção de células em relação ao substrato empregada foi de 5,0 g de SV/L para 5 g de DQO/L em ácidos orgânicos, ou seja, uma relação DQO:SV de 1:1. O meio de cultura basal dos testes foi preparado conforme na Tabela 4.4. Uma mistura de ácidos acético, propiônico e butírico foi utilizada como fonte de carbono, na proporção de 1:1:1 (p:p:p) conforme apresentado na Tabela 4.5. A fim de facilitar a condução dos ensaios foi preparada uma solução estoque da mistura de ácidos com 122,14 gDQO/l, e alíquotas de 6,2 ml em 150 ml foram usadas para obter-se a concentração final de DQO de 5 g/l no meio de cultura (Tabela 4.5).

Tabela 4.4: Soluções estoque utilizadas nos ensaios:

Solução 1: Macronutrientes			
NH ₄ Cl -	170 g/L	MgSO ₄ .7H ₂ O -	11,5 g/L
KH ₂ PO ₄ -	37 g/L	CaCl ₂ .2H ₂ O -	8 g/L
Solução 2: Micronutrientes			
FeCl ₃ .4H ₂ O -	2000 mg/L	(NH ₄) ₆ MoO ₂ .4H ₂ O -	90 mg/L
CoCl ₂ -	1088 mg/L	Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O -	100 mg/L
MnCl ₂ .4H ₂ O -	500 mg/L	NiCl ₂ .6H ₂ O -	50 mg/L
CuSO ₄ .5H ₂ O -	38 mg/L	EDTA -	1000 mg/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O -	106 mg/L	HCl 36% -	1 mL/L
H ₃ BO ₃ -	50 mg/L	Rezazurina -	500 mg/L
Solução 3: Meio redutor			
Na ₂ S.9H ₂ O - 100 mg/L			

Fonte: SOARES e HIRATA (1997).

Tabela 4.5: Mistura de ácidos para a solução estoque do teste de Atividade Metanogênica.

Ácidos Orgânicos	g/l	g/l em DQO
Acético	28	29,78
Propiônico	28	41,96
Butírico	28	50,40

Fonte: SOARES e HIRATA (1997).

Procedimento do Teste de AME realizado:

- pesou-se 0,75 g de SV do lodo em becker de tamanho apropriado ao volume do lodo;
- ao lodo acrescentam-se 2,0 ml da solução macronutrientes, 0,25 ml da solução micronutrientes, 0,1 ml da solução redutora de sulfeto de sódio a 10%, água destilada até completar o volume de 144 ml, 6,2 ml da mistura de ácidos;
- introduziu-se um fluxo de 100% Nitrogênio no frasco por, aproximadamente, 10 minutos;
- o volume total de meio e lodo no frasco foi de 150 ml;
- lacrou-se os frascos com rolhas de borracha de butila e lacres de alumínio;
- conectou-se os frascos a gasômetros (frascos de Duran invertidos contendo uma solução de NaOH a 5%, para reter o CO₂ produzido no sistema) por um sistema de mangueiras e agulhas inseridas através da rolha de borracha de butila. O biogás formado no ensaio borbulha na solução de NaOH, retirando o CO₂, e à medida que o metano acumula no topo do gasômetro, o volume equivalente à esta produção é deslocado para a proveta;
- incubou-se os frascos em um "shaker" com temperatura controlada a 35°C.

As determinações do volume de gás iniciam-se após 10 minutos de incubação dos sistemas de reação. O volume da solução de NaOH deslocado inicialmente é considerado como o volume inicial, em tempo igual a zero. As medidas, subsequentes, foram realizadas em intervalos de 2 horas, nas primeiras 16 horas, e 3 vezes ao dia durante os 3 dias seguintes. Após este período, as medidas foram realizadas uma vez por dia, até que a produção do gás cessaram. Os ensaios foram realizados em triplicata e o frasco controle continha água destilada no lugar da solução de ácidos.

A atividade metanogênica específica foi calculada conforme a equação descrita por SOARES e HIRATA (1997), após correção do volume de gás nas CNTP. A equação utilizada foi:

$$AME_{MAX} = \frac{r_{MAX} * 24}{V * SSV} \left(\frac{gDQO - CH_4}{gSSV * dia} \right)$$

onde:

r_{MAX} = velocidade máxima de produção de metano em gDQO-CH₄/hora, determinado no período da fase exponencial de crescimento dos microrganismos;

24 = 24h/dia;

V = volume do meio de reação em litros;

SSV = concentração de lodo em gSSV/l.

4.2.2.2 Teste de Toxicidade

Este teste tem por objetivo avaliar o efeito inibidor de uma substância sobre a atividade metanogênica de um lodo anaeróbio.

A toxicidade é determinada comparando a queda da atividade do lodo quando submetido a crescentes concentrações do composto inibidor. Para realizar tal teste preparam-se vários ensaios de AME idênticos, conforme descrito no ítem anterior, e antes de incubá-los adiciona-se o composto inibidor, variando sua concentração nos distintos frascos de 0 mg/L até aquela desejada. O ensaio com 0 mg/L é o próprio ensaio de AME que servirá como referência, considerando-se que não há inibição alguma.

