



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS USANDO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO
TRIFÁSICO AERÓBIO COM PRÉ OU PÓS-OZONIZAÇÃO

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rejane Helena Ribeiro da Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

KELLI CRISTINA GRANDO ALVES

Florianópolis

2000

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS USANDO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO AERÓBICO COM PRÉ OU PÓS-OZONIZAÇÃO.

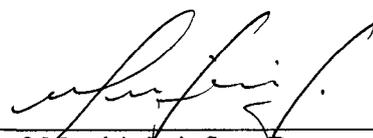
KELLI CRISTINA GRANDO ALVES

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

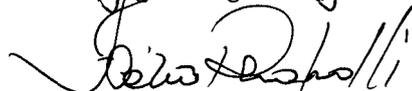
Aprovado por:



Prof. Mauricio Luiz Sens, Dr.



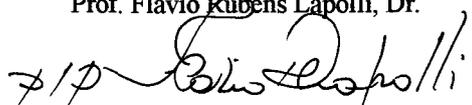
Prof. Rosângela Bergamasco, Dr^a



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)



Prof. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr^a
(Orientadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MARÇO/2000

*Dedico esta dissertação
à minha família e ao meu marido,
que sempre me apoiaram*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

À professora Rejane Helena Ribeiro da Costa, pela confiança, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao professor Flávio Rubens Lapolli, pela co-orientação do trabalho.

À professora Juliet Kiyoko Sugai e ao mestrando Jair Aguilár Quaresma, pelo auxílio com a análise de proteínas.

Ao Ramon Lucas Dalsasso, pela montagem dos pilotos de transferência de ozônio e inúmeros esclarecimentos referentes aos ensaios de ozonização.

A bolsista Alvis Fabíula Bortolotto, pela compreensão e companheirismo durante toda a realização deste trabalho, inclusive nos finais de semana.

Aos companheiros de mestrado que sempre me apoiaram, em particular Marlene e Maria Eliza.

Aos amigos Dalmo, Edevaldo, João, Márcio e Bassani, pela ajuda na solução de problemas com o piloto.

Ao Ricardo e ao Nico, pelas fotos deste trabalho.

À Delmira, Lígia e Rosana, pelos esclarecimentos na realização deste trabalho.

À coordenação, secretaria e biblioteca setorial do curso, pelo apoio prestado.

Às indústrias têxteis Husky de Jaraguá do Sul, pela doação dos reagentes, e a Damyller de Nova Veneza, em especial ao químico Pedro Eduardo, que gentilmente enviou o efluente.

Ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pelos equipamentos e espaço físico cedidos para a realização deste trabalho. Ao supervisor e aos técnicos, em especial Américo e Nico, pelo apoio na realização das análises.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. SITUAÇÃO ATUAL DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS.....	4
3.2. CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	4
3.3. CORANTES.....	7
3.3.1 Os corantes e a sua degradação.....	8
3.4. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE COR.....	8
3.4.1 Remoção de cor através da biodegradação de corantes.....	9
3.4.2 Remoção de cor por processos avançados.....	10
3.4.3 Remoção de cor por peróxido de hidrogênio catalisado.....	11
3.4.4 Remoção de cor por adsorção.....	11
3.4.5 Remoção de cor por precipitação química.....	12
3.4.6 Remoção de cor por membranas.....	13
3.4.6.1 Microfiltração.....	13
3.4.6.2 Ultrafiltração.....	13
3.4.6.3 Nanofiltração.....	14
3.4.6.4 Osmose inversa (hiperfiltração).....	14
3.4.7 Remoção de cor por ozônio.....	15
3.4.7.1 Remoção de cor por processos combinados com ozônio.....	16
3.5. OZÔNIO.....	18
3.5.1 Ozônio e suas propriedades.....	18
3.5.2 Produção de ozônio.....	19

3.5.3 Reações do ozônio na água.....	20
3.5.4 Dosagem requerida.....	21
3.5.5 Formas de aplicação do ozônio.....	21
3.5.6 Aumento da biodegradabilidade com a aplicação de oxidantes fortes como ozônio.....	22
3.5.7 A ozonização e a toxicidade dos efluentes.....	23
3.5.8. A utilização do ozônio em outros efluentes.....	24
3.6. REATORES DE LEITO FLUIDIZADO.....	25
3.6.1 Vantagens dos reatores de leito fluidizado trifásico.....	27
3.6.2 Desvantagens dos reatores de leito fluidizado trifásico.....	28
3.7. BIOFILMES: FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO.....	28
3.8. VANTAGENS DOS SISTEMAS DE BIOMASSA FIXA.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. LOCAL E PERÍODO DO ESTUDO.....	34
4.2. ETAPA 1 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PÓS-OZONIZAÇÃO.....	34
4.2.1 Reator de leito fluidizado trifásico aeróbio.....	34
4.2.2 Substrato.....	36
4.2.3 Características da unidade geradora de ozônio.....	37
4.2.4. Descrição do piloto de transferência de ozônio.....	38
4.2.5. Condições experimentais e análises realizadas.....	39
4.3. ETAPA 2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PRÉ-OZONIZAÇÃO.....	41
4.3.1 Características do efluente.....	41
4.3.2 Unidade de transferência e funcionamento do piloto de ozônio.....	41
4.3.3 Condições experimentais e análises realizadas.....	43
4.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	46
4.4.1 Oxigênio dissolvido, temperatura e pH.....	46
4.4.2 Sólidos suspensos.....	46
4.4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	46
4.4.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	46
4.4.5 Polissacarídeos e proteínas.....	47
4.4.6 Cor residual (Absorbância).....	47
4.4.7 Turbidez.....	47
4.5. MÉTODOS DE CÁLCULO.....	48
4.5.1 Produção específica de lodo (Y).....	48

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. ETAPA 1 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PÓS-OZONIZAÇÃO.....	50
5.1.1 pH, temperatura e oxigênio dissolvido.....	50
5.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	51
5.1.3 Biofilme.....	53
5.1.3.1 Produção específica de lodo (Y).....	56
5.1.4 Sólidos em suspensão.....	58
5.1.5 Efeitos da pós-ozonização na remoção de cor.....	59
5.2. ETAPA 2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PRÉ-OZONIZAÇÃO.....	63
5.2.1 Remoção de cor.....	63
5.2.2 pH, temperatura e oxigênio dissolvido.....	65
5.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	66
5.2.4 Biofilme.....	68
5.2.5 Produção específica de lodo (Y).....	70
5.2.6 Sólidos suspensos e turbidez.....	71
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	73
ANEXOS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características médias dos efluentes têxteis de SC.....	6
Tabela 2. Composição das soluções utilizadas no efluente sintético em mg/l.....	36
Tabela 3. Composição dos nutrientes simulando esgoto sanitário.....	37
Tabela 4. Condições experimentais e ensaios realizados.....	44
Tabela 5. Acompanhamento analítico do sistema de tratamento.....	48
Tabela 6. Valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros analisados durante os ensaios com efluente têxtil sintético, no reator biológico	50
Tabela 7. Valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros analisados.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista ao microscópio eletrônico de varredura da adesão microbiana ao suporte OSBG – aumento 2000x.....	31
Figura 2. Fotografia do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio.....	35
Figura 3. Fotografia do gerador de ozônio (TRAILIGAZ): coluna de bolhas e misturador estático.....	38
Figura 4. Misturador estático – forma e disposição dos módulos.....	42
Figura 5. Esquema de funcionamento da unidade de transferência de ozônio da etapa 2.....	43
Figura 6. Esquema geral das etapas 1 e 2.....	45
Figura 7. Valores médios de pH, OD e temperatura para os três ensaios realizados.....	50
Figura 8. DQO afluente e efluente (mg/l) e eficiência de remoção (%).....	51
Figura 9. COD afluente e efluente (mg/l) e eficiência de remoção (%).....	52
Figura 10. Evolução da concentração de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte e suspensos no efluente de saída.....	54
Figura 11. Evolução da produção específica de lodo (Y) para os ensaios.....	57
Figura 12. Evolução dos sólidos suspensos ao longo dos ensaios.....	58
Figura 13. Percentual de remoção de cor em relação a concentração de ozônio transferido (tempo de contato máximo na coluna 10 minutos; pH médio 7,6 e temperatura média 20,7°C)...	60
Figura 14. Descoloração do efluente têxtil sintético em relação ao tempo de contato na coluna de bolhas.....	62
Figura 15. Absorbâncias médias obtidas através da cor verdadeira e aparente.....	64
Figura 16. Absorbâncias e percentuais de remoção de cor, para os efluentes bruto, ozonizado (7,5 mgO ₃ /l) e de saída do reator biológico.....	64
Figura 17. Comportamento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido ao longo do ensaio.....	65
Figura 18. Concentrações médias da DQO e do COD para os diferentes efluentes.....	66
Figura 19. Concentrações de DQO e COD (mg/l) e eficiências de remoção (%) ao longo do período de ensaio.....	68
Figura 20. Evolução das concentrações de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte e suspensos no efluente.....	69
Figura 21. Evolução da produção específica de lodo (Y) ao longo do ensaio.....	70
Figura 22. Evolução dos sólidos suspensos e da turbidez dos efluentes.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AOX – Hales Orgânicos Adsorvíveis (Halides Organic Adsorbable)

bs – Coeficiente Específico de Desprendimento

BSA - Soro de Albumina Bovina

CO₂ - Dióxido de Carbono

COA - Carbono Orgânico Assimilável

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CODB – Carbono Orgânico Dissolvido Biodegradável

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E – Eficiência de transferência de ozônio

EC₂₀ – Concentração Efetiva

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

GAC – Carvão Ativado Granular

FBR – Reator de Leito Fluidizado

FIESC - Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina

ICMS - Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços

LEEA – Laboratório de Experimentação em Engenharia Ambiental

LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente

MES – Matéria em Suspensão

MV – Matéria Volátil

μ - Taxa de crescimento do biofilme

NPOC – Carbono Orgânico Não Purgável

NPDOX – Halogenados Orgânicos Dissolvidos Não Purgável

O₃ – Fórmula molecular do gás ozônio

OD – Oxigênio Dissolvido

OSBG – Optimized Support for Biological Growth

PAC – Cloreto de Polialumínio

PCP – Fenóis Clorados

PCB – Biofenilos policlorados

PN – Proteínas

PS – Polissacarídeos

PS/PN – Polissacarídeos/Proteínas

PVC+DOP - Cloreto de polivinil com tratamento “DOP Plasticizer

Qar – Vazão de ar (NL/H – (1 kgf – 21° C))

Q_f – Vazão de efluente

Q_g – Vazão de gás ozônio

SAC - Coeficiente de Adsorção Espectral

SC – Santa Catarina

S_{cons} – Variação da concentração do substrato

So – Concentração do substrato inicial

SS – Sólidos Suspensos

t – Tempo de contato na coluna

TA – Produtos Têxteis Sintéticos Auxiliares

TPI - Indústria de Processamento Têxtil

Trh – Tempo de retenção hidráulica

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

U_G – Velocidade superficial do gás

UV – Luz Ultravioleta

V_g - Volume de gás transferido para o frasco lavador

V_r – Volume de efluente no reator

V_t - Volume de tiosulfato gasto na titulação

X_e – Teor de proteína do material em suspensão

Y – Produção específica do lodo = taxa de conversão do substrato

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos estudos combinando processo biológico com pré ou pós-ozonização de efluentes têxteis, para avaliar a eficiência de remoção de DQO e COD, bem como a cor do efluente. Consistiu-se basicamente de duas etapas. Na primeira, foram realizados estudos com efluente têxtil sintético em reator aeróbio de leito fluidizado trifásico para remoção da matéria orgânica, seguido da ozonização, em batelada, das amostras da saída do processo biológico. E, na segunda, trabalhou-se com efluente industrial cedido pela Indústria Têxtil Damyler do município de Nova Veneza, no Sul do Estado de Santa Catarina, onde a ozonização precedeu o tratamento biológico. O acompanhamento dos processos de tratamento foram feitos por meio dos seguintes parâmetros: pH, temperatura, oxigênio dissolvido, sólidos suspensos, DQO, COD, turbidez, absorvância (cor), polissacarídeos (PS) e proteínas (PN) aderidos ao suporte e suspensos no efluente. Os resultados dos experimentos com efluente sintético demonstraram a estabilidade do reator biológico. As eficiências médias de remoção de DQO e COD foram de 72,9% e 72%, respectivamente, para os ensaios realizados. O biofilme apresentou-se fortemente aderido ao suporte (OSBG), constatado pela alta relação PS/PN aderido, e, como consequência, uma baixa produção específica de lodo, em média de 0,12 mg de biomassa (PN suspensa)/ mg de DQO removida. Os sólidos suspensos produzidos pelo processo biológico interferiram na transferência de ozônio, demandando uma concentração maior do mesmo para atingir a descoloração do efluente. Mesmo assim, a ozonização mostrou-se bastante eficiente na descoloração do efluente, atingindo eficiências médias superiores a 83% de remoção da cor aparente, com a máxima concentração de ozônio aplicada. Durante a segunda etapa, tratamento com efluente industrial, foi aplicada uma pequena dose de ozônio, cerca de 7,5 mgO₃/l, que combinada com o tratamento biológico atingiu uma descoloração média de 75%, da cor verdadeira. As concentrações de DQO e COD, normalmente, foram mais elevadas no efluente ozonizado do que no efluente bruto, devido a quebra das moléculas de corantes em compostos orgânicos menores pela ozonização. Esse aumento na biodegradabilidade do efluente melhorou a performance do reator biológico, que alcançou eficiências superiores a 80% de remoção de DQO e COD. A combinação dos processos, ozonização e tratamento biológico com reator aeróbio de leito fluidizado, representa uma alternativa interessante pela alta eficiência de remoção de matéria orgânica, com baixa produção de lodo, bem como a remoção de cor do efluente.

ABSTRACT

In this work, studies combining a biological process with pre or post-ozonization of textile effluents were developed, to evaluate the removal efficiencies of COD and DOC, along with effluent colour. This consisted basically of two stages. In the first, studies were carried out with synthetic textile effluent in a three phase aerobic fluidized bed reactor for the removal of organic material, followed by ozonization, in batches, of the samples exiting the biological process. In the second, we worked with an industrial effluent given by Indústria Têxtil Damyller in the municipality of Nova Veneza, in the south of Santa Catarina, where ozonization preceded biological treatment. During the treatment process the following parameters were measured: pH, temperature, dissolved oxygen, suspended solids, COD, DOC, turbidity, absorbance (colour), polysaccharides (PS) and proteins (PN) attached to the support and suspended in the effluent. The results from the experiments carried out with synthetic effluent showed the stability of the biological reactor. The average removal efficiencies for COD and DOC were 72.9% and 72% respectively for the tests carried out. The biofilm was strongly adhered to the support (OSBG), shown in the high relation PS/PN adhered, and, as a consequence there was a low specific production of sludge, an average of 0.12 mg of biomass (PN suspended)/mg of COD removed. The suspended solids produced in the biological process interfered with the transference of ozone, demanding a greater concentration of ozone to achieve the decolorization of the effluent. Even so, the ozonization was quite efficient in the decolorization of the effluent, achieving average efficiencies of over 83% removal of apparent colour, with the maximum concentration of ozone applied. During the second stage, treatment with industrial effluent, a small dose of ozone was applied, around 7.5 mgO₃/l, which combined with the biological treatment achieved an average decolorization of 75%, of the true colour. The concentrations of COD and DOC, were usually higher in the ozonated effluent than in the untreated effluent, due to the breaking of dye molecules into smaller organic compounds by the ozonization. This increase in the biodegradability of the effluent improved the performance of the biological reactor, which reached efficiencies of over 80% removal of COD and DOC. A combination of processes, ozonization and biological treatment with an aerobic fluidized bed reactor, represents an interesting alternative for the high removal efficiency of organic matter, with low production of sludge, as well as the removal of effluent colour.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira, e o Estado de Santa Catarina concentra um grande número dessas indústrias, algumas das mais importantes desse setor no Brasil, instaladas principalmente na região do Vale do Itajaí.

A indústria têxtil gera grande quantidade de efluentes líquidos, principalmente durante as operações de limpeza, tingimento e acabamento. As características dos efluentes são determinadas pelo tipo de matéria-prima e produtos químicos utilizados no processo industrial, apresentando portanto qualidade bastante variável. De maneira geral, esses efluentes apresentam corantes, pigmentos, sais, soda cáustica, detergentes, sabões, umectantes, amido, ácido acético, peróxido de hidrogênio, amaciantes, cloro, hipoclorito e impurezas removidas dos fios e tecidos (DE MIO e CAMPOS, 1998).

A recirculação desses despejos, a recuperação de produtos químicos e de subprodutos e a redução de lodos químicos das estações de tratamento constituem os maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil internacional, a fim de reduzir os custos com o tratamento de seus despejos e economizar água.

Os tratamentos convencionais, geralmente compostos por lodos ativados e coagulação química, geram uma grande quantidade de lodo. Os reatores biológicos de leito fluidizado trifásico com biomassa fixa representam uma inovação tecnológica promissora para o tratamento de efluentes têxteis. Esses reatores se constituem numa alternativa interessante aos processos convencionais de tratamento biológico, principalmente devido as altas eficiências de remoção de matéria orgânica, alcançadas com tempos de retenção hidráulica relativamente baixos, e, em consequência, com equipamentos de pequeno porte, bem como a pequena produção de lodo em excesso (TAVARES, 1992).

As pesquisas de WOLFF (1997), BARTHEL (1998) e SALES (1999), embora realizadas com ensaios de curta duração (<10 dias), mostram excelentes resultados no processo de leito fluidizado trifásico na eliminação de DQO. Entretanto, esse processo é praticamente ineficiente na remoção de cor do efluente.

A remoção de cor dos efluentes é um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias têxteis, em face da grande diversidade de corantes utilizados. A capacidade de remoção de cor utilizando carvão ativado, peróxido de hidrogênio ou outros agentes de descoloração é bem

conhecida pelas indústrias, entretanto, os custos e a operacionalidade desses processos de polimento dificultam seu uso em larga escala. A ozonização é uma técnica que tem sido sugerida na literatura nos últimos anos como um potencial alternativo (LIN e LIN, 1993). O ozônio é um poderoso gás oxidante e freqüentemente usado como um tratamento combinado com outros processos para o tratamento de efluentes de uma ampla faixa de indústrias (CARRIÈRE, JONES e BROADBENT, 1993).