A inibição é expressa em termos de % e calculada pela diferença percentual da AME_{MAX} no ensaio com 0 mgDQO/L com a do ensaio em uma determinada concentração do inibidor, conforme equação abaixo:

$$\%inibicao = \frac{AME_{MAX(0)} - AME_{MAX(c)}}{AME_{MAX(0)}} * 100$$

O volume total do meio neste teste foi de 75 mL. Colocou-se quantidades variadas de água residuária da Malharia MANZ em quatro frascos distintos, sendo estas 0, 20, 40 e 60 mL, respectivamente. O restante dos 75 mL foram completados com o inóculo, solução de macronutrientes, solução de micronutrientes, solução de ácidos e água, partindo-se do mesmo princípio do AME. Sendo a concentração da água residuária de 740 mgDQO/L, as concentrações finais da mesma nos ensaios foram de 0, 197, 395 e 592 mgDQO/L, respectivamente.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados representam uma média destes valores.

4.2.2.3 Teste de Biodegradabilidade

Este teste tem por objetivo avaliar o potencial de biodegradação de um resíduo ou substância química em condições anaeróbias.

Uma quantidade adequada de lodo anaeróbio previamente estabilizado é colocado num reator e alimentado com o resíduo ou substância que se quer testar. Acompanha-se o processo por medidas periódicas de metano produzido e DQO solúvel no meio.

Para a realização deste teste colocou-se uma quantidade conhecida de lodo (SV) em um frasco (de vidro com capacidade para 100 mL). A proporção de células em relação ao substrato empregada foi de 0,6 gDQO/L. O meio de cultura basal dos testes foi preparado com os mesmos componentes e da mesma forma que os descritos na Tabela 4.3 do AME.

Procedimento do teste de biodegradabilidade realizado:

- pesou-se 0,6g de SV de um lodo em becker de tamanho apropriado ao volume do lodo;
- adicionou-se ao frasco: 1 mL de solução de macronutrientes, 0,2 mL de solução de micronutrientes, 1 gota de solução redutora, água destilada

até completar o volume de 75 mL e 0,7 g de NaHCO_3 /g DQO como agente tamponante.

- lacrou-se os frascos com rolhas de borracha de butila e lacres de alumínio;
- conectou-se os frascos a gasômetros (frascos de Duran) conforme descrito no item 4.2.2.
- incubou-se os frascos em um “shaker” com temperatura controlada a 35°C.

As determinações do volume de gás iniciaram-se após 10 minutos de incubação dos sistemas de reação. O volume da solução de NaOH deslocado inicialmente foi considerado como o volume inicial, em tempo igual a zero. As medidas, subsequentes, foram realizadas em intervalos de 2 horas, nas primeiras 16 horas, e 3 vezes ao dia durante os 3 dias seguintes. Após este período, as medidas foram realizadas uma vez por dia, até que a produção do gás cesse. Os ensaios são realizados em triplicata e o frasco controle continha água destilada.

4.2.2.4 Análise de Adsorção

Este teste teve por objetivo verificar se os corantes contidos no efluente poderiam ser adsorvidos pelo lodo biológico inoculado no reator híbrido e sua respectiva concentração de inoculação. Para tanto, utilizou-se uma alíquota do inóculo original que encontrava-se estocado em geladeira (~4°C) durante todo o período do ensaio (3 meses).

- Preparação das amostras

O lodo que estava estocado em geladeira foi “cozido” em banho-maria durante 40min à 60°C para inativar as suas propriedades biológicas evitando que a mesma interferisse no processo de adsorção.

- Procedimento

- Mediu-se a DQO e a cor do efluente antes do teste.

- Transferiu-se para 5 frascos as seguintes quantidades de Lodo: 0 g, 1 g, 3 g, 5 g, 7 g e 10 g, respectivamente adicionados de 100 mL da água residuária.

- Deixou-se sob agitação à temperatura ambiente.

- Após 24 horas mediu-se a DQO e a cor. O mesmo procedimento foi realizado a 48 e 72 horas.

- Interpretação dos Resultados

Os resultados foram expressos através da quantidade de matéria orgânica adsorvida em mg DQO/g SV e pela % de remoção de cor/g SV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultado da caracterização do efluente

O efluente oriundo da Malharia Manz foi caracterizado conforme as análises citadas no item 4.1.2 e os resultados estão expressos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultado da Caracterização do Efluente oriundo da Malharia Manz.

ANÁLISES	RESULTADOS
DQO	740 mgO ₂ /L
Cor (absorbância) em 549nm	0,300
pH	9,97
Alcalinidade Total	240 mg CaCO ₃ /L
ST	1,48g ST/L
SV	0,4g SV/L
SST	0,048g SST/L
SSV	0,038g SSV/L
Fósforo Total	1 mgP/L
Nitrogênio Total	19,5 mgN/L
Nitrogênio Amoniacal	1 mgN/L

Através dos resultados da caracterização é possível avaliar que a água residuária da Malharia MANZ possui baixa carga orgânica expressa em termos de DQO. Este fato é devido às características da empresa,

principalmente porque não trabalha com gomas, típico de processos de fabricação de tecidos com algodão.