NAYME (1997), citado por MELO FILHO (1997), mostra que o ozônio reage facilmente com a maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis. O ozônio tem demonstrado habilidade em destruir os corantes, mas, mesmo em altas doses, não converte completamente a matéria orgânica em CO_2 e água, necessitando portanto estar associado a um outro processo de tratamento. Sendo assim, a combinação do processo biológico de biomassa fixa com a oxidação por ozônio representa uma possível alternativa para o tratamento de efluentes têxteis.

O presente trabalho constitui-se uma seqüência das pesquisas realizadas por WOLFF (1997), BARTHEL (1998) e SALES (1999) sobre tratamento de efluentes têxteis através de processo com biomassa fixa (leito fluidizado trifásico aeróbio), combinando com oxidação por ozônio, com pré ou pós-ozonização do efluente, dando continuidade igualmente às pesquisas realizadas por MELO FILHO (1997).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Estudar a tratabilidade de efluentes têxteis combinando tratamento biológico, em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, com tratamento químico, através de ozonização.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis, através de ensaios com duração superior a 10 dias.
- Verificar a estabilidade do reator de leito fluidizado em relação às variáveis do tratamento: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), pH, Oxigênio Dissolvido (OD) e temperatura.
- Avaliar o efeito da pré e da pós-ozonização na qualidade do efluente tratado, principalmente em relação à remoção de cor de efluentes têxteis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SITUAÇÃO ATUAL DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira. No estado de Santa Catarina essas indústrias localizam-se principalmente no Vale do Itajaí. Segundo dados da FIESC (Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina), publicados em 1998, são 3293 micro, 412 pequenas, 111 médias e 31 grandes indústrias, totalizando 3847. O complexo têxtil (inclusive vestuário, calçados e artefatos de tecidos) emprega cerca de 91 mil trabalhadores, e é responsável por 12% das exportações catarinenses (US\$ 330 milhões) e por 8% de ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços) estadual.

O setor têxtil no Brasil consome atualmente cerca de 20 toneladas/ano de corantes, cerca de 20% desse montante produzido se perde nos resíduos gerados pelo processamento têxtil (KUNZ *et al.*, 1998).

As indústrias têxteis estão entre as indústrias que mais consomem água. Elas usam, aproximadamente, 100 m³ de água e emitem cerca de 100 kg de DQO por tonelada de tecido produzido (JEKEL, 1997, citado por BERGNA, BIANCHI e MALPEI, 1999). A remoção de cor é uma das tarefas mais difíceis no processo de tratamento de efluentes têxteis. O residual de cor tem limitado os processos de reciclagem de água. Quando as descargas de efluente são lançadas no sistema de esgoto ou no meio ambiente, a remoção de cor é também essencial para minimizar os danos ecológicos e cumprir com a legislação (KARCHER, KORNMÜLLER e JEKEL, 1999).

3.2. CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil tem uma natureza variável em função dos materiais usados, técnicas empregadas, produtos químicos aplicados, operações e processos envolvidos. Essas variações podem ser observadas na caracterização e na tratabilidade dos efluentes.

Segundo SCHÖNBERGER e KAPS (1994), citados por ROTT e MINKE (1999), a composição de efluente bruto misto em uma indústria de processamento têxtil (TPI) pode ser caracterizado da seguinte forma:

- cor intensa, devido a grande quantidade de corantes não fixados;
- altas temperaturas, utilizadas em muitas etapas do processamento;
- concentração de matéria orgânica equivalente a de esgoto doméstico;
- grande quantidade de DQO refratária, causada pelos corantes e auxiliares têxteis sintéticos (TA) de alto peso molecular;
- alta condutividade, por causa do caráter salino de muitos TA;
- altas concentrações de AOX (Haleto Orgânicos Adsorvíveis), sulfito e metais pesados devido a agentes alvejantes clorados e halógenos, enxofre ou metal pesado contido, em muitos casos, nos corantes;
- alto conteúdo de fosfato, adicionado na forma de polifosfatos para o abrandamento da água dura utilizada nos processos.

Os metais pesados se encontram como íons metálicos ligados às moléculas de corantes. Os principais são: cobre (Cu), cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni), em quantidades compreendidas entre 2 a 5%. Podem ser partes constitutivas dos produtos, como a Decrolina (BASF) ou bronze metálico usados na estamperia. Esses produtos são derivados de Cu/Zn. Outra fonte de metais pesados são as impurezas de TiO_2 (Dióxido de Titanium) encontradas nos pigmentos (SANIN, 1997).

A determinação da concentração de AOX serve para controlar substâncias como PCP (fenóis clorados) e PCB (biofenilos policlorados), etc. A verificação se fundamenta em determinar a presença de cloro, bromo e iodo. Do ponto de vista ecológico e tóxico, os compostos orgânicos halogenados devem ser catalogados como muito perigosos devido ao prolongado tempo de vida no subsolo, que supera em muitos casos a 10 anos. O tempo de permanência na água dos solventes clorados é de 1000 a 6000 anos (SANIN, 1997).

De acordo com BRAILE e CAVALCANTI (1979), os despejos compostos resultantes da composição dos despejos das várias seções, constituem-se principalmente em:

- orgânicos: amido dextrina, gomas, glucose, graxas, pectina, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes;
- inorgânicos: hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto.

Os despejos têm um pH variando entre 8 e 11; uma turbidez coloidal acinzentada; a cor depende do corante usado com predominância; o teor de sólidos totais varia de 1000 a 1600 mg/l; a DBO, de 200 a 600 mg/l; a alcalinidade total de 300 a 900 mg/l; o teor de sólidos em suspensão de 30 a 50 mg/l; e o teor de cromo, às vezes, é superior a 3 mg/l. O volume de despejo é muito grande, variando de 120000 a 380000 litros por 1000 metros de tecido processado.

Para o estado de Santa Catarina, MARTINS (1997) apresenta os valores médios das características físico-químicas dos efluentes gerados em diversas indústrias, ao longo do ano de 1995.

Tabela 1. Características médias dos efluentes têxteis de SC

PARÂMETROS	VALORES
Temperatura (°C)	35 a 40
pH	7,2 a 11,7
DQO (mg/l)	1050 ± 380
DBO (mg/l)	315 ± 120
Sólidos Sedimentáveis (ml/l)	3 ± 2

Fonte: MARTINS, 1997

A DQO solúvel de uma indústria de acabamento e tingimento de malha tipo "cotton", que realiza alvejamento, tingimento e rinsagem (estação 1), representa 95% da DQO total, e 84% do efluente das operações de tingimento de fios e carpetes e produção de cobertores a partir de fibras acrílicas (estação 2). Ambos os efluentes contém baixas concentrações de nitrogênio e fósforo (GERMIRLI BABUNA *et al.*, 1999). Segundo os mesmos autores, a caracterização convencional não revela maiores diferenças entre esses efluentes, porém os testes de tratabilidade biológica indicaram que o efluente da estação de tingimento dos fios e fibras acrílicas exibiram todas as características de um efluente não-biodegradável, principalmente devido aos corantes e produtos químicos auxiliares associados ao processo. A oxidação química parcial destes efluentes com H₂O₂ mostrou uma DQO com características predominantemente biodegradáveis, tendo somente uma fração inerte de 4%. Estudos experimentais mostraram que a maioria das propriedades cinéticas e estequiométricas dos

efluentes da estação 1 e 2 (parcialmente oxidado com H_2O_2) são comparáveis com aqueles de esgotos domésticos, com a exceção de uma taxa de hidrólise muito menor.

3.3. CORANTES

A remoção de cor dos efluentes têxteis vem sendo alvo de muita atenção nos últimos anos, não somente por causa de sua toxicidade, mas principalmente devido ao aspecto visual. As moléculas de corantes são polímeros altamente estruturados, por isso eles são muito difíceis de serem degradados biologicamente e não podem ser tratados eficientemente por um processo de lodos ativados ou qualquer combinação de métodos biológicos, químicos e físicos (LIN e LIN, 1993).

Os corantes sintéticos são usados extensivamente na indústria têxtil e tinturaria, impressão de papel, fotografia e como aditivos em derivados de petróleo. Existem diferentes classes de corantes sintéticos, os quais são denominados, em função da estrutura química do grupo cromóforo, como: azo, trifenilmetano, heterocíclicos, antraquinonas e poliméricos. O uso cada vez mais difundido desses corantes deve-se, principalmente, a fatores como: facilidade de produção e baixo custo, constância de estrutura e grande variedade de cores (MORAES *et al.*, 1997).

Certamente, a maioria dos efluentes coloridos têm sido produzidos desde que os corantes foram inventados. A escala de produção e a natureza dos corantes mudaram drasticamente com o passar dos anos e, conseqüentemente, tendo um impacto cada vez maior na natureza. Segundo BISHOP (1996), atualmente, a produção de corantes é de cerca de 700.000 toneladas por ano, sendo que desses mais de 50% são usados na indústria têxtil e uma menor quantidade é utilizada para couro, papel, etc.

Segundo WEBER e STICKNEY (1993), citados por MORAIS *et al.* (1999), estimativas recentes indicam que, aproximadamente, 12% dos corantes têxteis sintéticos são perdidos a cada ano durante as operações de manufatura e processamento, e que 20% desses corantes perdidos entram no meio ambiente através dos efluentes resultantes das estações de tratamento. Isto, segundo BISHOP (1996), seria de aproximadamente 100.000 toneladas de corantes por ano.

3.3.1 Os corantes e a sua degradação

A maior categoria de corantes sintéticos em uso pertence àqueles classificados como azo corantes. Atualmente, quase 40.000 azo corantes são de uso comercial. Os azo corantes são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$), ligados a um ou mais núcleos aromáticos (BISHOP, 1996).

Infelizmente, a maioria dos azo corantes não são biodegradados sob condições aeróbias. Entretanto, em condições anaeróbias, muitos tipos de bactérias podem reduzir os corantes, rompendo a ligação e formando aminas aromáticas como benzidina, acetilbenzedina, etc. Normalmente, esses corantes não possuem efeitos citotóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos, mas as aminas produzidas pelo rompimento das ligações podem ser recalcitrantes, não podendo ser biotransformadas sob condições anaeróbias. Há indicativos de que muitas aminas aromáticas podem ser biodegradáveis aerobicamente. Com isso é possível a completa mineralização desses compostos através do rompimento das ligações dos azo corantes sob condições anaeróbias seguido pela mineralização dos compostos intermediários através de processos aeróbios (BISHOP, 1996).

TAN *et al.* (1998), citados por FITCH, MURPHY e SOWELL (1999), também descreveram a integração de condições aeróbias e anaeróbias em um simples bioreator para a completa mineralização dos azo corantes.

Comercialmente, os corantes reativos são uma classe muito importante de corantes têxteis, cujas perdas através do processamento são particularmente significantes (MORAIS *et al.*, 1999). Devido a sua boa solubilidade em água e pobre biodegradabilidade eles são difíceis de serem eliminados através dos processos físico-químicos e biológicos. O tratamento biológico aeróbio convencional tem provado insucesso na degradação dos corantes reativos. A descoloração anaeróbia tem sido usada, mas ela não atinge a completa decomposição, e os metabólitos – aminas aromáticas – podem ser mais tóxicos que os corantes originais (SOSATH e LIBRA, 1997, citados por KARCHER, KORNMÜLLER e JEKEL, 1999).

3.4. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE COR

Há diversos métodos praticados para descolorir efluentes com corantes, mas eles não podem ser usados individualmente para tratar efluentes contendo corantes solúveis e

insolúveis. Por exemplo, o processo de coagulação pode efetivamente descolorir efluentes contendo corantes insolúveis, tais como os corantes dispersos. Entretanto, ele não funciona bem para os corantes solúveis, como os reativos. Os corantes solúveis podem ser efetivamente descoloridos por processo de oxidação, como a ozonização. Embora esse processo não possa descolorir corantes insolúveis (PERKINS, JUDKINS e PERRY, 1980). Segundo KUO (1992), as operações de tratamento para remoção de cor incluem adsorção, ozonização e precipitação química. Cada tratamento tem seus méritos e limitações na aplicação. A adsorção com carvão ativado não é adequada para corantes insolúveis. Os processos biológicos não são efetivos para descolorir corantes comerciais, porque muitos deles são tóxicos aos organismos usados no processo. O reagente de Fenton, que usa um sistema de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, tem se mostrado efetivo em descolorir ambos os corantes, solúveis e insolúveis. No processo, há um grande volume de lodo criado durante a coagulação que é gerado pelos íons ferrosos.

3.4.1 Remoção de cor através da biodegradação de corantes

Fungos filamentosos têm sido usados para remover a cor de efluentes têxteis por adsorção. Uma cepa de *Pycnoporus cinnabarinus* foi capaz de descolorir pigmentos das estações de tratamento. Corantes reativos têm sido tratado por actinomicetos e cepas imobilizadas de *Pseudomonas* (ZHOU e ZIMMERMANN, 1993, citados por KIRBY, MULLAN e MARCHANT, 1995)

KIRBY, MULLAN e MARCHANT (1995) estudaram a descoloração de um efluente têxtil artificial por *Phanerochaete chrysosporium*. Eles testaram nove corantes têxteis sintéticos. *P. chrysosporium* descoloriu seis destes nove corantes na presença de glicose, e três corantes têxteis foram descoloridos na ausência de uma fonte de carbono primária. Após 7 dias a descoloração foi completa. Certos corantes podem ser metabolizados como única fonte de carbono e energia pelo *P. chrysosporium*.

MORAES *et al.* (1997), utilizando lignina peroxidase produzida a partir de culturas de *P. chrysosporium* e álcool veratrílico como indutor, obtiveram a completa degradação (100%) do corante azul de metileno, em um tempo inferior a 15 minutos (temperatura de 28°C). Uma degradação superior a 95% foi observada para efluente têxtil, com tempos de reação inferiores a 3 minutos (temperatura 37°C). Conforme os autores, o tratamento de efluentes contendo corantes, apresenta o sério inconveniente de envolver muitas espécies químicas de estrutura

diversa. Em função da ação das peroxidases estarem intimamente relacionadas com a estrutura do substrato, a eficiência do tratamento enzimático de efluentes têxteis é significativamente influenciada pela sua composição, devendo cada efluente ser estudado isoladamente.

MORAES *et al.* (1998) estudaram a eficiência de diferentes fungos ligninolíticos no processo de descoloração de corantes utilizados na indústria têxtil e também do efluente derivado da mesma. Os fungos *Lentinus edodes* CCT 4519, *Trametes versicolor* CCT 4521, *Trametes villosa* CCT 5567 e *Phanerochaete chrysosporium* BKM 1767 foram cultivados em meio ágar batata acrescido do corante ou do efluente (10%). Foram testados os corantes azul reativo 19 (0,05%), vermelho reativo 195 (0,025%), amarelo reativo 145 (0,05) e preto reativo 5 (0,05%), e determinados halos de crescimento e de descoloração. A maior eficiência na descoloração dos corantes e do efluente foi obtida com a utilização do fungo *L. edodes* CCT 4519. O fungo *T. versicolor* CCT 4521 também mostrou boa eficiência na descoloração dos corantes, sendo que nesse fungo o halo de descoloração foi maior que o halo de crescimento no início do tratamento. *T. villosa* CCT 5567 só mostrou descoloração para o corante azul reativo 19. *P. chrysosporium* BKM 1767 não apresentou halo de descoloração, mostrando um rápido crescimento do fungo em toda a placa e então a descoloração do meio.

3.4.2 Remoção de cor por processos avançados

O uso de um processo fotocatalítico na presença de dióxido de titânio (TiO_2) consegue degradar muitos tipos diferentes de corantes, e pode ser uma alternativa efetiva como um processo de tratamento avançado para a reutilização de efluentes têxteis. Embora esse sistema possa ser aplicado para uma completa descoloração e alto grau de remoção de DQO dos efluentes têxteis, é difícil recuperar o catalisador (TiO_2) dos sistemas em suspensão. LI e ZHAO (1999), trabalhando com efluente de uma tinturaria, utilizaram um reator biológico com aeração prolongada, um reator fotocatalítico e um filtro de membrana. Após o tratamento biológico, o efluente passou por um filtro de areia para retirar o residual de biomassa e sólidos suspensos antes de seguir para o reator fotocatalítico. No processo avançado de fotoxidação, o efluente foi tratado em um fotorreator, em que o TiO_2 em suspensão foi empregado como catalisador. Para recuperar o TiO_2 da suspensão, um filtro de membrana foi usado para separar e reciclar as partículas de TiO_2 . Segundo os mesmos autores, o sistema de fotoxidação/microfiltração pode ser efetivamente usado como um processo de tratamento

avançado para melhorar a qualidade dos efluentes têxteis, inicialmente tratados por um processo biológico. Uma completa descoloração e redução de mais de 90% de DQO pode ser encontrado dentro de 10 a 20 horas.

3.4.3 Remoção de cor por peróxido de hidrogênio catalisado

Um forte efeito de descoloração pode ser obtido catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio com a luz ultravioleta (UV) ou sais de ferro (SANIN, 1997). PAK e CHANG (1999) desenvolveram uma nova tecnologia de oxidação com peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador heterogêneo de Fe/MgO, para demonstrar a viabilidade de remoção de cor dos efluentes com corantes. Nos testes realizados em batelada, com efluente sintético preparado a base de corantes reativos e dispersos, alcançou-se uma rápida descoloração dos corantes, que foram degradados a moléculas de baixo peso molecular e, posteriormente, parte deles foi mineralizado. Segundo os mesmos autores, o efluente de uma indústria de produção de corantes, solúveis e insolúveis, foi completamente descolorido e, aproximadamente, 30% da DQO foi removida pela oxidação catalítica usando como catalisador o Fe/MgO em reator de leito fluidizado, com fluxo contínuo e temperatura ambiente, durante 30 dias de operação.

3.4.4 Remoção de cor por adsorção

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente usado, porém, é relativamente ineficaz na remoção de alguns corantes dispersos, tintas e pigmentos. É muito mais efetivo para descolorir águas que contenham corantes reativos, básicos e ácidos.

São utilizadas duas formas de carvão ativado no tratamento de efluentes: o carvão ativado granular e o carvão ativado em pó. O sistema com carvão ativado granular oferece as seguintes facilidades: armazenamento e movimento do carvão, equipamento de adsorção e planta de reativação. A principal desvantagem da adsorção com carvão ativado granular é sua forma lenta da adsorção ($1-2 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$). 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.

Em resumo, a adsorção sobre carvão ativado granular é aplicável em processos descontínuos e com baixas concentrações de cor (SANIN, 1997).

Um novo adsorvente promissor para a remoção de corantes reativos por adsorção é uma gaiola composta de "cucurbituril". O "cucurbituril", um produto de condensação cíclica de "glycoluril" e formaldeído, foi mencionado pela primeira vez em 1905 e redescoberto nos anos 80. O composto com 6 filas sistemáticas foi batizado de "*cucurbituril*", porque sua estrutura lembra uma abóbora (família *cucurbitaceae*). Experimentos recentes mostraram sua extraordinária capacidade de adsorção para vários tipos de corantes têxteis (KÄRCHER, KORNMÜLLER e JEKEL, 1999).

3.4.5 Remoção de cor por precipitação química

Esta técnica usa um coagulante e produz flocos junto com os materiais corantes. Os flocos são então separados da solução aquosa através da sedimentação física. O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$) é o coagulante mais largamente usado (EDZWALD, 1993, citado por TAN, TENG e MOHD OMAR, 2000). É extensivamente usado no tratamento de efluentes e água potável, com diferentes características, devido ao seu bom desempenho. As vantagens da coagulação-floculação são: tecnologia comprovada, produtos químicos disponíveis e equipamentos simples, por outro lado é um processo que requer muito espaço, altos custos de produtos químicos e manuseio, destino adequado do grande volume de lodo, além de apresentar uma grande sensibilidade as variações de pH e temperatura (SANIN, 1997).

ROTT e MINKE (1999), trabalhando com processo de reciclagem de água de efluentes mistos provenientes do processamento têxtil, desenvolveram um sistema combinando as seguintes etapas: tratamento biológico aeróbio (lignita coque), seguido de precipitação/floculação com sedimentação e filtração, e no final um processo de adsorção por carvão ativado. A eficiência de cada etapa de tratamento foi calculada sobre os parâmetros DQO e SAC (Coeficiente de Adsorção Espectral). A principal eliminação de DQO foi obtida no processo biológico, porém, este somente descoloriu 15-18%. Sendo que a maior parte dos corantes foi removida na etapa de precipitação/floculação, com a eliminação de 31% da DQO. Os filtros de carvão ativado pouco contribuíram para a remoção de DQO e SAC.)

TAN, TENG e MOHD OMAR (2000) estudaram o uso de cloreto de magnésio como coagulante e compararam com coagulantes bem conhecidos como o sulfato de alumínio e

cloreto de polialumínio (PAC) na remoção de corantes reativos. A taxa de remoção depende significativamente do valor do pH da solução de corantes. A faixa efetiva de pH para o tratamento com $MgCl_2$ está entre 10,5 e 11, e acima desta faixa a percentagem de remoção de cor diminui enormemente. Uma taxa de remoção de cor de mais que 90% foi obtida em pH 11, com uma dose de 4 g de $MgCl_2/l$ de solução de corante. O tempo de sedimentação dos flocos tratados com PAC e alumínio é praticamente o mesmo, na faixa de 13-24 minutos, enquanto para o sistema tratado com $MgCl_2$ é de menos de 3 minutos. Para o tratamento de efluentes de tingimento e estampa de uma indústria por $MgCl_2$, os autores obtiveram taxas de remoção de 97,9% de cor, 88,4% de DQO e 95,5% de sólidos suspensos.

3.4.6 Remoção de cor por membranas

Os processos com membranas incluem várias técnicas, nas quais a pressão é utilizada para passar o efluente sobre uma membrana semipermeável. Essa membrana permite que a água atravesse, mas impede a passagem de substâncias solúveis que estão contidas no efluente. Dependendo do processo utilizado, pode-se eliminar da água substâncias de distintos pesos moleculares. Segundo SANIN (1997), pode-se distinguir quatro processos:

3.4.6.1 Microfiltração

As membranas retêm somente partículas maiores de $0,1 \mu$, sem dissolver. É usada em clarificação ou pré-filtração.

3.4.6.2 Ultrafiltração

Permite que passem moléculas pequenas e eletrólitos e retém substâncias orgânicas de alto peso molecular dissolvidos em água. Tendo em conta que as moléculas de corantes se agregam em presença de eletrólito, pode-se conseguir retenção muito alta usando ultrafiltração.

3.4.6.3 Nanofiltração

Retém substâncias orgânicas de baixo peso molecular (300g/mol. ou menos) e sais polivalentes. Sais simples a atravessam.

3.4.6.4 Osmose inversa (hiperfiltração)

Tem poros muito finos e é capaz de reter sais simples. O filtrado será água pura. É usada em plantas dessalinizadoras na produção de água potável.

As membranas usadas na nanofiltração ou ultrafiltração são as mais convenientes para o tratamento de efluentes têxteis. Os avanços nos desenhos das membranas e o custo crescente da água se combinam para reativar o interesse nessa tecnologia.

O processo de filtração por membrana reduz potencialmente o volume de efluente para a etapa de oxidação seguinte, enquanto simultaneamente recupera o sal. Esse processo pode ser usado para separar dois ou mais componentes de um efluente pelo seu peso molecular (WU, EITEMAN e LAW, 1998). Segundo JUANG e LIANG (1993), citados pelos mesmos autores, processos têm sido desenvolvidos para remoção de metais pesados dos efluentes usando ultrafiltração e complexação dos íons metais com polímeros de maior peso molecular.

Em processos de reciclagem de água de efluentes mistos provenientes do processamento têxtil, a ultrafiltração é usada para remover compostos orgânicos de alto peso molecular, e a nanofiltração, para remover compostos de pequeno peso molecular. A ultrafiltração é projetada para uma remoção de DQO de 30%, e a nanofiltração para 90% de remoção. Efluentes de tingimento e acabamento são dessalinizados por meio de osmose reversa. O uso dos processos de membrana, como ultrafiltração e osmose reversa, tem se expandido como uma técnica para separação seletiva dos auxiliares têxteis sintéticos (TA) e corantes (ROTT e MINKE, 1999).

ROZZI, ANTONELLI e ARCARI (1999), trabalhando com módulos de filtração por membranas, em escala piloto, obtiveram um permeado produzido pela nanofiltração, alimentado com o permeado da microfiltração utilizando membranas cerâmicas, bastante satisfatório e totalmente aceitável para a reutilização da água nas indústrias têxteis. Cálculos preliminares sobre o processo de filtração por membrana indicaram que o mesmo não pode ser transferido para escala real, em função do alto preço das membranas de microfiltração por cerâmica e a alimentação de altas dosagens de coagulantes.

Embora, com os processos de filtração por membranas é possível obter uma água de melhor qualidade para a reutilização, eles também produzem concentrados que contém muitos sais e residual de poluentes orgânicos. A DQO refratária pode ser reduzida por uma oxidação química apropriada tal como a ozonização, para aumentar a fração biodegradável antes de ser reciclado para um biotratamento secundário, mas o sal não pode ser reduzido a não ser pelo uso de processos muito caros como eletrodialise e evaporação. As principais inconveniências das membranas no tratamento avançado de efluentes são: os custos, que ainda são bastante altos, o aumento do impacto do lançamento do retido sobre as estações de tratamento convencionais e sobre os corpos de água receptores. No momento, a melhor solução para a reciclagem de efluentes têxteis parece ser um processo incluindo adsorção com carvão ativado granular (GAC), possivelmente precedido por uma etapa de ozonização, que é necessário em qualquer caso por causa do limite rigoroso no lançamento de efluentes com cor e surfatantes (ROZZI *et al.*, 1999).

3.4.7 Remoção de cor por ozônio

A redução de cor utilizando ozônio ocorre por oxidação. Esse processo ataca especificamente as cadeias conjugadas que conferem cor as moléculas de corantes (RICE e BROWNING, 1981, citados por WU, EITEMAN e LAW, 1998). O ozônio tem demonstrado habilidade em destruir os corantes, mas, mesmo altas doses de ozônio, não converte completamente a matéria orgânica em CO₂ (Dióxido de Carbono) e água, particularmente para efluente de corantes contendo surfatantes e matéria em suspensão (LIN e LIN, 1992). Diversos estudos relataram somente uma redução parcial da DQO, mesmo quando a cor tem sido largamente removida (LIN e LIN, 1992; PERKOWSKI, KOS e LEDAKOWICZ, 1996). Felizmente, pequenas doses de ozônio têm sido suficientes para decompor certos complexos químicos e alcançar a sua biodegradação (SNIDER e PORTER, 1974, citados por WU, EITEMAN e LAW, 1998). De acordo com GÄHR, HERMANUTZ e OPPERMANN (1994), a ozonização de corantes não gera mais químicos tóxicos biologicamente. De fato a biodegradação parece ser um excelente meio para aumentar a ozonização dos efluentes (PERKOWSKI, KOS e LEDAKOWICZ, 1996).

Embora a ozonização reduza a cor dos efluentes, ela não afeta as concentrações de sais e metais pesados, mas pode tornar os metais pesados mais disponíveis biologicamente (WU, EITEMAN e LAW, 1998). De acordo com os estudos realizados por RICE e BROWNING,

1981, citados por BALL *et al.* (1997), todos os metais pesados são facilmente oxidados pelo ozônio. Entre os metais pesados específicos, que têm sido oxidados sob condições de tratamento de efluentes, incluem-se arsênio, alumínio, chumbo, níquel, cromo, cobre, cobalto, bário, zinco, cádmio, e complexos orgânicos de alguns desses metais. NETZER e BOWERS (1975), citados pelos mesmos autores, mostraram que uma grande percentagem desses metais é removida em condições alcalinas, ajustando com cal, e que metais dissolvidos remanescentes são precipitados pelo ozônio. O tratamento combinado com cal seguido pelo ozônio resultou em um percentual maior que 99,5% de remoção de alumínio, cádmio, cromo, cobalto, cobre, ferro, chumbo, manganês, níquel e zinco.

3.4.7.1 Remoção de cor por processos combinados com ozônio

Diversos processos têm sido usados em conjunto com ozônio para aumentar os níveis de oxidação das moléculas e oxidar um maior espectro de compostos orgânicos (VOLK *et al.*, 1997).

WU, EITEMAN e LAW (1998) usaram a filtração com membrana e a ozonização para tratar e parcialmente reciclar efluente da operação de tingimento com corantes reativos que contém cobre. Ao reduzir a cor do filtrado, esta solução contendo sal poderia ser reciclada para o banho de corantes. O efluente retido do processo de filtração, com um volume significativamente menor, foi ozonizado para remover a cor, produzindo uma solução menos colorida de alta concentração de metais pesados.

LIN e LIU (1994) realizaram experimentos de ozonização em um reator com leito de enchimento para avaliar a eficiência desse processo na remoção de cor e DQO de efluentes têxteis. Os resultados mostraram que a descoloração pode ser encontrada em menos de 5 minutos de ozonização, devido ao bom sistema de contato ar/líquido do tipo contracorrente.

No tratamento contínuo de efluentes têxteis, LIN e LIU (1994) combinaram a utilização de três processos. Primeiramente, o efluente foi tratado por coagulação química usando PAC (Cloreto de Polialumínio) e polímero para remoção de DQO e sólidos suspensos (SS). Em seguida, foi realizada a ozonização em um reator com leito de enchimento para quebrar as moléculas de corantes causando a descoloração. No final, o efluente foi tratado por um digestor aeróbio para reduzir ainda mais a DQO. Os resultados mostraram um aumento na transparência do efluente devido a eficiente remoção de SS pelo PAC e polímero, entretanto, a

coagulação química não foi efetiva na descoloração. Com a ozonização do efluente da coagulação química, a cor do efluente foi completamente removida em, aproximadamente, 3 minutos de ozonização, devido ao bom sistema de contato ar/líquido, do tipo contracorrente. No efluente bruto, sem a coagulação química, 4 minutos de ozonização foram suficientes para a completa descoloração. A combinação de todos os processos possibilitou uma redução superior a 80% de DQO.

LIN e LIN (1993) combinaram a ozonização seguida de coagulação química com sulfato de alumínio ou uma combinação de polímero e PAC. Essa combinação de processos possibilitou uma redução de DQO de mais de 70%. Os experimentos de ozonização foram realizados em um sistema de múltiplos reatores, para avaliar a eficiência desse processo na remoção de cor e DQO de efluentes têxteis. Com esse sistema de reatores, a completa descoloração foi obtida em menos de 10 minutos de ozonização. No entanto, esse tempo é maior do que aquele observado por LIN e LIU (1994), quando foi usado outro sistema de reatores de contato.

Segundo BONOMO *et al.* (1995), ROZZI *et al.* (1997), citados por BERGNA, BIANCHI e MALPEI (1999), é possível alcançar a qualidade de água desejada para reuso nas indústrias têxteis, através da adsorção com carvão ativado granular (GAC) e a nanofiltração, depois da clariflocação. A adição da ozonização, antes da adsorção ou da nanofiltração, reduz mais a cor e surfatantes, mas com um aumento significativo nos custos de capital e operação.

Conforme BERGNA, BIANCHI e MALPEI (1999), o carvão tem a menor capacidade de adsorção específica no tratamento de efluente ozonizado, e a maior para efluente filtrado e floculado, em termos de DQO. Isso confirma que a adsorção do carvão é menos efetiva depois da ozonização, provavelmente devido a menor dimensão das moléculas. O aumento significativo na capacidade de adsorção específica depois da flocação pode ser explicado com a remoção de orgânicos coloidais que evidentemente competem com a adsorção de orgânicos dissolvidos. Em termos de absorvância, diferenças não significativas na capacidade de adsorção são observadas entre efluentes filtrado e filtrado + floculado, mas a redução é evidente no caso do efluente ozonizado.

A pré-ozonização de efluentes têxteis reduz a geração de lodo em até 40%, como consequência da diminuição da taxa de coagulante, mas é praticamente ineficaz na redução da concentração de DQO, quando utiliza baixas doses de ozônio (MELO FILHO, 1997). De acordo com o autor, o ozônio reage facilmente com a maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis, promovendo a descoloração dos mesmos. A ozonização combinada com o processo de coagulação-flocação representa uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes têxteis.

De acordo LIN e LIN (1993), a ozonização é altamente efetiva na remoção de cor desses efluentes, entretanto, é pouco eficiente na redução da concentração de DQO.

3.5. OZÔNIO

3.5.1 Ozônio e suas propriedades

A utilização do ozônio como agente oxidante e desinfetante, embora empregado em grande escala em alguns países da Europa Ocidental (França, Alemanha, Suíça, etc.), Europa Oriental (Rússia, Hungria, etc.) e mais recentemente redescoberto pelos norte-americanos, tem sido no Brasil limitada ao tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais e processos de tratamento de água, visando aplicações específicas em processos industriais (EIGER, FERREIRA FILHO e LAGE FILHO, 1998).

O ozônio é uma molécula composta por três átomos de oxigênio, ao invés dos usuais dois átomos componentes do oxigênio atmosférico. Trata-se de um gás instável, parcialmente solúvel em água, com um ponto de ebulição de -112°C (à pressão atmosférica) e uma densidade 1,5 vezes superior a do oxigênio. É o segundo oxidante mais poderoso empregado como desinfetante no tratamento de águas, com um potencial de 2,07 V (a 25°C contra eletrodo padrão de hidrogênio), além de ser um potente branqueador. É excedido em seu potencial de oxidação apenas pelo flúor (KINMAN, 1975, citado por GRASSI e JARDIM, 1993).

O ozônio é um gás incolor, tóxico, com odor pungente característico, que ataca o trato respiratório e é facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg/l). Por razões de segurança, recomenda-se que a concentração máxima de ozônio no ar seja inferior a $0,2\text{ mg/m}^3$ (0,1 ppmv) para tempos inferiores a 8 horas e inferior a $0,4\text{ mg/m}^3$ (0,2 ppmv) para tempos de exposição inferiores a 10 minutos (EIGER, FERREIRA FILHO e LAGE FILHO, 1998).

As reações do ozônio em efluentes pode ser dividida em dois tipos: reações de ozonização direta e reações de decomposição de radicais livres. As reações diretas do ozônio envolvendo o O_3 molecular são altamente seletivas e relativamente lentas quando comparadas com reações envolvendo radicais hidroxila (OH) livres. O radical hidroxila reage um milhão à um bilhão de vezes mais rápido que o ozônio. Estes radicais tem um potencial de oxidação

muito maior e são muito menos seletivos em suas reações que o próprio ozônio (BALL *et al.*, 1997). De acordo com BOLLYKY e SILER (1989), citados por MELO FILHO (1997), sob condições de pH ácido ou neutro, o ozônio molecular dissolvido reage com materiais orgânicos, e em condições de pH alcalino, o ozônio decompõe-se primeiramente para formar radicais hidroxila (OH), os quais reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos.

3.5.2 Produção de ozônio

Por se tratar de um gás instável e altamente reativo, o ozônio não pode ser armazenado e nem transportado, necessitando ser gerado no local onde será utilizado (GRASSI e JARDIM, 1993). A estabilidade do ozônio dissolvido ou sua meia-vida é afetada pelo pH, pela luz ultravioleta, pela concentração de ozônio aplicada, pela concentração de consumidores de radicais hidroxila tais como os íons carbonato e bicarbonato, ferro e manganês (LANGLAIS, RECKHOW e BRINK, 1991).

Segundo NEBEL (1981), citado por MELO FILHO (1997), o ozônio pode ser gerado de diversas maneiras, mas, basicamente, o oxigênio é introduzido em uma célula, onde ocorre a descarga elétrica produzida por uma fonte elétrica de alta voltagem.

De acordo com GRASSI e JARDIM (1993), a técnica mais comum, empregada na geração do ozônio, é a descarga em plasma frio, na qual o O_3 é formado pela decomposição do oxigênio molecular. Esses átomos, gerados na decomposição do oxigênio molecular, reagem quase que imediatamente com a molécula de oxigênio para formar o ozônio.