O pH apresentou-se em valores elevados. Porém, a alcalinidade total apresentou-se em valores baixos resultando em uma relação Alc/DQO de 0,3, o que é considerada baixa. Por este motivo, decidiu-se não fazer qualquer tipo de ajuste do pH para valores em torno da neutralidade, com a expectativa de que os ácidos gerados no processo anaeróbio fossem o suficiente para reduzir o pH para valores em torno da neutralidade.

Comparando a análise de SV com o ST podemos verificar que aproximadamente 27% dos constituintes do efluente são compostos orgânicos.

Já comparando o ST com o SST podemos verificar que há pouco material em suspensão no efluente, demonstrando que a maior parte dos compostos presentes estão sob a forma solúvel.

Com relação aos nutrientes, verificamos que a relação C:N:P é de 740 : 20,5 : 1 demonstrando haver carência dos mesmos. Estas concentrações foram ajustadas, conforme descrito no item 4.1.3.

A cor resultante dos corantes utilizados na empresa teve sua absorvância máxima em um comprimento de onda de 549 nm, apresentando um valor de 0,300, que segundo o Standard Methods (1995) corresponde à faixa do vermelho. Porém sua cor visual era um “roxo azulado”.

5.2 Ensaio de biodegradação em sistema contínuo utilizando reator híbrido

Os resultados do acompanhamento analítico do ensaio de biodegradação realizado no reator híbrido em sistema contínuo, durante 90 dias, podem ser visualizados na Figura 5.1