Geradores de larga escala podem produzir até 600 kg/dia de ozônio quando a alimentação é feita com oxigênio. Quando se utiliza ar seco, a eficiência do processo diminui cerca de 50%. Produzido pelo método de descarga em plasma frio, o ozônio gerado no ar atinge concentrações que variam entre 1 e 3%, e a partir do oxigênio, entre 3 e 7%.

O ozônio também pode ser gerado por meio da luz ultravioleta (UV), embora de menor rendimento, esses geradores são vantajosos, em pequenas plantas, pelo baixo custo e facilidade de manutenção (GRASSI e JARDIM, 1993). Esses geradores são usados na

preservação de alimentos, em cervejarias e em dutos de condução de ar em hotéis e hospitais. Por produzirem baixas concentrações de ozônio, não são utilizados no tratamento de água, porque a eficiência de transferência de ozônio do ar para a água é baixa, além da necessidade de se utilizar um grande volume de ar (DI MATTEO, 1992, citado por DALSSASSO, 1999).

Recentemente foram desenvolvidas células eletrolíticas capazes de produzir ozônio diretamente no meio aquoso, através de eletrólise. Esse processo é mais econômico que o de descarga elétrica (efeito corona) e capaz de produzir altas concentrações de ozônio diretamente dissolvido na água. A capacidade de produção é de 5,0 g ozônio/h, porém, somente em águas com características físico-químicas de potabilidade (especialmente ausência de turbidez e coloração). A produção de ozônio é de aproximadamente 5 g/kWh. Em função destas limitações, utiliza-se este tipo somente para a desinfecção de águas potáveis ou de uso farmacêutico (LIMA e KOLLNBERGER, 1999).

Quando necessita-se de grandes quantidades de ozônio e maiores concentrações desse gás, a tecnologia de descarga elétrica (efeito corona) deve ser aplicada. Essa descarga fornece energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação, oxigênio-oxigênio, e formar o ozônio com outra molécula de oxigênio (NEBEL, 1981, citado por MELO FILHO, 1997).

3.5.3 Reações do ozônio na água

Quando aplicado na água, o ozônio reage com contaminantes produzindo moléculas inócuas precipitadas e gerando oxigênio como subproduto. A ação do ozônio é extremamente rápida ($< 1/10$ s) e não seletiva (mata todos os microrganismos: bactérias, fungos, bolores, vírus, etc.). Segundo LIMA e KOLLNBERGER (1999), resumidamente, as capacidades do ozônio são:

- reduz metais às suas formas insolúveis (normatização);
- destrói hidrocarbonetos por desassociação (quebra das cadeias);
- solidifica (mineraliza) compostos orgânicos dissolvidos, causando a sua coagulação e precipitação;
- eleva o potencial redox da água, causando microfloculação (microprecipitação) dos patogênicos e pirógenos destruídos, que podem facilmente ser removidos por filtração;
- o tempo de reação é tão reduzido que não há residual remanescente na água.

3.5.4 Dosagem requerida

Diferentes aplicações requerem diferentes dosagens de ozônio. Mais que qualquer outro sistema de tratamento, a aplicação da ozonização requer um conhecimento preciso da água a ser tratada para o estabelecimento da dosagem adequada de ozônio, e para a definição de quaisquer outros pré-tratamentos necessários.

A presença simultânea de vários contaminantes tem que ser considerada. Além disso, condições físicas tais como temperatura, pH e tempo de residência afetam a operação do sistema (LIMA e KOLLNBERGER, 1999).

3.5.5 Formas de aplicação do ozônio

O ozônio deve ser posto em contato com o meio aquoso sob a forma de bolhas de gás de menor tamanho possível. Para tanto, existem diversos sistemas utilizados, isolados ou em conjunto: injeção por meio de difusores, injeção por meio de ejetores, injeção por meio de circuitos de injeção (LIMA e KOLLNBERGER, 1999). De acordo com NEBEL (1981), citado por MELO FILHO (1997), quanto mais lenta for a ascensão das bolhas no meio líquido, maior o tempo de contato.

Segundo DALSSASSO (1999), existe uma grande variedade de câmaras utilizadas para introduzir o ozônio na água, tais como câmara difusora de ar contracorrente, câmara de mistura com difusores, misturadores estáticos em linha e outras.

Embora as câmaras de contato com borbulhamento sejam muito difundidas, outros dispositivos têm sido empregados com muita eficiência, como é o caso dos misturadores estáticos. Os misturadores estáticos proporcionam uma ótima transferência do gás para a água (80 a 85%), com um tempo de contato muito reduzido, de 1 à 2 segundos. A eficiência de mistura é devida à elevada área de troca proporcionada por estes dispositivos. Eles, normalmente, são confeccionados em aço inoxidável, em módulos, que são dispostos verticalmente em série no interior de uma tubulação (LAPLANCHE, 1995, citado por DALSSASSO, 1999).

A transferência de ozônio para a massa líquida é afetada pelos seguintes fatores: a concentração do ozônio na fase gasosa; a pressão, a temperatura e o pH; o método de transferência e o tempo de contato; e o tamanho das bolhas de gás (GOULD *et al.*, 1989, citados por MELO FILHO, 1997).

O tempo necessário à aplicação é obtido pelo uso de tanques de contato ou reatores. Em baixas concentrações de ozônio, tais como as utilizadas no tratamento de água potável (até 1,5 mg/l), estes podem ser construídos em PVC ou PP. Porém, nas aplicações que requerem altas concentrações, o material de construção do reator tem que ser resistente à alta corrosividade do ozônio, requerendo uso de materiais nobres, tais como aço inoxidável ou vitrificado. Nesse caso, há também a necessidade de sistemas de destruição do ozônio residual que escapa do reator pelo respiro (LIMA e KOLLNBERGER, 1999).

3.5.6 Aumento da biodegradabilidade com a aplicação de oxidantes fortes como ozônio

Nos últimos anos a ozonização tem sido empregada como um tratamento de oxidação química, potencialmente eficaz no aumento da biotratabilidade de efluentes têxteis, caracterizados pelo alto conteúdo de compostos tóxicos e não-biodegradáveis. A biotratabilidade é atribuída a oxidação parcial de poluentes recalcitrantes em compostos intermediários mais facilmente biodegradáveis, bem como a degradação de poluentes tóxicos que inibem a atividade da biomassa (LOPEZ *et al.*, 1999).

A oxidação de compostos orgânicos com oxidantes como ozônio ou radical OH[•], geralmente produz compostos mais oxidados, que são em muitos casos facilmente biodegradáveis. Com isto, alguns pesquisadores têm combinado processos de oxidação química seguido por um tratamento biológico (SCOTT e OLLIS, 1994; ESPLUGAS e OLLIS, 1993, citados por MARCO, ESPLUGAS e SAUM, 1997). O primeiro processo seria usado para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos ao ponto que não houvesse mais inibição devido a toxicidade e/ou não biodegradabilidade. Os processos biológicos são mais baratos que os processos químicos em investimento e custos de operação. Os custos de investimento para os processos biológicos variam de 5 a 20 vezes menos que em processos químicos como o ozônio ou peróxido. Enquanto, os custos de tratamento variam de 3 a 10 vezes menos (MARCO, ESPLUGAS e SAUM, 1997).

BELTRÁN *et al.* (1999) estudaram a oxidação química de efluentes de azeite de oliva usando somente ozônio e combinando ozônio com peróxido de hidrogênio ou radiação UV. Uma redução de DQO de 80 a 90% pode ser encontrada, com doses de ozônio entre 3 e 4 g, na presença de uma concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 10⁻³ M (2,4 g) ou 254 nm de radiação UV, enquanto que uma redução moderada de carbono total (TC) pode ser obtida entre 40 e 60%. Os compostos aromáticos e a cor desapareceram completamente com

menos que 0,5 g de ozônio aplicada. A biodegradabilidade do efluente, medida através da relação DBO/DQO aumentou de 0,16 (efluente não tratado) para 0,7 a 0,8 quando combinado com peróxido de hidrogênio ou radiação UV.

Pesquisadores alemães têm mostrado que tratamentos anaeróbios podem ser adequados para efluentes de estamparias. O ozônio aumenta a degradação anaeróbia (GÄHR e LEHR, 1997, citados por BAHORSKY, 1998).

3.5.7 A ozonização e a toxicidade dos efluentes

Os corantes, orgânicos halogenados e surfatantes não iônicos, medidos através dos parâmetros de cor (absorbância), NPDOX (Halogenados Orgânicos Dissolvidos Não Purgável) e surfatantes representam uma classe específica de poluentes tóxicos e/ou inibitórios. A ocorrência desses poluentes no efluente é confirmado pelos altos valores de COT e DQO, 190 e 595 ppm respectivamente. A ozonização causou uma redução de cerca de 90% de todos os valores dos poluentes potencialmente tóxicos e/ou inibitórios, embora provocou um aumento nas concentrações dos aldeídos (LOPEZ *et al.*, 1999).

Conforme os mesmo autores, a toxicidade aguda do efluente foi medida antes e depois da ozonização. Para efluentes não tratados, o resultado dos valores médios expressos como EC₂₀ (Concentração Efetiva) foi de 34%. Ao contrário, as medidas de EC₂₀ para efluente ozonizado, em 60 e 120 minutos, indicaram que tais amostras não foram tóxicas. O abatimento da toxicidade indica que, embora as concentrações de aldeídos tenham aumentado, a maior influência na toxicidade é devido ao decréscimo de outros poluentes potencialmente tóxicos como os corantes, surfatantes e orgânicos halogenados. Isto é indiretamente confirmado pelo aumento contínuo da DBO₅.

KUNZ *et al.* (1998) avaliaram a toxicidade de três corantes normalmente utilizados no processamento têxtil (preto reativo-5, azul reativo-19 e azul reativo-21) e seus produtos de degradação frente a ozonização. Os testes de toxicidade foram realizados com a alga *Scenedesmus subspicatus*. Medidas da concentração da alga foram determinadas no início e no final do teste através de fluorescência. Os corantes estudados não inibiram significativamente o crescimento da alga *S. subspicatus*. No entanto, o processo de ozonização causou uma apreciável redução na toxicidade do corante preto reativo-5. O corante azul reativo-19 teve sua toxicidade aumentada com a ozonização e o azul reativo-21 não demonstrou alterações significativas em sua toxicidade com a ozonização.

Efluente de uma mina de zinco e chumbo foi tratado com ozônio em diferentes pHs para avaliar a redução da toxicidade. O tratamento com ozônio em pH alto (11) resultou na completa remoção da toxicidade do efluente, entretanto não reduziu a toxicidade em pH neutro (7). Isso indica que a oxidação pelo radical hidroxila (e não o O_3 molecular) é responsável pela remoção da toxicidade orgânica. A redução de DQO e cianeto também é maior em pH alto quando comparado com a aplicação de ozônio em pH neutro (BALL *et al.*, 1997).

3.5.8. A utilização do ozônio em outros efluentes

O processo "Catazone" consiste em uma ozonização catalítica heterogênea, em que amostras de água ou efluente são ozonizadas na presença de um catalisador sólido composto de dióxido de titânio. A oxidação catalítica conduz a altos níveis de oxidação da matéria orgânica sem a dissolução do catalisador na água depois da oxidação com ozônio (PAILLARD *et al.*, 1991, citados por VOLK *et al.*, 1997).

VOLK *et al.* (1997) compararam o efeito de três processos de oxidação (somente ozônio, ozônio com peróxido de hidrogênio e ozônio com catalisador de TiO_2) sobre o carbono orgânico em uma solução sintética de ácido fúlvico. De acordo com os autores, o ozônio catalítico aumentou o consumo de ozônio e obteve um alto grau de mineralização dos compostos orgânicos (24% do COD inicial). Quando comparado com a aplicação de somente ozônio, a produção de CODB (Carbono Orgânico Dissolvido Biodegradável) foi 30% menor com ozônio catalítico, devido a oxidação dos subprodutos refratários pelo ozônio somente.

O uso do ozônio como um pré-oxidante ou oxidante intermediário no tratamento de água potável está se tornando comum. A ozonização de águas naturais que contenham matéria orgânica produz subprodutos biodegradáveis como ácidos orgânicos, aldeídos, etc. O aumento da relação O_3 /COD resulta em uma maior conversão do COD a CODB. A adição de peróxido de hidrogênio antes da ozonização não aumenta os níveis de CODB quando comparado com ozônio somente (VOLK *et al.*, 1997).

3.6. REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

O crescente rigor nos padrões de lançamento dos efluentes e o problema de pequeno espaço disponível para a instalação de sistemas de tratamento despertaram o interesse pelos reatores biológicos de leito fluidizado (TAVARES, 1992; DISTLER *et al.*, 1995, BERGAMASCO, 1996).

A fluidização consiste em colocar partículas sólidas em expansão por intermédio de uma corrente ascendente líquida ou gasosa, que permite melhor transferência de oxigênio e separação das fases nos reatores. O leito fluidizado trifásico utiliza simultaneamente a injeção de gás e líquido, o que contribui para uma melhor transferência de massa líquida/sólida e induz alta tensão de cisalhamento que controla a espessura do biofilme (LAZAROVA e MANEM, 1993; SAGBERG, DAUTHUILLE e HAMON, 1992).

O comportamento das partículas do leito é função da velocidade ascensional do líquido no sistema com duas fases, e do líquido e do gás no sistema trifásico. O regime de escoamento de um leito bifásico é admitido como um escoamento pistão e em leito trifásico a distribuição do tempo de residência é bastante próximo da mistura completa (HATZIFOTIADOU, 1989, citado por BARTHEL, 1998).

A presença de uma grande quantidade de biomassa aderida ao suporte desses biofilmes apresenta as seguintes vantagens: maiores taxas de remoção por unidade de volume, menores tempos de retenção hidráulica, instalações compactas, resultados menos dependentes da fase de sedimentação e maior resistência a choques de cargas hidráulicas e tóxicas (DISTLER, 1995, citado por BERGAMASCO, 1996).

As condições de turbulência que ocorrem nos reatores biológicos trifásicos permitem limitar a espessura do biofilme, sem diminuir a eficiência de remoção carbonácea. Isto é, a velocidade superficial do gás afeta os efeitos de cisalhamento e o atrito entre as partículas que, por sua vez, tem grande influência sobre a formação e retenção do biofilme e sobre a colonização do suporte (GRASMICK *et al.*, 1981, citados por TAVARES, 1992).

Os reatores de leito fluidizado trifásico permitem o desenvolvimento de biofilmes extremamente finos e densos, como conseqüência do cisalhamento líquido-partícula, e atrito partícula-partícula ocasionado pela injeção de ar, eliminando possíveis instabilidades causadas pelo crescimento desordenado do biofilme (COSTA, 1989; LERTPOCASOMBUT, 1991; TRINET *et al.* 1991; TAVARES, 1992 e DISTLER *et al.*, 1995).

A maioria das pesquisas na área de reatores de leito fluidizado visam a remoção de nitrogênio (FITCH, MURPHY e SOWELL, 1999). ROSKE *et al.* (1998), citados pelos mesmos autores, examinaram o desempenho e a composição da comunidade microbiana em dois reatores de bancada para remoção de nitrogênio e fósforo. Um reator utilizado foi o de leito fluidizado com biofilme para nitrificação, como a última etapa do tratamento subsequente a eliminação de DBO e fósforo biologicamente. O outro foi uma série de tanques anaeróbio, anóxico e aeróbio. O desempenho dos dois reatores foi alto, apesar dos modos de operação serem bastante diferentes, já a composição microbiana não mostrou diferenças significativas.

Desde a instalação dos primeiros reatores, em escala comercial, para tratamento de efluentes municipais e industriais em meados dos anos 70 e início dos anos 80, os sistemas de reatores de leito fluidizado (FBR) têm sido instalados em muitos países para uma extensa variedade de aplicações no tratamento de efluentes industriais (SUTTON, HURVID e HOEKSEMA, 1999). De acordo com os mesmos autores, a tecnologia dos sistemas FBR foi selecionada sobre outros sistemas biológicos alternativos, devido a necessidade de sistemas mais compactos, economizando espaço e requerendo um mínimo de pessoal para operação e manutenção. O sistema foi usado no tratamento de subprodutos das operações de coque, seguido da remoção de amônia.

No Brasil, já existe a utilização de leito fluidizado trifásico em escala real. Duas séries de quatro reatores (linha 1 e 2), com 8 m de altura e 35 m² de seção transversal, com areia como meio suporte, estão em funcionamento na ETE da FIASA, um dos maiores fabricantes de automóveis do país, situada em Betim - 25 Km ao sul de Belo Horizonte. Os objetivos do tratamento são: remoção de elevada carga orgânica em pequeno espaço (linha 1) e reutilização de efluentes com baixos teores de sais (linha 2). O efluente tratado apresenta uma DQO de menos de 90 mg/l (linha 1) e reutilização de 50% do total de água residuária da indústria sem utilizar processo de dessalinização (PC – Revista Prevención de la Contaminación, citado por SALES, 1999).

Em relação aos efluentes têxteis, as pesquisas de WOLFF (1997), utilizando reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, mostram que o sistema de tratamento é capaz de tratar cargas superiores a 25 kgDQO/m³.dia, apresentando uma eficiência de tratamento variando entre 26 e 62% para a DQO total e 90% para a DQO solúvel, em função da expansão do leito e da oxigenação do meio.

3.6.1 Vantagens dos reatores de leito fluidizado trifásico

De acordo com TAVARES (1992), os reatores biológicos de leito fluidizado se apresentam como uma alternativa bastante viável no tratamento de efluentes, tanto em relação aos processos convencionais como os lodos ativados, como aos processos com biomassa imobilizada, como é o caso dos disco biológicos. Nesses reatores, uma população estável de microrganismos eventualmente cobre cada partícula suporte, tendo portanto uma grande área superficial disponível para o crescimento microbiano.

Com relação aos processos de lodos ativados, esses reatores apresentam a vantagem de trabalharem com biomassa aderida ao suporte, dando ao processo maior estabilidade no que diz respeito a choques de carregamento, por exemplo. Como nos processos de lodos ativados, concentrações apreciáveis de biomassa ativa podem ser mantidas dentro do sistema, porém com a vantagem de neste caso a biomassa estar imobilizada nas partículas suporte, acarretando com isto produções de lodo de 2 a 5 vezes menores, mesmo com carregamentos orgânicos mais elevados.

O bom desempenho dos reatores de leito fluidizado, quando comparados com processos convencionais de biomassa suspensa, resulta da estabilidade da biomassa fixa quando sujeita a choques de cargas orgânica e hidráulica. Esses reatores permitem altas concentrações de biomassa, onde partículas individuais de suporte estão em suspensão e completamente cobertas com biomassa. A concentração média de sólidos voláteis em um reator de leito fluidizado aeróbio pode ser uma ordem de magnitude maior do que aquela encontrada em um processo de lodos ativados. Entretanto, um volume de reator menor pode ser usado para encontrar o mesmo nível de tratamento (SAFFERMAN e BISHOP, 1996).

De acordo com SALES (1999), através dos reatores de leito fluidizado trifásico para degradação de efluentes têxteis, é possível atingir uma elevada taxa de crescimento microbiano do biofilme (μ) da ordem de $0,15 \text{ dia}^{-1}$, sendo superior aos valores normalmente obtidos em processos com biomassa floculada. Apesar das altas taxas de crescimento do biofilme, esse tipo de reator apresenta uma baixa produção específica de lodo (Y), cerca de $0,035 \text{ mg biomassa/mg DQO solúvel consumida}$, em comparação a biomassa floculada.

De acordo com KOBAYASHI e RITTMANN, 1982, citados por MELIN, PUHAKKA e FERGUSON (1998), os reatores de leito fluidizado são mais estáveis no tratamento de substratos inibidores.

3.6.2 Desvantagens dos reatores de leite fluidizado trifásico

Os reatores de leite fluidizado trifásico têm se mostrado competitivos nos tratamentos aeróbio, anóxico e de nitrificação de alguns efluentes industriais. Entretanto, o seu desenvolvimento em escala industrial tem sido limitado por inúmeros problemas de controle da expansão do leite, espessura do biofilme, bem como no sistema de distribuição e saturação de oxigênio (SUTTON e MISHRA, 1990, citados por BERGAMASCO, 1996).

Um dos maiores problemas é a redução na densidade do suporte quando a biomassa está aderida. O resultado é um decréscimo na gravidade específica das partículas ao ponto onde elas podem ser arrebatadas do reator pelo efluente (JERIS *et al.*, 1977; SCOTT e HANCHER, 1976, citados por SAFFERMAN e BISHOP, 1996).

De acordo com TAVARES (1992), o crescimento não uniforme do biofilme ocasiona estratificação do leite, prejudicando a fluidização. Essas variações na espessura do biofilme levam a alterações do funcionamento do reator, tanto na parte hidrodinâmica como no desempenho operacional.

3.7. BIOFILMES: FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO

Um parâmetro chave no tratamento de efluentes é a atividade da biomassa em termos de habilidade na remoção do substrato. O aumento no uso de processos de biofilme, no tratamento de água e efluentes requer um conhecimento mais profundo sobre os mecanismos envolvidos na composição, formação e desenvolvimento do biofilme, bem como sobre a adesão microbiana.

Biofilme é definido, de uma maneira geral, como uma coleção de microrganismos e produtos extracelulares associados a uma superfície sólida (viva ou inanimada). Essencialmente, qualquer interface que exhibe atividade microbiana pode ser denominada, conceitualmente, de biofilme. Então, biofilmes podem ser encontrados em qualquer sistema (natural ou artificial), exposto a um ambiente líquido não estéril (BRYERS, 1987 citado por ARAÚJO e CAMPOS, 1997). Sua estrutura pode parecer ainda uma espécie de esponja ou um emaranhado de organismos filamentosos, e a estrutura externa é muito mais heterogênea do que vários autores acreditavam (BISHOP, 1997). O aparecimento de excrescências do tipo filamentoso faz surgir uma superfície mais rugosa (TRINET, 1988; NGUYEN, 1989).

A composição do biofilme consiste de células bacterianas, polímeros extracelulares produzidos pelas bactérias, produtos de lise e hidrólise, matéria orgânica aderida e alguns compostos inorgânicos. A composição determina propriedades importantes do biofilme tais como força de adesão, elasticidade, capacidade de adsorção pelos adsorventes, etc. (NIELSEN, JAHN e PALMGREN, 1997).

Numerosos fenômenos físico-químicos e biológicos influenciam a adesão bacteriana. A força de adesão entre o biofilme e o substrato foi definida como o trabalho requerido para remover o biofilme por unidade de área do substrato. A força de adesão encontrada aumenta com a velocidade do fluido em que o biofilme cresceu, com um valor típico de aproximadamente $0,2 \text{ J/m}^2$ (CHEN *et al.*, 1998, citado por FITCH, MURPHY e SOWELL, 1999).

A adesão microbiana é promovida pela ação de exopolímeros, que desempenham um papel importante no crescimento e formação do biofilme. As fibras polissacarídeas são constituídas de moléculas glucídicas e são produzidas graças as enzimas bacterianas denominadas polimerases. Uma massa destas longas fibras adere à superfícies vizinhas, drenando para as bactérias diversos nutrientes: açúcares, aminoácidos e sais minerais (TRINET, 1988).

A matriz extracelular do biofilme é freqüentemente denominada como biopolímeros ou polissacarídeos. Embora os polissacarídeos predominam e representam até 65% dos materiais extracelulares, outras substâncias também estão presentes, como proteínas, ácidos nucléicos e lipídios (GOODWIN e FORSTER, 1985, citados por LAZAROVA e MANEM, 1995; CHRISTENSEN, 1989).

Outro componente importante do biofilme são as proteínas. Os sólidos secos das bactérias são compostos dos seguintes biopolímeros: proteína (50%), parede celular (15%), RNA (10-20%), DNA (3%) e lipídios (10%). Proteína é a maior fração desses polímeros, variando de 30% em lodos ativados a 80% para culturas puras de *Escherichia coli*, e é caracterizado por uma média de 50% para várias culturas bacterianas. Em condições de estresse físico-químico, durante a inanição, os microrganismos produzem novas proteínas (ATLAS, 1982; SPERANDIO e PÜCHNER, 1993, citados por LAZAROVA e MANEM, 1995).

A produção de exopolímeros é baixa quando o meio é rico e energeticamente favorável, quando o meio é desfavorável os polímeros são necessários para a sobrevivência. Assim, num ambiente natural onde a competição pela sobrevivência é grande, as bactérias que conseguem encontrar os elementos nutrientes mais facilmente e que melhor se adaptam ao meio ambiente, são as bactérias produtoras de exopolímeros (COSTA, 1989).

BARTHEL (1998) mostra que, para o tratamento de efluentes têxteis em leito fluidizado trifásico aeróbio, a relação PS/PN (polissacarídeos/proteínas) aderidos é sempre maior que PS/PN em suspensão, favorecendo o desenvolvimento de um biofilme mais coeso ao suporte e menos sujeito ao desprendimento pela corrente líquida.

O conteúdo de biomassa celular do biofilme varia de 10 a 90% da matéria orgânica (CHRISTENSEN e CHARACKLIS, 1990, citados por NIELSEN, JAHN e PALMGREN, 1997). A atividade do biofilme não é proporcional a quantidade de biomassa fixa, mas aumenta com a espessura do biofilme até um determinado nível, denominado de espessura ativa (KORNEGAY e ANDREWS, 1968; LA MOTTA, 1976, citados por LAZAROVA e MANEM, 1995). Acima deste nível, a difusão de nutrientes torna-se um fator limitante, diferenciando biofilme ativo de biofilme inativo (BELKHADIR, 1986).

As bactérias ativas são responsáveis pela degradação do substrato. Assim, estas constituem o ponto de partida das novas colônias e estão situadas na periferia das colônias já existentes. As bactérias inativas não desempenham nenhum papel na degradação do substrato. Essa biomassa, situada no interior das colônias não pode metabolizar o substrato, embora conserve certas atividades enzimáticas (BELKHADIR, 1986; NGUYEN, 1989).

Dentro do biofilme há trocas constantes nas populações mistas com a espessura. Na superfície, há multiplicação ativa das células por causa da alta concentração de substrato presente. Perto da superfície de fixação, o substrato poderá tornar-se limitante, ocasionando o decaimento endógeno (BISHOP, 1997).

As propriedades do biofilme são também influenciadas pelo tipo e concentração do substrato disponível. A estrutura, rigidez e taxa de desprendimento do biofilme gerados por diferentes microrganismos diferem em presença das forças de cisalhamento e das condições ambientais (LAZAROVA e MANEM, 1995). NICOLELLA *et al.* (1997) investigaram o desprendimento do biofilme em reatores de leito fluidizado para identificar os diferentes mecanismos envolvidos. WOLFF (1997) obteve uma taxa de desprendimento do biofilme (b_s) maior para os ensaios onde houve maior expansão do leito (maior vazão de recirculação), em consequência das forças de cisalhamento.

A massa de biofilme pode ser perdida pela erosão da superfície do biofilme devido ao cisalhamento pela passagem de líquido, ou pelo desprendimento do biofilme da superfície de adesão provocado pela descarga de biomassa (BISHOP, 1997). Segundo BOYD e CHAKRABARTY (1994), a atividade localizada de várias enzimas, liases, podem causar o desprendimento das bactérias.

A espessura do biofilme depende do volume de biomassa fixa e varia durante as etapas de crescimento. A espessura depende das condições hidrodinâmicas e operacionais. De acordo com BELKHADIR (1986) e NGUYEN (1989), o crescimento de um biofilme compreende seis fases: latência, exponencial, acumulação, estabilização, estacionária e desprendimento.

LAZAROVA e MANEM (1995) colocam que diversos pesquisadores têm demonstrado que o biofilme não é formado de uma simples camada de bactérias, mas de células bacterianas envolvidas em uma matriz de exopolímeros denominado "glicocalyx". WOLFF (1997), BARTHEL (1998) e SALES (1999) observaram um biofilme colonizado de forma intensa, com uma grande coabitação de bactérias na superfície do meio suporte

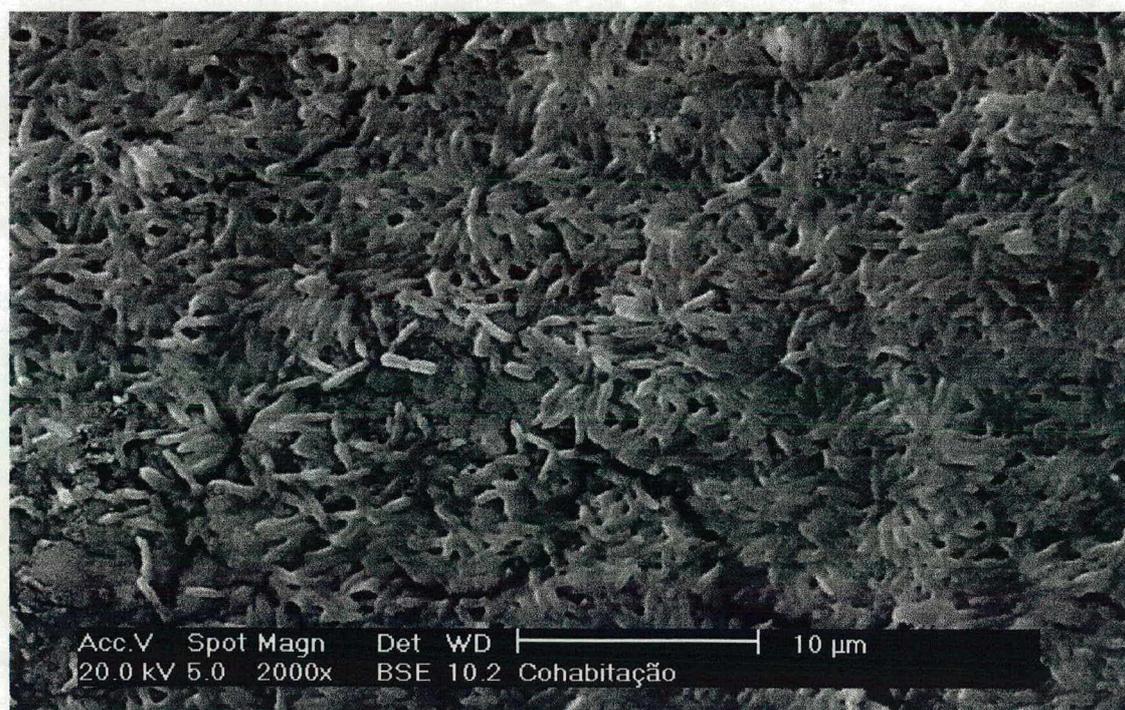


Figura 1. Vista ao microscópio eletrônico de varredura da adesão microbiana ao suporte OSBG – aumento 2000x

Fonte: WOLFF, 1997

O conceito baseado na difusão convencional considera que o biofilme consiste de células vivas, mortas e restos de células em uma matriz de polissacarídeos extracelular ("glicocalix") aderido a uma superfície. Os nutrientes do substrato, inibidores e aceptores de elétrons difundem-se através de uma camada líquida limite na superfície do biofilme, e são utilizados pelas células no filme para o crescimento (BISHOP, 1997). É largamente aceito que a difusão do biofilme é influenciada pela densidade do filme, idade, espessura, porosidade,

presença de organismos filamentosos, especiação microbiana e interações eletrostáticas (CHARACKLIS e MARSHALL, 1990, citados por BISHOP, 1997).

Ainda segundo BISHOP (1997), em um sistema convencional de biofilme, há um fluxo de componentes particulados e dissolvidos da massa líquida através do limite líquido e dentro do biofilme devido a difusão e advecção. Materiais dissolvidos podem continuar a difundir-se através do biofilme pelo gradiente de concentração. Materiais dissolvidos e particulados retidos na superfície do biofilme também podem mover-se mais profundamente dentro do biofilme através dos poros, se as forças advectivas continuarem dentro do próprio biofilme. Transformações microbianas destes materiais introduzidos no biofilme levam as células, crescimento e expansão vertical do biofilme. Simultâneo a esses processos de transporte e transformação, pode ocorrer perda de sólidos da superfície do biofilme devido ao desprendimento ou perda de biomassa do biofilme. Os sólidos também podem mover-se de dentro do biofilme para a superfície através da advecção. Subprodutos microbianos solúveis também se moverão por difusão e advecção do interior do biofilme para a superfície e eventualmente para a massa líquida.

Vários pesquisadores têm usado microeletrodos para investigar a penetração do oxigênio dentro do biofilme, que é crítico para reações de oxidação/redução da respiração aeróbia, variando com a estrutura do biofilme e a taxa de utilização das células. As pesquisas têm mostrado que a penetração do oxigênio é altamente variável, dependendo da concentração da massa líquida, taxa de carga orgânica, espécies orgânicas presentes, presença de tóxicos e estrutura física do biofilme (BISHOP, 1997).

3.8. VANTAGENS DOS SISTEMAS DE BIOMASSA FIXA

Os processos de biomassa fixa oferecem diversas vantagens quando comparados com os tratamentos biológicos convencionais, como: maior carga volumétrica, aumento da estabilidade do processo e uso de reatores mais compactos (LAZAROVA e MANEM, 1993).

As culturas fixas são menos afetadas pelas variações das condições ambientais (temperatura, pH, concentrações de nutrientes, produtos metabólicos e substâncias tóxicas) do que as culturas suspensas (LAZAROVA e MANEM, 1995). Outras vantagens dos processos de tratamento com biomassa fixa em relação a biomassa suspensa são o maior tempo de

retenção dos microrganismos no biofilme, e a proteção as bactérias dos efeitos inibitórios de compostos tóxicos pela camada de polissacarídeos circundante (BISHOP, 1996).

Estudos comparativos da taxa de remoção de DQO, utilizando efluentes com ou sem a adição de azo corantes, em reatores de biomassa fixa e suspensa mostraram que os reatores com biofilmes não apresentaram inibição em sua taxa de remoção. No entanto, houve alguma inibição na remoção de DQO nos reatores aeróbios de biomassa suspensa com a presença dos azo corantes (HARMER e BISHOP, 1992).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. LOCAL E PERÍODO DO ESTUDO

O trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Experimentação em Engenharia Ambiental (LEEA) e Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), consistindo basicamente de duas etapas distintas: na primeira realizou-se o tratamento biológico do efluente têxtil sintético, em contínuo, com pós-ozonização em batelada; e na segunda etapa trabalhou-se com efluente industrial, também em contínuo, realizando-se a ozonização antes do tratamento biológico. A parte experimental, incluindo o monitoramento dos pilotos e a parte analítica, estendeu-se de janeiro a outubro de 1999.

4.2. ETAPA 1 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PÓS-OZONIZAÇÃO

4.2.1 Reator de leito fluidizado trifásico aeróbio

O tratamento biológico foi realizado em um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio com fluxo ascendente, constituído de uma coluna cilíndrica em acrílico transparente, com 200 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno. Na parte inferior foi colocado um dispositivo tronco cônico em nylon, com 15 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno, com aberturas para a entrada do efluente líquido e do ar. Este último foi introduzido por meio de três difusores porosos, posicionados em um ângulo de 120°. Na parte superior foi localizado um dispositivo de saída, onde ocorria a separação parcial das fases líquida e gasosa, constituídos por dois tubos concêntricos de PVC, com diâmetros internos de 10 e 20 cm, respectivamente, e alturas de 15 e 6,5 cm. A figura 2 apresenta uma fotografia da instalação piloto.

A alimentação do reator foi feita continuamente através de uma bomba centrífuga marca Schneider, que bombeava o efluente sintético previamente diluído com água da rede de abastecimento, sendo a vazão medida por meio de rotâmetros de água, marca OMEL.

Na saída do reator foi instalado um decantador com volume de 40 litros, para recolher o lodo produzido e o material suporte, que porventura fosse arrastado. Do decantador, o efluente seguia para um tanque, de onde era recirculado para o reator através de bomba centrífuga, para garantir a fluidização do suporte.