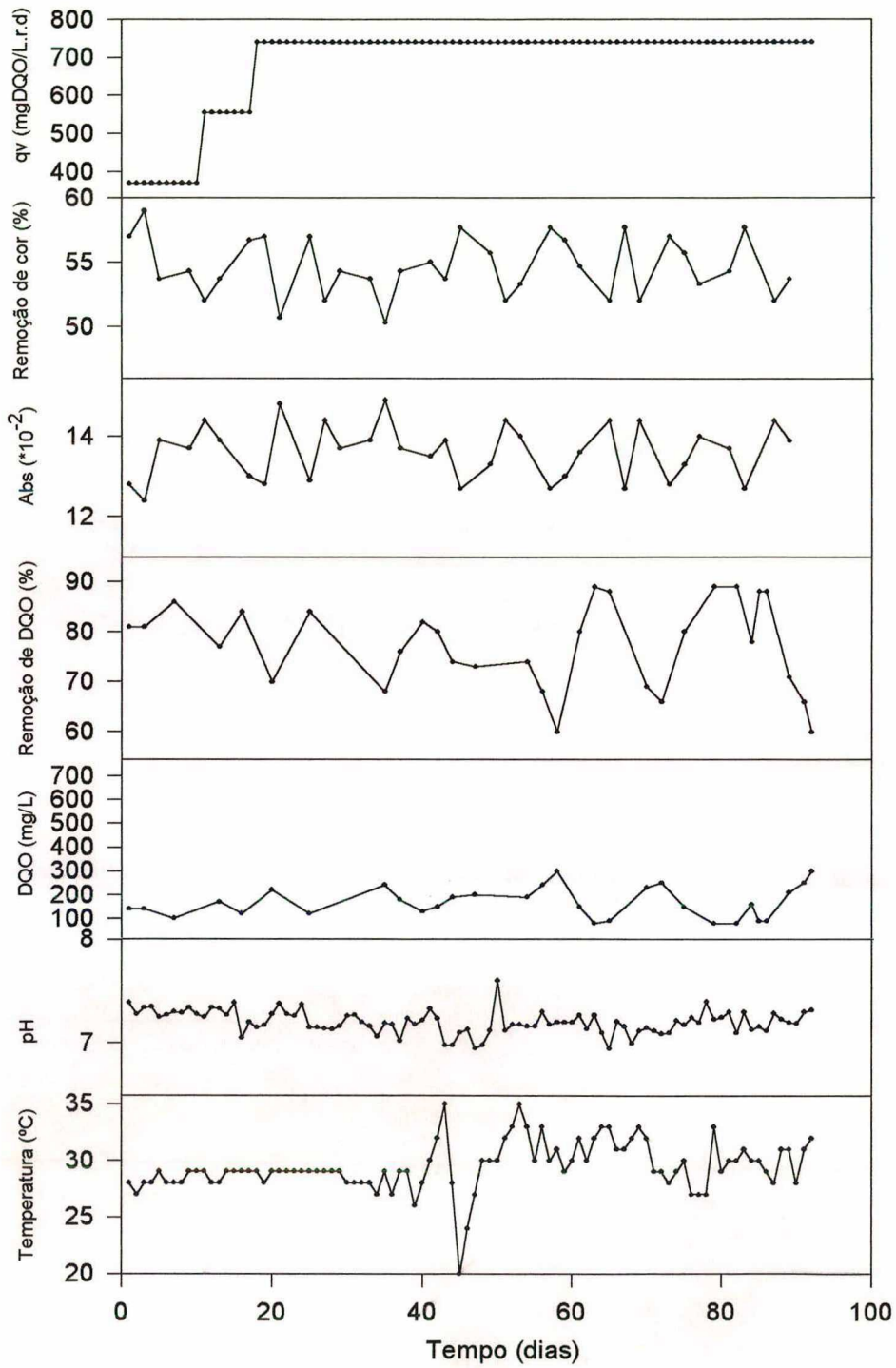


Figura 5.1: Evolução dos parâmetros de controle do reator híbrido.

No início da operação do reator, durante a progressão de carga, a remoção de cor atingiu valores de 57% e a remoção de DQO uma média de aproximadamente 80%. Os valores de pH giraram em torno de 7,2 sem qualquer adição de álcalis ou agente tamponante, reiterando a premissa exposta no item anterior de que não haveria necessidade de tal operação. Estes resultados mostraram uma operação estável a uma temperatura média de 28°C.

Após este período, os valores de remoção de cor e de DQO médios foram de 54 e 70%, respectivamente, porém, ambos parâmetros oscilaram com uma magnitude aparentemente maior. A temperatura de operação do reator também variou muito, oscilando em torno de 32°C. Os picos máximos e mínimos da temperatura não coincidem com os da remoção de DQO. O pH sempre se manteve estável em valores médios de 7,2.

Apesar da alta taxa de remoção de DQO no reator não houve produção de biogás. Durante a operação do reator foi possível visualizar a liberação de pequenas bolhas de gás da manta de lodo para a parte líquida mas não foi possível quantificá-las no gasômetro.

A fim de verificar se o biogás produzido não estava sendo quantificado por problemas com o gasômetro utilizado trocou-se o sistema de medida por um mais sensível, conforme o descrito no teste de atividade metanogênica específica (AME). Porém, também não foi possível detectá-lo. Por este motivo, não estão apresentados graficamente a produção de biogás do sistema.

Com isto, assumiu-se a hipótese de que o processo de degradação biológica estaria completamente inibido pelo substrato, ou o seu conteúdo orgânico seria composto na sua totalidade de compostos recalcitrantes, não permitindo a formação do biogás. As poucas bolhas de gás observadas seriam provenientes de uma degradação do próprio inóculo através da respiração endógena, ou talvez um biogás formado basicamente por CO₂ proveniente da primeira fase de acidificação, ficando os mesmos dissolvidos no meio, em concordância com POL et al. (1998), citando que águas residuárias com baixa

DQO podem conter alta fração de CH_4 dissolvido no meio não impedindo a eficiência do processo. Sendo assim, a remoção da DQO seria realizado por outros fenômenos físico-químicos, tais como adsorção ou polimerização, e conseqüentemente acumulados no reator.

Conforme já mencionado no item 3.5.4.3, tais observações foram também descritas por ATHANASOPOULOS (1992) e MALPEI et al. (1998a).

A hipótese de estar ocorrendo uma inibição das bactérias metanogênicas, proporcionando apenas a fase de acidificação, com conseqüente produção de um biogás composto apenas por CO_2 , foi descartada em função de análises de ácidos orgânicos voláteis realizadas no afluente e efluente do reator. Os resultados destas análises foram:

- afluente: 52 mg/L de acético, 0 mg/L de propiônico e 5,5 mg/L butírico.
- efluente: 13 mg/L de acético, 0 mg/L de propiônico e 5,5 mg/L de butírico.

Observa-se que os três ácidos não foram acumulados no sistema indicando não haver acúmulo dos mesmos, e portanto o desequilíbrio entre as populações metanogênicas e acidogênicas não ocorreu. Ao contrário, ácido acético sim foi consumido, podendo ser metabolizado pelas bactérias metanogênicas acetotróficas, ou adsorvido pela matriz do lodo.

A hipótese de polimerização foi aventada devido à observação da formação de uma película nas paredes do tubo de alimentação do reator, que acabaram sendo introduzidos no fundo do mesmo. Esta película foi observada em um microscópio de luz comum (Olympus BX40, lente de 100X/1,25), onde pode verificar a presença de uma quantidade considerável de bactérias metanogênicas semelhante ao gênero *Methanosarcina* em atividade. Esta hipótese deve ser melhor investigada pois algum fator pode estar contribuindo para a polimerização do corante o qual não pode ser constatado no microscópio.

A atividade das bactérias metanogênicas observadas no microscópio, associada a observação da mudança da estrutura matricial do lodo no reator após 90 dias de operação (granulação), indicou que mesmo havendo

processos físico-químicos envolvidos na remoção da DQO haveria algum tipo de metabolismo ocorrendo no sistema, onde as bactérias metanogênicas mantinham-se ativas.