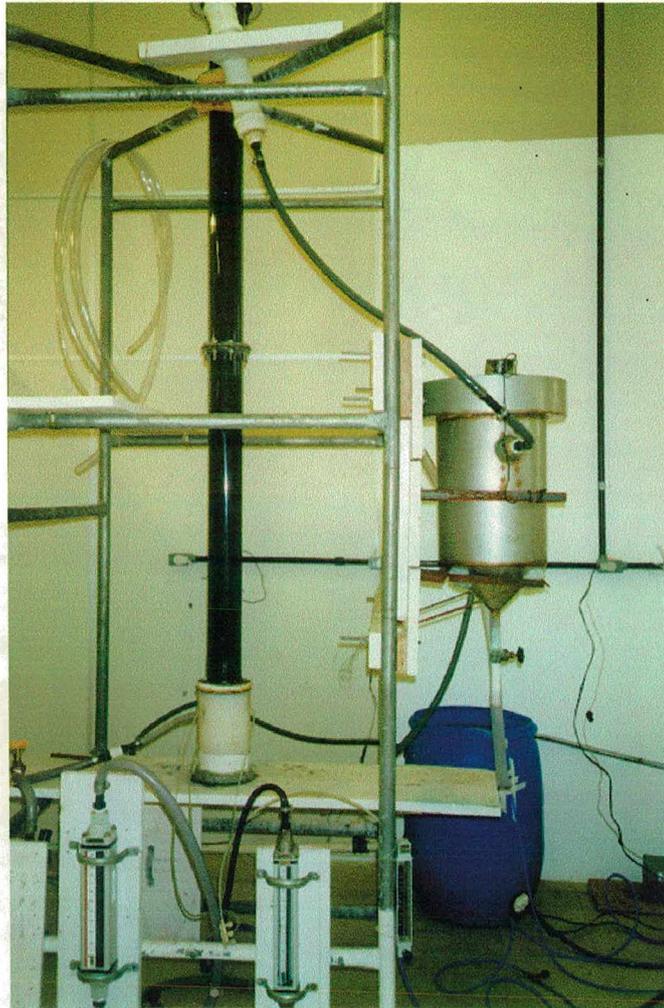


Figura 2. Fotografia do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio

O material suporte utilizado foi o OSBG® (Optimized Support for Biological Growth), patente francesa nº 8703611 – março de 1987, com diâmetro médio de 2,7 mm e densidade de 1180 kg/m³, já testado com sucesso por outros pesquisadores (LERTPOCASOMBUT, 1991; TAVARES, 1992; WOLFF, 1997; BARTHEL, 1998 e SALES, 1999).

4.2.2 Substrato

O reator de leito fluidizado trifásico aeróbio foi alimentado com um substrato sintético, correspondente a um efluente têxtil (90%), e nutrientes simulando a mistura com esgoto sanitário (10%). Assumindo-se que o efluente tenha passado por um tratamento primário para a remoção de fibras, ajustes de pH e temperatura, etc.

Os efluentes têxteis possuem uma composição altamente variada em função das diferentes matérias-primas, processos, corantes e produtos químicos empregados. Em função disso, optou-se pela elaboração de uma solução sintética que simulasse as características encontradas em um efluente têxtil, com o objetivo de controlar a composição do mesmo durante o trabalho experimental e, também, pela dificuldade de estocar grandes quantidades de efluente necessário à operação.

Para a composição do efluente têxtil, considerou-se um dia normal de produção de uma determinada indústria. O efluente foi produzido em laboratório, em menor escala, considerando apenas a perda das substâncias que não ficaram impregnadas no tecido e admitindo que 10% do corante não foi fixado (MELO FILHO, 1997). A tabela 2 apresenta a composição do efluente.

Tabela 2. Composição das soluções utilizadas no efluente sintético em mg/l

DISCRIMINAÇÃO DOS PRODUTOS	PRÉ-ALVEJAMENTO	SOLUÇÃO LARANJA	SOLUÇÃO AZUL
Dispersante	33,38	57,38	60
Umectante	43,35	4,65	4,35
Soda cáustica	39,75	—	60
Peróxido de hidrogênio	33,38	—	—
Ácido acético	33,38	—	19,35
Deslizante	—	12	12
Sal refinado	—	266,63	253,35
Barrilha	—	73,50	20,03
Detergente	—	33,38	20,03
Corante laranja	—	7,35	—
Corante vermelho	—	0,20	2,7
Corante azul	—	—	13,35

As soluções, simulando os diferentes banhos de tingimento e pré-alvejamento, foram preparadas separadamente pesando-se todos os reagentes e adicionando-os em recipientes de 1000 ml, os quais foram levados a um banho-maria e submetidos à temperatura de 90° C.

Todos os produtos discriminados na tabela 2, com exceção do ácido acético glacial (VETEC), peróxido de hidrogênio (VETEC), hidróxido de sódio (VETEC) e sal refinado, foram doados pela Indústria Têxtil Husky de Jaraguá do Sul.

Os corantes reativos utilizados foram: Azul Procion HE 150 (ensaio 1, 2 e 3), Vermelho BTE eniativo supra 2B (ensaio 1), Vermelho Procion HE 7B (ensaio 2 e 3) Laranja BTE eniativo 3R (ensaio 1 e 2) e Laranja Procion HE (ensaio 3). Essa variação nos corantes foi ocasionada pela mudança de estação, demandando novas cores e tonalidades, e procura por melhores preços por parte da indústria que cedeu os corantes.

Conforme a literatura, os efluentes têxteis são altamente complexos e apresentam elevados teores de DQO e fraca relação DQO/DBO, sendo de difícil degradabilidade. Geralmente, as indústrias lançam seus despejos sanitários na entrada do sistema de tratamento secundário, com o objetivo de adicionar nutrientes para uma adequada relação C/N/P (ROTT e MINKE, 1999). Neste trabalho foi simulado o lançamento de esgoto sanitário, através da adição de um substrato sintético, formado por diversos nutrientes, cujas concentrações são mostradas na tabela 3.

Tabela 3. Composição dos nutrientes simulando esgoto sanitário

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	PROCEDÊNCIA
Acetato de amônio	132,98	Vetec
Glucose anidra	98,63	Vetec
Fosfato de potássio dibásico	117,08	Vetec
Cloreto de cálcio	7,73	Synth
Sulfato de magnésio	7,73	Nuclear
Cloreto férrico	7,73	Synth

4.2.3 Características da unidade geradora de ozônio

O gerador de ozônio utilizado nos ensaios foi fabricado pela **TRAILIGAZ**, modelo LABO-6LO, com capacidade de produção média de 22 g/h de gás à uma concentração de 40 g

O_3/m^3 , a partir de oxigênio puro, fornecido pela White Martins. O equipamento possui tamanho reduzido, pois trabalha com pressões entre 7 e 8 atm. Todas as partes móveis são de aço inoxidável e as linhas (mangueiras) de ozônio/ar são de teflon. A produção de ozônio é controlada por ajuste na descarga elétrica numa escala de 0 a 100% da produção máxima. Como trabalha com tensões elevadas, o equipamento utiliza transformador monofásico de alta tensão. A refrigeração do gerador de ozônio é obtida pela circulação contínua de água (Figura 3).

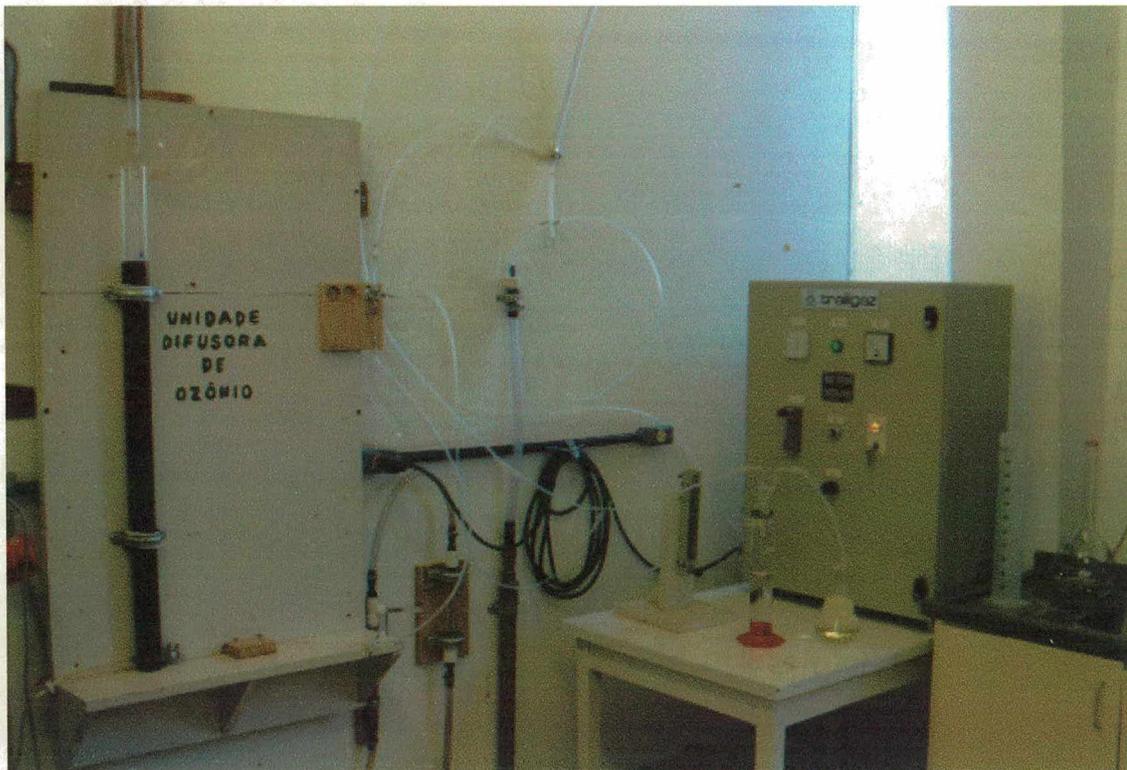


Figura 3. Fotografia do gerador de ozônio (TRAILIGAZ): coluna de bolhas e misturador estático

4.2.4. Descrição do piloto de transferência de ozônio

A transferência de ozônio para a massa líquida foi realizada em sistema de contato gás-líquido do tipo contracorrente numa coluna clássica de bolhas, injetando-se o gás continuamente através de um difusor poroso, situado na base da coluna, com recirculação do efluente (Figura 3). O volume de efluente na coluna de contato foi de 1,3 litros, sendo alimentada por uma bomba peristáltica, modelo 150 Portable da marca ISCO. A vazão de gás ozônio injetado na coluna foi de 20 l/h ($1 \text{ kgf}/\text{cm}^2 - 21^\circ \text{C}$), sendo medida por meio de rotâmetro para ozônio da marca Omel.

O gás excedente, ou seja, a parcela da mistura gasosa que não ficava retida na massa líquida saía pelo topo da coluna, sendo direcionado à atmosfera.

4.2.5. Condições experimentais e análises realizadas

Nesta etapa do estudo, o experimento foi conduzido em três ensaios com diferentes durações. Inicialmente previu-se que cada ensaio teria uma duração aproximada de 20 dias, mas o ensaio 2 teve uma duração menor em função da falta de um dos componentes do efluente. O período de cada ensaio e as condições de operação são apresentados na Tabela 4.

A partida do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio foi feita com inoculação de 2 litros de lodo ativado proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC, ficando em anaerobiose durante aproximadamente 12 horas, com o objetivo de criar uma situação de estresse para os microrganismos, resultando na formação inicial do biofilme mais rapidamente.

As coletas das amostras foram realizadas sempre pela manhã, com o objetivo de padronizar o horário de coleta (entre 8:00 e 9:00). *In situ*, na fase líquida do reator, foram realizadas as análises de pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

As amostras de entrada no piloto biológico foram coletadas diretamente no reservatório de efluente bruto, onde o efluente concentrado foi previamente diluído e acrescido de nutrientes. Entretanto, as amostras de saída foram coletadas na saída do tanque de recirculação. Essas amostras, de entrada e saída, foram filtradas à vácuo em filtro de membrana de acetato de celulose de 0,45 μ . Uma parte do filtrado foi preservada com ácido sulfúrico e estocada sob refrigeração para posterior análise de DQO solúvel. A outra, preservada com ácido clorídrico e armazenada em frasco âmbar sob refrigeração para análise de COD. Os filtros utilizados serviram para a análise dos sólidos suspensos.

Amostras do material suporte (OSBG) e do efluente foram coletadas diretamente no interior do reator biológico e imediatamente congeladas, para as análises do biofilme.

Para os testes de oxidação com ozônio, alíquotas de 2 litros de efluente foram coletadas, em dias alternados, na saída do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio e imediatamente

congeladas, para posterior ozonização em batelada. Esses ensaios de pós-ozonização foram realizados à temperatura ambiente, em torno de 20°C e pH na faixa de 7,5 à 8,0.

As concentrações de ozônio, na entrada e saída da coluna, foram determinadas usando o método iodométrico (Anexo 3), onde um volume do gás ozônio foi desviado para um frasco contendo iodeto de potássio.

A eficiência de transferência de ozônio foi determinada calculando-se a diferença entre a concentração do gás de alimentação e a concentração do gás excedente da unidade de ozonização, conforme a expressão abaixo:

$$Eficiência = \frac{[O_3] \text{ gás de alimentação} - [O_3] \text{ gás excedente}}{[O_3] \text{ gás de alimentação}} \quad (3)$$

A concentração de ozônio transferida em cada tempo de contato (2,4,6,8,10) foi determinada pela seguinte equação:

$$[O_3] \text{ transferido} = \frac{E \times [O_3] \text{ gás de alimentação} \times Qg \times t}{60 \times Vr} \quad (4)$$

Onde: E = eficiência de transferência (decimal); $[O_3] \text{ gás de alimentação}$ (mg/l); Qg = vazão do gás ozônio (l/h); t = tempo de contato na coluna (min); Vr = volume de efluente no reator (l).

Nesta etapa trabalhou-se com a eficiência média de transferência, uma vez que a concentração de ozônio excedente foi medida durante todo o tempo de contato. Como nesses ensaios a produção de ozônio foi mantida constante, variando-se o tempo de contato, diferentes concentrações de ozônio foram transferidas à massa líquida, em cada tempo de contato. As amostras para análise da coloração residual, feita por meio da absorbância, foram coletadas em intervalos de tempo previamente estabelecidos (2,4,6,8,10 minutos de contato na coluna de bolhas), a fim de se obter as curvas de remoção de cor em relação a concentração de ozônio transferida, em cada tempo de contato.

Segundo NAYME (1997), citado por MELO FILHO (1997), as reações entre ozônio e corantes reativos são reações de cinéticas muito rápidas e o ozônio dissolvido aparece somente após a eliminação da quase totalidade dos corantes. Baseado nessas informações, tendo em vista a dificuldade da determinação da concentração de ozônio dissolvido em efluentes fortemente coloridos, estabeleceu-se que todo o ozônio transferido à massa líquida seria imediatamente consumido na reação de descoloração.

4.3. ETAPA 2 –TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PRÉ-OZONIZAÇÃO

4.3.1 Características do efluente

Durante esta etapa, foi realizada a ozonização antes do tratamento biológico do efluente industrial cedido pela Indústria Têxtil Damyller, do município de Nova Veneza, na Região Sul do Estado. O efluente dessa indústria é proveniente das seguintes etapas de processamento: desengomagem, estonagem com enzima ácida e neutra, redução (descoloração da peça), alvejamento, amaciamento, tingimento, resinagem (formação de película protetora dos fios), acidificação e alcalinização. Os principais corantes utilizados são os corantes reativos Laranja BF 2R, Amarelo BF 3R, Azul BF GN e o Preto Direto NF 700%. Esse efluente foi acondicionado no reservatório de efluente bruto (caixa d'água de fibra de vidro com capacidade para 2000 litros) de onde seguia para a unidade de transferência de ozônio.

4.3.2 Unidade de transferência e funcionamento do piloto de ozônio

A unidade geradora de ozônio é a mesma descrita no item 4.2.3. A pré-ozonização foi realizada em misturador estático (figura 3), modelo SÜLZER-SMV, com 6 módulos medindo, individualmente, 21x21 mm. A figura 4 apresenta as disposições dos módulos.

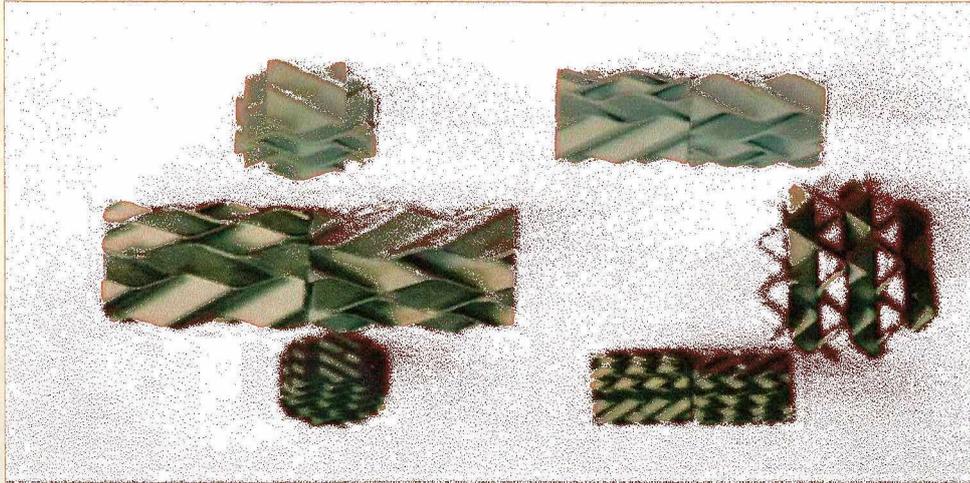


Figura 4. Misturador estático – forma e disposição dos módulos

Os módulos foram dispostos verticalmente, em série, no interior de um tubo cilíndrico (diâmetro interno de 21,4 mm), com um giro de 90° em relação ao módulo anterior, acompanhado de uma câmara tubular de separação de gás/efluente. A vazão do efluente para a unidade de transferência de ozônio foi fixada em 250 l/h, com fluxo vertical descendente, e a vazão de gás ozônio, em 30 l/h (1 kgf/cm² – 21° C). O ozônio foi aplicado no efluente por injeção direta em linha, imediatamente à montante do misturador estático, onde ocorria a transferência (figura 5). A relação de vazão entre gás (Qg) e efluente (Qf) utilizada foi: $Qg/Qf = 0,12$ com tempo de contato dentro do misturador estático de aproximadamente 1 segundo. Segundo LAPLANCHE (1995), citado por DALSASSO (1999), para obter bons resultados na transferência deve-se observar a relação entre vazão do gás e vazão de efluente, de modo que $Qg/Qf \leq 0,15$. A concentração média de ozônio transferida para a massa líquida foi de 7,5 mgO₃/l, operando em regime contínuo. Essa concentração não pode ser aumentada em função das limitações do gerador de ozônio, que operou na potência máxima, e, também, do sistema de transferência utilizado, que trabalhou dentro da relação Qg/Qf recomendada por LAPLANCHE, 1995.

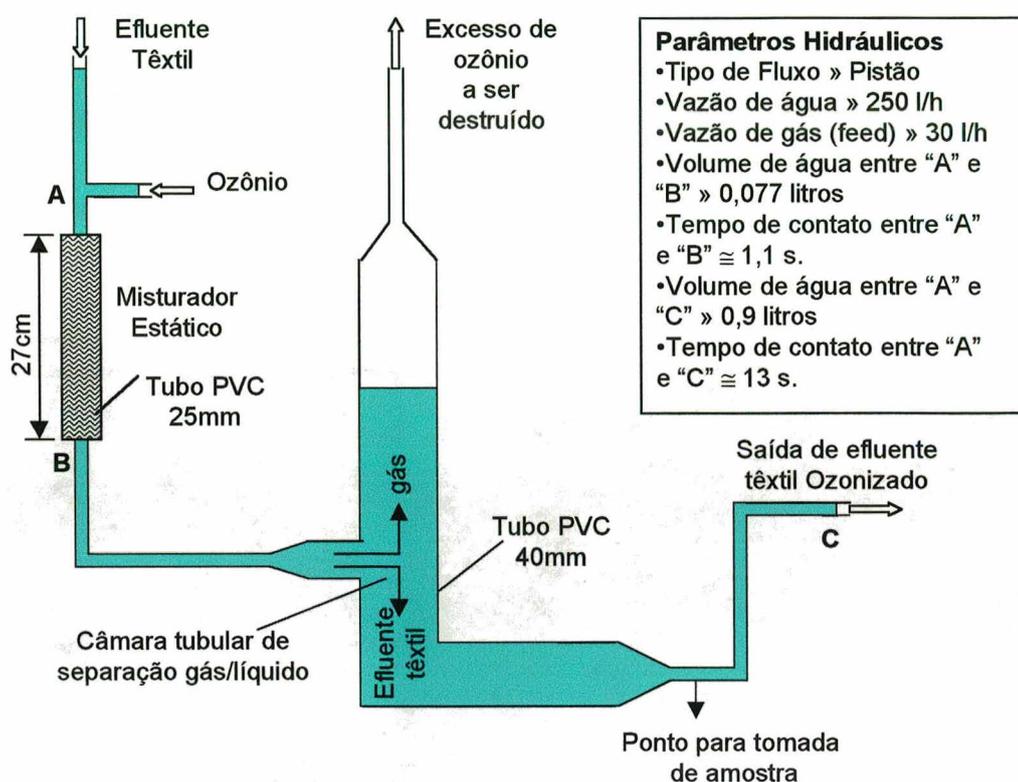


Figura 5. Esquema de funcionamento da unidade de transferência de ozônio da etapa 2. Adaptado de DALSSASSO (1999).

Após receber ozônio, o efluente foi acondicionado em um reservatório (reservatório de efluente ozonizado), onde recebia a adição de nutrientes, correspondente ao esgoto sanitário (citado no item 4.2.2) e posteriormente seguia, por bombeamento, para o reator biológico de leito fluidizado trifásico aeróbio, descrito no item 4.2.1, que operou em regime contínuo. A figura 6 apresenta um esquema geral das etapas 1 e 2.

4.3.3 Condições experimentais e análises realizadas

Nesta etapa realizou-se um único ensaio, com 18 dias de operação. Uma interrupção de 3 dias foi necessária devido a problemas com a produção da indústria, totalizando 15 dias de operação. Em função das dificuldades enfrentadas no transporte e armazenamento do efluente, apenas este ensaio foi realizado.

As condições de operação e a coleta das amostras foram similares a etapa 1. No entanto, houve algumas diferenças, como um acompanhamento mais detalhado no processo biológico do pH, temperatura e OD, realizando-se medições diárias às 8:00 e às 17:00 horas. As amostras para as análises de DQO, COD e sólidos suspensos foram coletadas nos reservatórios de efluente bruto, ozonizado e na saída do reator aeróbio de leito fluidizado, mas foram processadas de forma similar a etapa 1. Para as análises de turbidez e cor (absorbância), as amostras foram coletadas nos mesmos pontos já citados anteriormente e analisadas em seguida.

A eficiência de transferência de ozônio para o efluente foi determinada da mesma forma que na etapa 1. Já a concentração de ozônio aplicada foi determinada pela seguinte expressão:

$$Eficiência = \frac{E \times [O_3] \text{ gás de a lim entação} \times Q_g}{Q_f} \quad (5)$$

Onde: E = eficiência de transferência (decimal); $[O_3]$ gás de a lim entação (mg/l); Q_g = vazão do gás ozônio (l/h); Q_f = vazão de efluente (l/h).

A tabela 4. apresenta a seguir um resumo das condições experimentais para os ensaios realizados nas etapas 1 e 2 desta pesquisa.

Tabela 4. Condições experimentais e ensaios realizados

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	ETAPA 1			ETAPA 2
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4
Efluente	Sintético	Sintético	Sintético	Industrial
Período do ensaio	11/01 à 31/01/99	18/02 à 02/03/99	12/04 à 03/05/99	14/09 à 01/10/99
Duração do ensaio	21 dias	13 dias	22 dias	15 dias
Ozonização	Pós-ozonização	Pós-ozonização	Pós-ozonização	Pré-ozonização
Regime Ozoniz.	Batelada	Batelada	Batelada	Contínuo
$[O_3]$ aplicada (mg/l)	53,01 ± 28,39	49,9 ± 24,07	43,9 ± 21,04	7,5 mg/l
DQO _e (mg/l)	455,64 ± 81,08	473,82 ± 67,18	448,96 ± 38,12	491,58 ± 185,36
Expansão do leito (%)	100	100	100	100
Q _{total} (l/dia)	792	792	792	792
Q _{ar} (NL/H) (1kgf-21°C)	80	80	80	80
Tr _h no reator biol. (min)	23	23	23	23

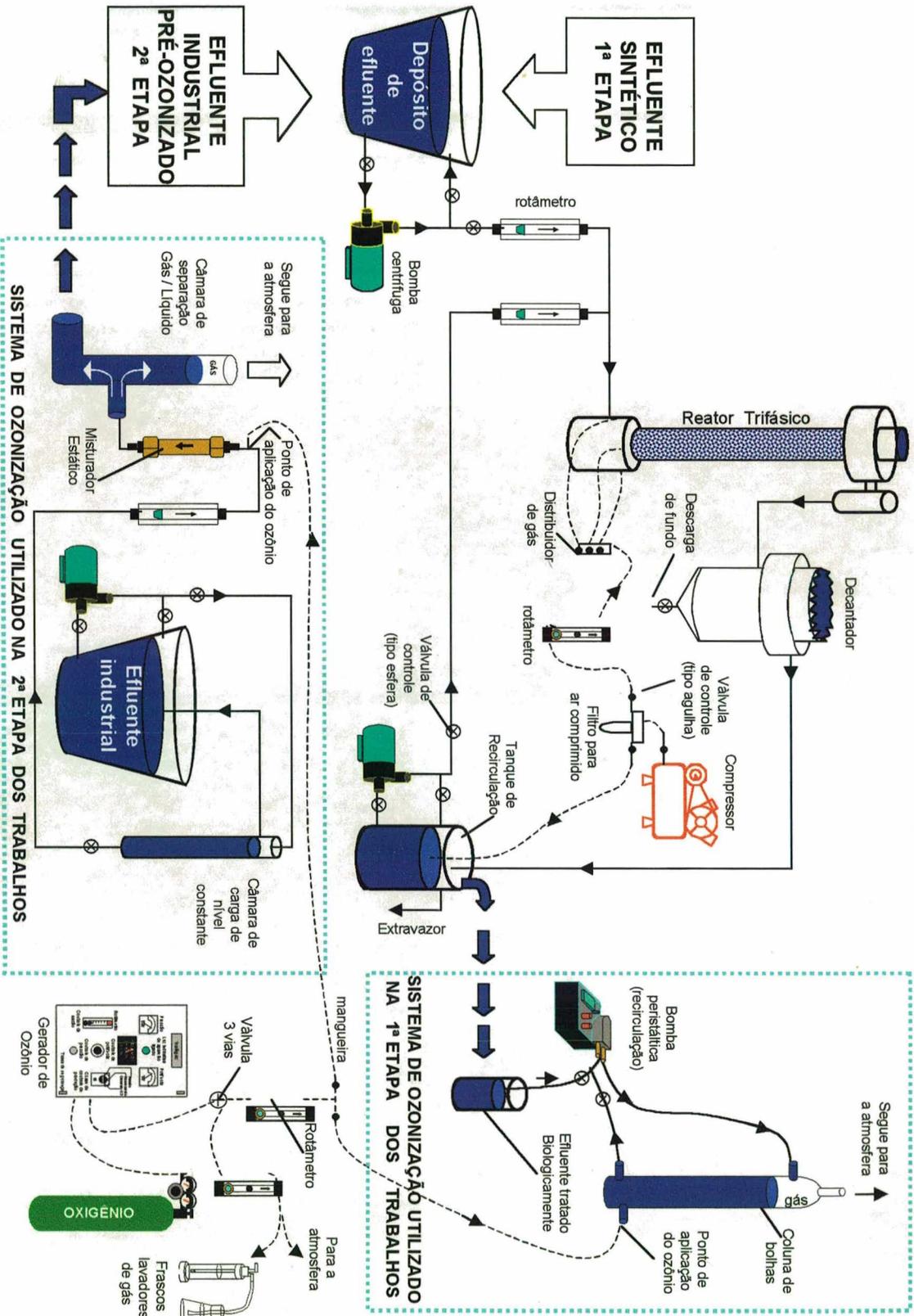


Figura 6. Esquema geral das etapas 1 e 2

4.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.4.1 Oxigênio dissolvido, temperatura e pH

As medições de pH foram feitas com um pHmetro digital, marca ORION e modelo 210 A. O oxigênio dissolvido foi analisado com o oxímetro, marca ORION e modelo 835, por meio do qual também foi obtida a temperatura.

4.4.2 Sólidos suspensos

A concentração de sólidos suspensos foi determinada pela filtração à vácuo em filtro de membrana de acetato de celulose (0,45 μ) e posterior pesagem do filtro com o resíduo seco, descrito no Standard Methods (APHA, 1992).

4.4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO solúvel foi realizada pelo método colorimétrico, descrito no Standard Methods (APHA, 1992). Para as análises foi utilizado um COD Reactor, marca HACH, e um espectrofotômetro, marca VARIAN e modelo Cary 1E – UV-Visible, previamente calibrado.

4.4.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O Carbono Orgânico Dissolvido é considerado a fração do COT (Carbono Orgânico Total) que passa através de um filtro com porosidade de 0,45 μ (Standard Methods - APHA, 1992). Essa análise foi realizada no aparelho TOC-5000A, marca SHIMADZU, através do NPOC (Carbono Orgânico Não Purgável) que converte carbonatos inorgânicos a CO_2 com ácido e remove o CO_2 por borbulhamento antes da injeção de amostra. O tempo de borbulhamento utilizado nas análises foi de aproximadamente 15 minutos. O aparelho foi calibrado com curva de 4 pontos, obtendo-se o coeficiente de variação menor que 2% e/ou desvio padrão menor que 200.

4.4.5 Polissacarídeos e proteínas

A concentração de polissacarídeos e proteínas aderidos no meio suporte e suspensos no efluente foi determinada segundo os métodos de DUBOIS *et al.*, (1956) e LOWRY *et al.*, (1951), respectivamente. Esses métodos estão descritos nos anexos 1 e 2.

4.4.6 Cor residual (Absorbância)

Para avaliar o percentual de remoção de cor do efluente, as amostras bruta e ozonizada foram analisadas em espectrofotômetro (HACH DR-4000) através do comprimento de onda de máxima absorvância, na faixa do visível.

Na etapa 1, cada ensaio teve um comprimento de onda diferente, ocasionado pela mudança nos corantes: ensaio 1, a máxima absorvância foi no $\lambda = 397$ nm, o ensaio 2, $\lambda = 604$ nm, e o ensaio 3, $\lambda = 448$ nm. Nessa etapa, trabalhou-se com a análise da cor aparente em função do grande número de amostras. O termo “cor aparente” inclui não somente a cor devido a presença de substâncias em solução, mas também aquelas devido ao material em suspensão. A cor aparente é determinada sobre uma amostra original sem filtração ou centrifugação (Standard Methods - APHA, 1992).

Nos ensaios da etapa 2, tratamento biológico com pré-ozonização, trabalhou-se com a cor verdadeira, em virtude da grande quantidade de material em suspensão. A cor verdadeira de um efluente é obtida quando a turbidez foi removida, ou seja, as amostras foram filtradas em membrana de $0,45 \mu$. Nesse ensaio, analisou-se também a cor das amostras de saída do reator biológico, sendo que o comprimento de onda de máxima absorvância foi no $\lambda = 666$ nm.

4.4.7 Turbidez

A leitura da turbidez foi feita com turbidímetro de bancada, marca HACH e modelo 2100 P, das amostras bruta, ozonizada e de saída do biológico, mas somente para o ensaio 4, com efluente industrial pré-ozonizado.

A Tabela 5. sintetiza o acompanhamento analítico dos experimentos com pré e pós-ozonização, indicando os parâmetros analisados, a frequência analítica e a preservação das amostras.

Tabela 5. Acompanhamento analítico do sistema de tratamento

PARÂMETROS	FREQUÊNCIA E REPETIÇÃO ANALÍTICA	PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA
pH	Diária	Análise <i>in situ</i> no reator
OD	Diária	Análise <i>in situ</i> no reator
Temperatura	Diária	Análise <i>in situ</i> no reator
Sólidos Suspensos (SS)	Diária/Única	Analisada após a coleta
DQO	Diária/Duplicata	pH < 2, com ác. sulfúrico
COD	Diária/Duplicata	pH < 2, com ác. clorídrico
Polissacarídeos (suspensão)	Diária/Triplicata	Congelamento
Proteínas (suspensão)	Diária/Triplicata	Congelamento
Polissacarídeos (aderidos)	Diária/Triplicata	Congelamento
Proteínas (aderidas)	Diária/Triplicata	Congelamento
Pós-ozonização		
Absorbância	48 horas/Única	Congelamento
Pré-ozonização		
Absorbância	Diária/Única	Analisada após a coleta
Turbidez	Diária/Única	Analisada após a coleta

4.5. MÉTODOS DE CÁLCULO

4.5.1 Produção específica de lodo (Y)

A produção de lodo, no caso de um substrato sintético solúvel, onde não existe material em suspensão, representa a taxa de conversão definida como a relação entre a quantidade de biomassa produzida e a quantidade de substrato consumido (LERTPOCASOMBUT, 1991).

Para a etapa 1, conforme BERGAMASCO (1996), a produção específica de lodo é definida pela quantidade de biomassa produzida (teor de proteína do material em suspensão) sobre a variação da concentração de substrato consumido em DQO. Essa produção é calculada pela seguinte expressão:

$$Y = \frac{X_e}{S_{cons}} \quad (6)$$

Onde: Y = produção específica de lodo:

X_e = teor de proteína do material em suspensão (mgPN/l) ;

S_{cons} = variação da concentração do substrato (mgDQO/l)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ETAPA 1 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PÓS-OZONIZAÇÃO

A Tabela 6 apresenta os valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros analisados nos ensaios 1, 2 e 3, realizados com efluente têxtil sintético no reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, em contínuo.

Tabela 6. Valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros analisados durante os ensaios com efluente têxtil sintético, no reator biológico

PARÂMETROS	ENSAIO I	ENSAIO II	ENSAIO III
	Média \pm Desvio Padrão	Média \pm Desvio Padrão	Média \pm Desvio Padrão
pH	7,66 \pm 0,14	7,80 \pm 0,29	7,88 \pm 0,19
Temperatura (°C)	31,56 \pm 1,47	31,67 \pm 1,52	27,56 \pm 1,46
OD (mg/l)	6,92 \pm 0,83	7,20 \pm 1,35	4,02 \pm 0,66
SS (mg/l)	113,53 \pm 38,33	97,94 \pm 36,43	140,16 \pm 44,49
DQO entrada (mg/l)	455,64 \pm 81,08	473,82 \pm 67,18	448,96 \pm 38,12
DQO saída (mg/l)	123,40 \pm 97,16	152,97 \pm 74,59	103,16 \pm 87,83
COD entrada (mg/l)	135,12 \pm 24,01	153,38 \pm 37,13	143,02 \pm 19,31
COD saída (mg/l)	39,51 \pm 26,25	47,15 \pm 23,66	35,31 \pm 33,35
PN aderida (mg/l)	14,76 \pm 1,91	26,89 \pm 4,24	30,68 \pm 7,62
PN suspensa (mg/l)	35,16 \pm 10,94	40,86 \pm 5,20	40,89 \pm 6,41
PS aderido (mg/l)	53,56 \pm 9,51	64,54 \pm 5,56	64,01 \pm 10,99
PS suspenso (mg/l)	27,68 \pm 19,85	36,91 \pm 14,85	30,99 \pm 18,24
PS/PN suspenso	0,77 \pm 0,17	0,93 \pm 0,43	0,93 \pm 1,31
PS/PN aderido	4,48 \pm 0,7	2,45 \pm 0,43	2,1 \pm 0,46
Produção específica lodo (Y)	0,12 \pm 0,1	0,13 \pm 0,03	0,11 \pm 0,02

5.1.1 pH, temperatura e oxigênio dissolvido

A figura 7 apresenta os valores médios de pH, OD e temperatura para os ensaios I, II e III.

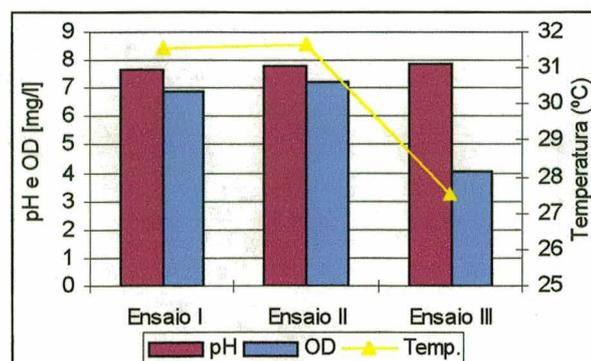


Figura 7. Valores médios de pH, OD e temperatura para os três ensaios realizados.