Para verificar as hipóteses acima descritas foram realizados uma série de ensaios incluindo: atividade metanogênica específica do lodo do reator, biodegradabilidade da água residuária, toxicidade e adsorção.

5.3 Teste de biodegradabilidade

Resultados semelhantes a aqueles do ensaio contínuo com o reator híbrido foram obtidos no teste de biodegradabilidade.

Não foi possível medir a produção alguma de biogás. Assim mesmo, amostras da fase gasosa dos frascos foram coletadas e analisadas no cromatógrafo, não sendo detectados metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Em relação a DQO houve uma diminuição de 740 mg/L para 400mg/L após a primeira semana de teste representando uma remoção de DQO de 46%. O teste foi mantido por mais 21 dias, porém nenhuma alteração dos resultados anteriores foi observada.

Como os resultados deste teste são baseados apenas na evolução da produção de biogás ao longo do tempo, não foi possível expressá-los graficamente.

5.4 Teste de toxicidade

O teste de toxicidade foi realizado durante 20 dias e as curvas obtidas podem ser visualizadas na Figura 5.2.

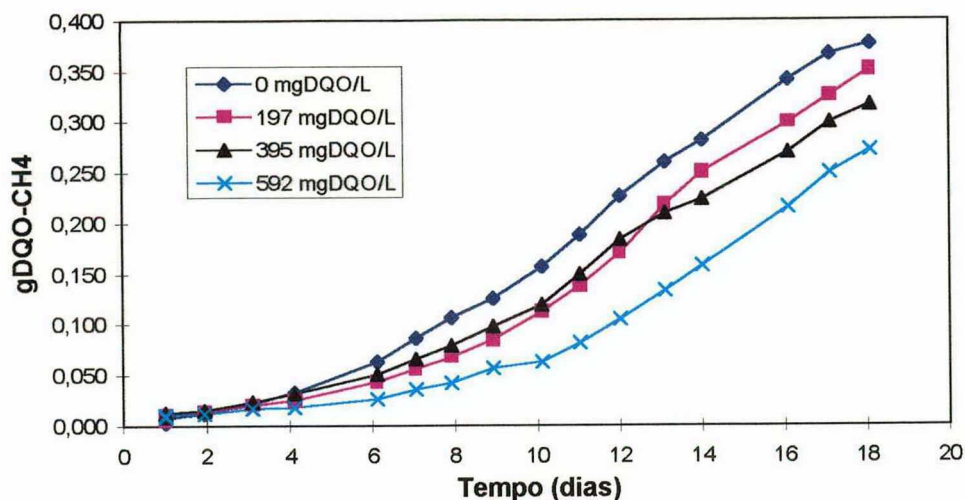


Figura 5.2: Teste de toxicidade: produção de gás em função do tempo nas várias concentrações de água residuária (inibidor).

Pela inclinação máxima das curvas da Figura 5.2, podemos verificar que a curva que corresponde a 592 mgDQO/L de água residuária apresentou um valor de $0,028 \text{ gDQO-CH}_4/\text{gSV.dia}$; enquanto que a de 395 mgDQO/L, $0,032 \text{ gDQO-CH}_4/\text{gSV.dia}$; a de 197 mgDQO/L, $0,039 \text{ gDQO-CH}_4/\text{gSV.dia}$ e a sem água residuária (AME) $0,037 \text{ gDQO-CH}_4/\text{gSV.dia}$.

Com base nestes resultados podemos verificar que a água residuária na concentração de 197 mgDQO/L pode até estimular o processo, enquanto que com 395 e 592 mgDQO/L inibem a sua atividade em 13,5 e 24,3%, respectivamente.

Isto mostra que havendo disponibilidade de outros substratos, não tóxicos, disponíveis no sistema, a toxicidade promovida pelos corantes e outros constituintes das águas residuárias das MANZ não se apresentam em concentrações que provoquem grandes inibições às bactérias metanogênicas fazendo com que cessem o seu metabolismo.

5.5 Teste de adsorção

No teste de adsorção foram medidos a DQO e a cor (em abs). O resultado da DQO pode ser visto na Tabela 5.2 e a da cor na Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Resultado das análises de DQO (mg/L) do teste de adsorção.

Quantidade de lodo	24 hs	48 hs	96 hs
0 g	533	643	598
1 g	568	593	588
3 g	638	663	643
5 g	653	638	648
6 g	698	733	698
7 g	788	793	1073

Tabela 5.3: Resultado das análises de cor (abs) do teste de adsorção

Quantidade de lodo	24 hs	48 hs	96 hs
0 g	0,245	0,257	0,253
1 g	0,343	0,304	0,230
3 g	0,499	0,373	0,332
5 g	0,520	0,622	0,510
6 g	0,695	0,738	0,802
7 g	0,767	0,796	0,937

De acordo com as Tabelas 5.2 e 5.3 observamos que os resultados de DQO e cor para cada concentração de lodo possuem uma tendência de crescimento indicando não haver processo de adsorção.

O aumento da DQO e da cor podem ser explicados pela desorção de componentes do lodo utilizado, ou até mesmo pela dissolução de compostos advindos da decomposição do lodo provocado pelo processo de inativação (cozimento) empregado.

Portanto, é importante ressaltar que a resposta negativa deste teste não representa que a adsorção seja um fenômeno a ser descartado, mesmo porque este vem sendo o processo de maior relevância na remoção dos corantes citado na literatura. Porém, apesar deste ter sido o processo ao qual vem se atribuindo ser o responsável para explicar os fenômenos observados (remoção de DQO sem produção de biogás), testes de adsorção com inativação de microrganismos não foram realizados para comprovar as suposições descritas nas mesmas.

5.6 Teste de atividade metanogênica específica (AME)

Este teste foi realizado no lodo utilizado para a partida do reator, que encontrava-se estocado na geladeira à 4°C, e após o fim do ensaio com o lodo do mesmo, isto é, foi utilizado o lodo que estava dentro do reator.

Na Figura 5.3 podemos comparar a AME do lodo inoculado antes e após o seu tempo de permanência no reator.

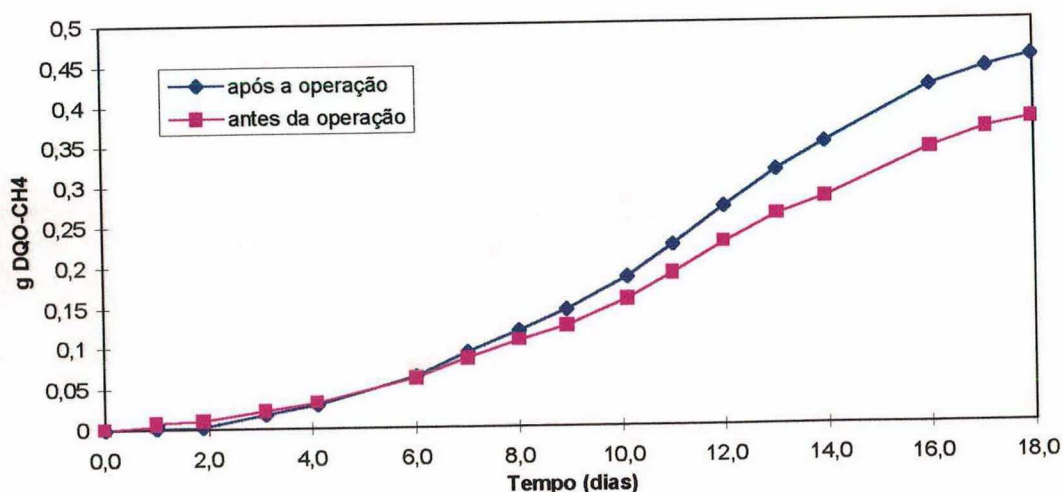


Figura 5.3: Teste de atividade metanogênica específica: curvas de produção de gás em função do tempo para o lodo inoculado antes e após a operação do reator.

Das curvas obtidas, a atividade metanogênica específica máxima do lodo inoculado antes da alimentação do reator aumentou de 0,037 para 0,050 gDQO-CH₄/gSV.dia após 90 dias de operação do mesmo, representando um aumento significativo (35%) desta atividade.

Este resultado é muito interessante, pois comprova que de alguma forma as bactérias anaeróbias metanogênicas puderam beneficiar-se do substrato oferecido às mesmas como fonte nutricional e energética, de tal forma que aumentam a sua atividade ao invés de decair, como seria esperado se o processo de remoção da DQO observado fosse apenas físico-químico.

Isto vem de encontro à observação feita no item 5.2 com relação à observação microscópica da película formada no tubo de alimentação, onde constatou-se tratar de um biofilme composto fundamentalmente de bactérias metanogênicas em atividade.

5.7 Considerações finais

Com base nestes resultados ficou claro que as bactérias metanogênicas foram capazes de manter-se ativas no sistema utilizando a água residuária da indústria têxtil como única fonte de carbono. Porém, como o biogás não foi detectado, surge uma questão que não pode ser elucidada neste trabalho: que tipo de metabolismo estaria ocorrendo neste sistema em que as bactérias metanogênicas estão tirando proveito energético e nutricional do substrato, mas não produzem metano e dióxido de carbono a partir do mesmo?

Mesmo com os resultados negativos obtidos com o processo de adsorção, acredita-se que este é um fenômeno que ocorre no sistema, implicando em que a remoção da DQO e da cor é proveniente de uma associação dos dois fenômenos. Porém, outros ensaios desenhados de tal

forma que permitam a realização de balanços de massa devem ser conduzidos para elucidar estas questões.

A toxicidade desta água residuária observada não se apresentou em níveis que comprometessem a aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia. Certamente, quando aplicado a despejos de indústrias têxteis que contenham outra fonte de substrato que não basicamente corantes, por exemplo goma, os benefícios deste processo serão melhores evidenciados.

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho demonstram que a aplicação de um processo de digestão anaeróbia para o tratamento das águas residuárias de indústrias têxteis, composta basicamente por corantes, é benéfico, promovendo a remoção de boa parte da DQO e da cor dos mesmos, diminuindo as cargas aplicadas em processos de polimento subsequentes. Estes processos subsequentes, sendo tanto biológico quanto físico-químico, ou até mesmo uma associação dos dois, receberiam um resíduo menos concentrado, diminuindo consideravelmente a quantidade de insumos utilizada, bem como a produção de lodo gerada nos mesmos, representando uma economia significativa para as empresas, que ainda necessita ser quantificada.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos podemos verificar que o percentual de remoção de cor e DQO, no ensaio contínuo com o reator híbrido ficaram respectivamente em torno de 55 e 75%, conferindo uma boa eficiência do processo utilizado. Apesar da alta taxa de remoção de DQO não foi possível medir o biogás que deveria ser formado levando a suposição de que o principal processo de remoção da DQO e cor seria físico-químico, tais como adsorção e polimerização. Deve também ser mencionado que houve alta estabilidade do lodo em curto espaço de tempo.

Resultados semelhantes foram obtidos nos ensaios em batelada (teste de biodegradabilidade), apresentando uma remoção de DQO e cor de 46% e 54%, respectivamente sem que metano e CO₂ fossem detectados na fase gasosa.

A hipótese de polimerização deve ser melhor investigada no sentido de verificar se o filme produzido nas paredes do tubo de alimentação do reator trata-se de um biofilme constituído por polímeros extracelulares produzidos pelos microrganismos ou houve polimerização química dos compostos contidos no efluente e posterior adesão dos microrganismos ao mesmo.

O teste de adsorção, apesar de ter indicado que este não seria o processo responsável pela remoção da DQO e cor, deve ser melhor investigado pois, talvez o método com que o lodo foi esterilizado tenha modificado a estrutura dos grânulos e assim, não conseguiu-se obter resposta satisfatória à esta análise.

O potencial tóxico da água residuária pode ser observado no teste de toxicidade ficando em torno de 24,3% para uma concentração de 592 gDQO/L, quando utiliza-se uma fonte suplementar de substrato para as

bactérias metanogênicas. Estes níveis de inibição são considerados pouco significativos e perfeitamente administrados em uma situação real.

A atividade metanogênica específica do lodo inicialmente inoculado teve um aumento de 26%, com a exposição do mesmo a água residuária como única fonte de substrato, durante 90 dias de operação em um reator híbrido, indicando que apesar do biogás não ter sido detectado as bactérias metanogênicas puderam utilizar a mesma como fonte de carbono e de energia.

7. SUGESTÕES

- Realizar ensaio do processo contínuo por mais tempo para verificar as tendências do processo;
- Promover ensaios de biodegradabilidade desenhados para promover balanços de massa;
- Realizar ensaios de adsorção com outras formas de inativação, por exemplo: raios δ ;
- Estudar as vias metabólicas que podem ocorrer neste sistema;
- Alimentar o reator contínuo com uma suplementação de substrato, como por exemplo ácidos orgânicos;
- Acoplar o reator anaeróbio a um aeróbio e/ou processos físico-químicos para avaliar os benefícios do primeiro aos processos existentes.
- Estudar os processos de polimerização que podem ocorrer no sistema.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, M. e CASTRO, E.M.M. (1984a). Manual de engenharia têxtil - volume I. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. p.694
- ARAÚJO, M. e CASTRO, E.M.M. (1984b). Manual de engenharia têxtil - volume II. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. p.1648.
- ATHANASOPOULOS, N. (1992). Cotton yarn and fabric finishing wastewater treatment using an anaerobic expanded bed reactor. *Bioresource Technology*. v.39, n.3, p.291-293.
- BALCIUNAS, A. (1990). O problema ecológico da aplicação de corantes. *Revista química têxtil*. n.28, p.18-21.
- BISHOP, P.L. (1996). The biodegradation of textile dyes using biofilm treatment systems. *Biodegradación de compuestos orgânicos industriales*. Instituto de ingeniería. UNAM. México. p.1-10.
- BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. (1979). Manual de tratamento de águas residuárias industriais, CETESB, São Paulo. p.764
- CARVALHAL, M.L.C. (1999). Célula microbiana. In: IV CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. Florianópolis/Santa Catarina. CBAB, MCT/CNPq, CPGEQ/UFSC, CDB. p.43.
- CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T. & JUDD, S.J. (1994). Characterization of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*. v.15, p.917-929.

CRAVEIRO, A.M. (1994). Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento. Tese (doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. p.246.

DELÉE, W.; O'NEILL, C.; HAWKES, F.R. & PINHEIRO, H.M. (1998). Anaerobic treatment of textile effluents - a review. *Journal Chemical Technology Biotechnology*. v.73. p.323-335.

FAZZIOLI, I. (1980). Poluição das águas provocada pela descarga das tinturarias. *Revista química têxtil*. v.5, p.31-36.

FLORENCIO, M.L. (1999). Sistemas de tratamento anaeróbio. In: IV CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. Florianópolis/Santa Catarina. CBAB, MCT/CNPq, CPGEQ/UFSC, CDB. p.24.

GRAU, P. (1991). Textile industry wastewaters treatment. *Water Science Technology*. v.24, n.1, p.97-103.

HIRATA, Y.S. (1991). Influência do íon potássio no processo de digestão anaeróbia do lodo de esgoto primário e de vinhaça. Dissertação (mestrado). Faculdade de ciências farmacêuticas da Universidade de São Paulo. São Paulo. p.207.

KATO, M.T.; FIELD, J.A. & LETTINGA, G. (1997). Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.14, n.4, p.395-407.

KIMURA, I.Y. (1998). Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. Qualificação a defesa da tese (doutorado). Departamento de química. Universidade Federal de Santa Catarina. p.83.

LEDAKOWICZ, S. and GONERA, M. (1998). Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*. v.33, n.11, p.2511-2516.

LEMA, J.M.; MENDEZ, R. & SOTO, M. (1997). Tratamento de anaerobios para el tratamiento de efluentes líquidos. In: CURSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA APLICADA A RESÍDUOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS. Recife.

MALPEI, F.; ANDREONI, V.; DAFFONCHIO, D. & ROZZI, A. (1998a). Anaerobic digestion of print pastes: a preliminary screening of inhibition by dyes and biodegradability of thickeners. *Bioresource Technology*. v.63, p.49-56.

MALPEI, F.; BONOMO, L. & ROZZI, A. (1998b). Anaerobic biodegradability of print pastes plus primary sewage sludge. *Bioresource Technology*. v.63, p.57-63.

MELO FILHO, L.C. (1997). Efeito da pré-ozonização na geração de lodo em processos de coagulação-floculação no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação (mestrado). Curso de pós-graduação em engenharia ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina.

METCALF & EDDY (1985). Inc. Ingeniería sanitaria - tratamiento evacuación y reutilización de aguas residuales, segunda edición, editora Labor S.A. Barcelona/Espanha.

PAGGA, U. and TAEGER, K. (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*. v.28, n.5, p.1051-1057.

- PEDRO, H.C. (1995). Problemas do meio ambiente e a indústria têxtil. *Revista Química Têxtil*. v.38, p.60-64.
- PERES, C.S. & ABRAHÃO, A. J. (1999). Características e sistemas de tratamento de águas residuárias das indústrias têxteis. In: ENZITEC99. Rio de Janeiro.
- LOHLAND, F.D. and MALINA, J.F. (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes - volume 7. Water quality management library. p.214.
- POL, L.H.; REBAC, S; KATO, M.; LIER, J.C. & LETTINGA, G. (1998). Anaerobic treatment of low-strength wastewater. In: V LATIN-AMERICAN WORKSHOP-SEMINAR WASTEWATER ANAEROBIC TREATMENT. Viña del Mar/Chile. p.27-30.
- SALEM,V. (1995). Corantes na indústria têxtil - uma abordagem ecológica. *Revista química têxtil*. v.38, p.6-15.
- SANTOS M.A. (1998). Remoção de cor de efluentes têxteis através de um processo biológico. Dissertação (mestrado). Curso de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVA, H.S. (1995). Princípios de tratamento de efluentes líquidos. *Revista química têxtil*. v.39, p.56-65.
- SOARES, H.M. (1990). Digestão anaeróbia de efluentes de fábricas de cervejas e refrigerantes em reator tipo fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SOARES, H.M. (1998). Informações pessoais.

SOARES, H.M. e HIRATA, T.S. (1997). Práticas de laboratório. In: III CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. Florianópolis/Santa Catarina. CBAB, MCT/CNPq, CPGEQ/UFSC, CDB. p.23.

SPEECE, R.E. (1995). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Vanderbilt University. Published by Archae Press. United States of America.

SPERLING, M.V. (1996). Princípios básicos do tratamento de esgotos - volume 2. Departamento de engenharia sanitária e ambiental. UFMG. Belo Horizonte. p.211.

STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. (1995). 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

TERRAS, C.; VANDEVIVERE, P. and VERSTRAETE, W. (1999). Optimal treatment and rational reuse of water in textile industry. *Water Science Technology*. v.39, n.5, p.81-88.

TUR, M. Y. and HUANG, J.C. (1997). Treatment of phthalic waste by anaerobic hybrid reactor. *Journal of Environmental Engineering*. v.123, n.11, p.1093-1099.

VAN HAANDEL, A.C. and LETTINGA, G. (1994). Tratamento anaeróbio de esgotos - um manual para regiões de clima quente. pp.208. editora epgraf.

VAZOLLER, R.F. (1999). Sistemas de tratamento anaeróbio. In: IV CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. Florianópolis/Santa Catarina. CBAB, MCT/CNPq, CPGEQ/UFSC, CDB. p.23.

ZISSI, U. and LYBERATOS,G. (1996). Azo-dye biodegradation under anoxic conditions. *Water Science Technology*. v.34, n.5-6, p.495-500.