Durante os ensaios, o pH manteve-se na faixa de 7,0 a 8,1 e a temperatura oscilando de 25 a 34 °C. A concentração de oxigênio dissolvido no reator foi superior a 3 mg/l, garantindo condições ideais para o desenvolvimento microbiano conforme BARTHEL (1998). As curvas mostrando a evolução desses parâmetros, para os três ensaios, são apresentadas no Anexo 4.

5.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O tratamento biológico foi avaliado pela redução da matéria orgânica (DQO solúvel e COD), apresentada nas figuras 8 e 9.

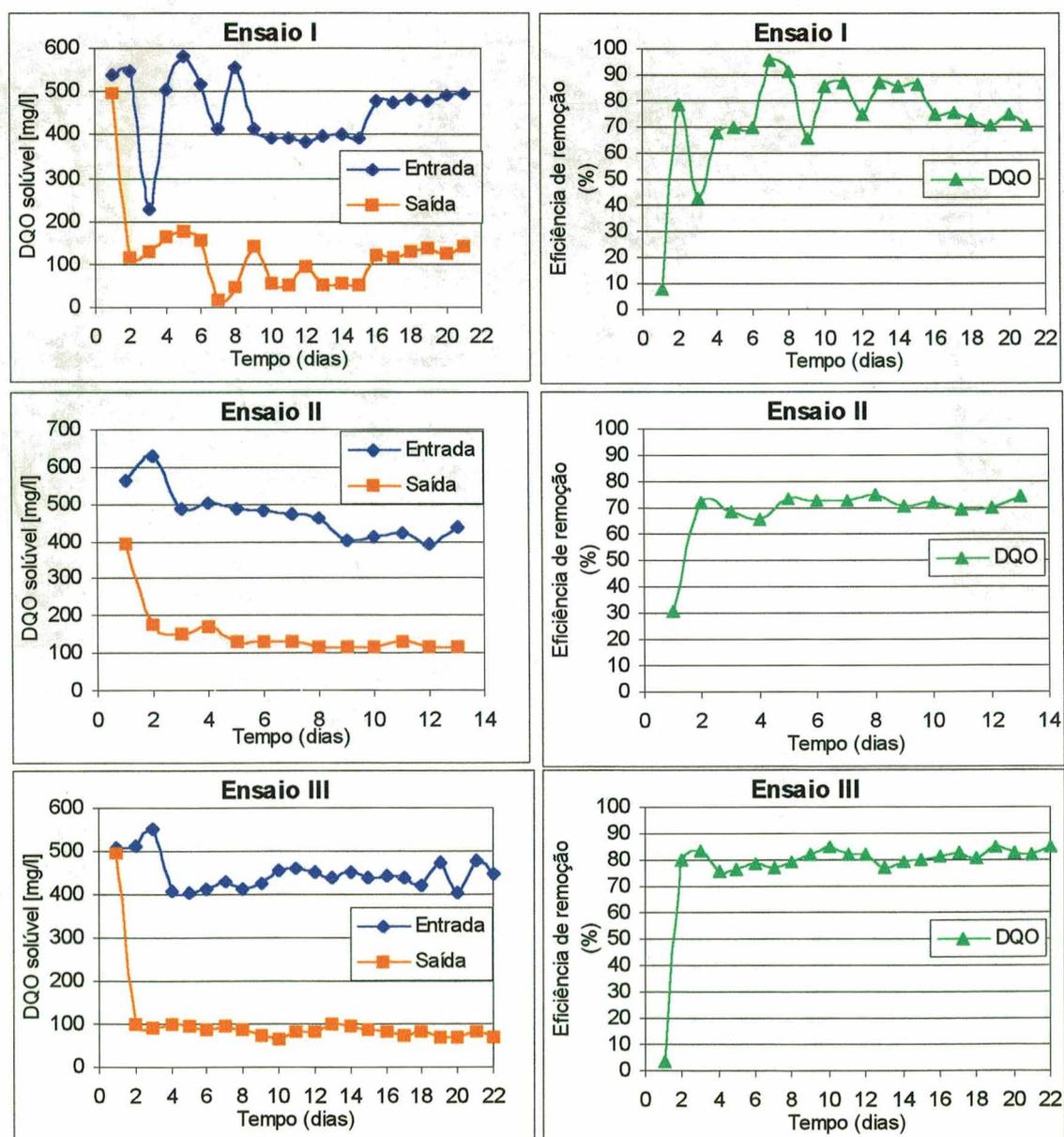


Figura 8. DQO afluente e efluente (mg/l) e eficiência de remoção (%).

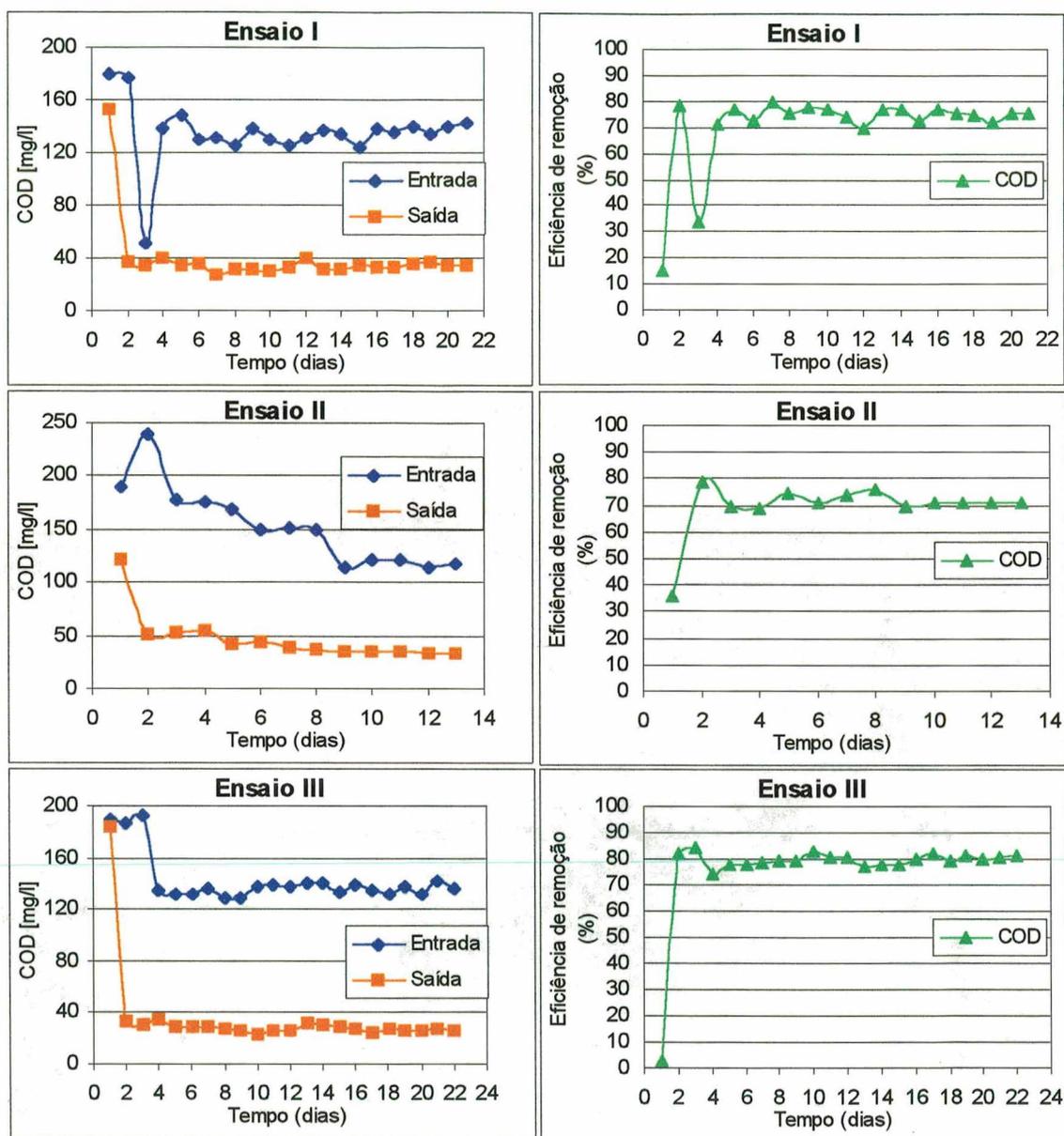


Figura 9. COD afluente e efluente (mg/l) e eficiência de remoção (%).

Em geral, a DQO solúvel de uma indústria de acabamento e tingimento de malha tipo "cotton", que realiza alveamento, tingimento e rinsagem, representa 95% da DQO total (GERMIRLI BABUNA *et al.*, 1999). As concentrações de DQO solúvel, na entrada do reator biológico, apresentaram variações ao longo dos ensaios provavelmente devido a falhas na preparação e diluição do efluente sintético, ou ainda, em virtude das oscilações de vazão. Na figura 8 observa-se que, a partir do segundo dia de operação, esse tipo de reator já atinge um elevado nível de remoção de DQO, mantendo-se em regime permanente. Comportamento semelhante também foi observado nos resultados apresentados por BERGAMASCO (1996), trabalhando com efluente sintético da indústria de laticínios.

No ensaio I chegou-se a obter eficiências superiores a 80 e 90% de remoção de DQO, apesar das variações na concentração do afluente que influenciaram a eficiência do processo. Nota-se, para esse ensaio, que quedas bruscas na concentração de entrada diminuem a eficiência de remoção. Por outro lado, de acordo com os trabalhos realizados por COSTA (1989), DISTLER *et al.* (1995) e WOLFF (1997), um aumento na carga orgânica volumétrica implica na redução da eficiência de remoção de DQO.

Para a faixa de DQO trabalhada, a melhor eficiência e, também, a mais estável foi obtida durante o ensaio III, com uma média de 77% de remoção para um tempo de retenção hidráulica de 23 minutos. Esses valores são similares aos encontrados por WOLFF (1997), para DQO solúvel, com esse mesmo reator e efluente têxtil sintético. TAVARES (1992), trabalhando com reator de leito fluidizado trifásico e efluente sintético de fácil degradabilidade, obteve remoções de DQO de 55 a 76% com tempos de retenção hidráulica variando entre 10 e 30 minutos. DISTLER *et al.* (1995) obtiveram eficiências médias de remoção de DQO entre 44 e 76% para a DQO total, e de 41 a 57% para DQO solúvel de esgoto doméstico. Conforme os autores, as maiores eficiências correspondem ao maior tempo de retenção hidráulica. Como, por exemplo, BERGAMASCO (1996) obteve eficiências médias mais elevadas, que variaram de 77 a 89,5% para DQO solúvel, em reator de leito fluidizado.

O comportamento do COD foi semelhante a DQO em todos os ensaios realizados, conforme as figuras 8 e 9. As médias de eficiência de remoção para os ensaios foram: 70,4% (ensaio I), 69,5% (ensaio II) e 76,3% (ensaio III). Como já mencionado anteriormente para a DQO, o ensaio III apresentou a melhor eficiência e teve um desempenho uniforme ao longo do experimento. Nos ensaios II e III, o processo apresentou-se bastante estável, com pontos de instabilidade apenas no seu início, devido a algum problema operacional ou quando o sistema ainda não estava em regime permanente.

5.1.3 Biofilme

O biofilme foi quantificado em termos de teor de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte e suspensos no efluente. A figura 10 apresenta sua evolução ao longo dos ensaios I, II e III. Durante o ensaio I, muitas amostras de proteínas aderidas foram perdidas, devido a problemas com um dos reagentes utilizados na análise. Em função disso, os valores não aparecem no gráfico.

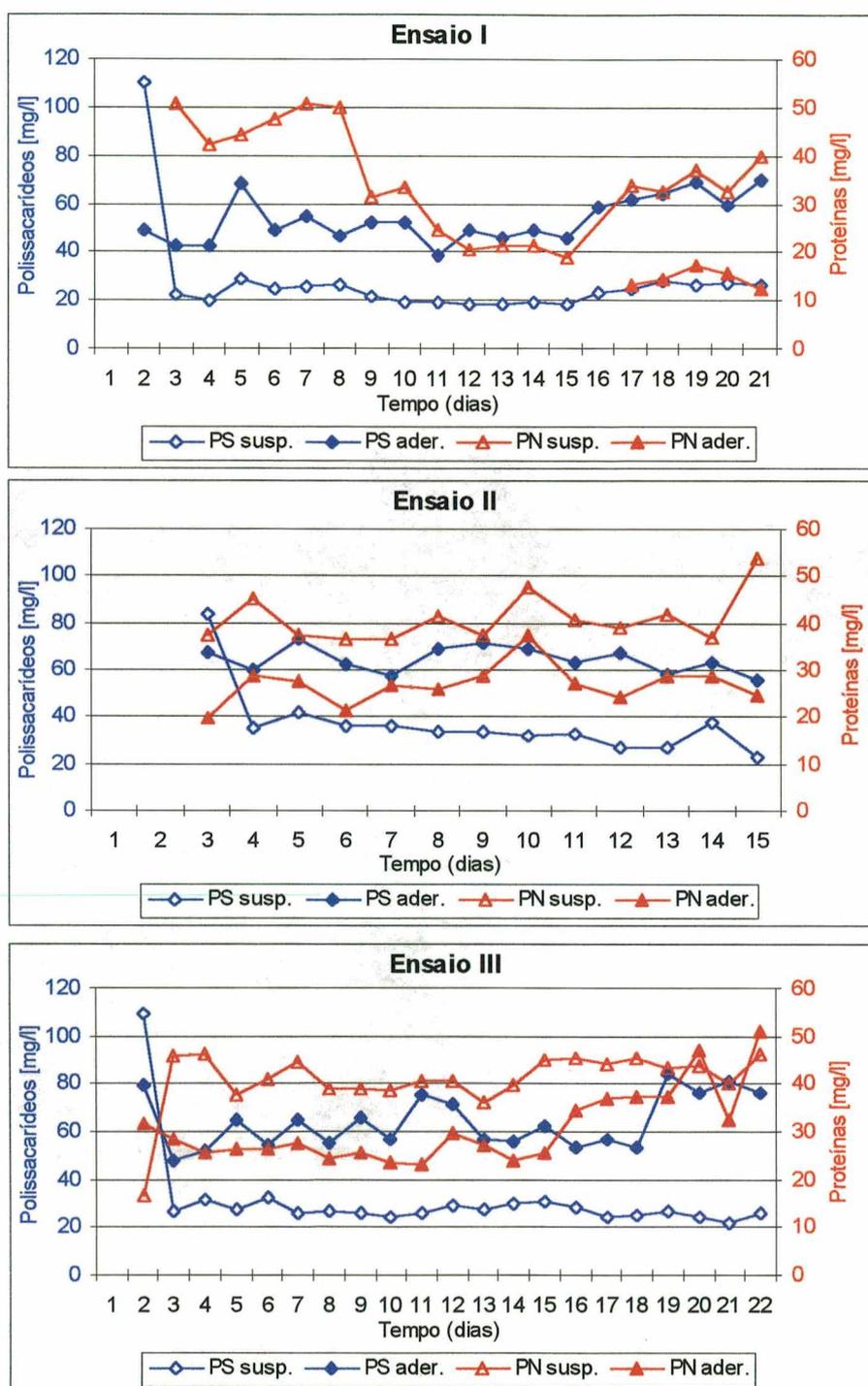


Figura 10. Evolução da concentração de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte e suspensos no efluente de saída

As condições hidrodinâmicas no interior do reator regulam o crescimento do biofilme aderido através do cisalhamento pela passagem do líquido e do atrito entre as partículas, buscando manter o biofilme fino e ativo metabolicamente (COSTA, 1989). Os polissacarídeos estão fortemente associados ao fenômeno de adesão célula-suporte (DISTLER *et al.*, 1995),

enquanto o teor de proteínas aderidas ao suporte representa o teor de células aderidas (TAVARES, 1992).

Observa-se na figura 10 que a concentração de polissacarídeos foi sempre superior no biofilme aderido ao suporte que em suspensão, reforçando a suposição de forte adesão microbiana. No entanto, o inverso foi observado para a concentração de proteínas, sendo maior em suspensão. Esses resultados coincidem aos apresentados por WOLFF (1997) e BARTHEL (1998), trabalhando com reator de leite fluidizado trifásico aeróbio e efluente têxtil sintético.

De acordo com DORAN e BAILEY (1986), citados por LERTPOCASOMBUT (1991), a concentração de polissacarídeos aderidos pode ser até quatro vezes maior que na biomassa em suspensão. Variáveis operacionais, como velocidade superficial do gás (U_G), podem influenciar a concentração de polissacarídeos do biofilme. Essa concentração aumenta quando o reator é operado com alta velocidade superficial de gás (TRINET *et al.*, 1991). Um aumento de U_G leva a formação de biofilmes densos e finos (LERTPOCASOMBUT, 1991). Segundo TAVARES (1992), quanto maior a velocidade superficial do gás, tanto menor a retenção do biofilme à superfície do suporte.

Esse autor relata que no processo de tratamento em reatores de leite fluidizado trifásico há um aumento da produção de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte com o tempo, atingindo um valor máximo entre 15-25 dias. Isto, também, foi confirmado por NIELSEN, JANH e PALMGREN (1997). Eles observaram que o conteúdo relativo de proteína na matriz do biofilme aumenta com a idade do biofilme. No ensaio III, observou-se um ligeiro aumento no teor de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte com o tempo, principalmente a partir do 15º dia de operação, apresentando uma melhor eficiência de remoção e estabilidade no sistema de tratamento.

Nos gráficos da figura 10, os teores de proteínas e polissacarídeos apresentaram algumas oscilações (picos) mais acentuadas, devido a vários fatores que podem estar influenciando o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos, como: OD, pH, temperatura e outros, já relatados por BERGAMASCO (1996). Mas, apesar das variações na concentração de biomassa fixa, a eficiência de remoção não foi afetada. Vários autores afirmam que o biofilme deve ser fino e denso, pois a reação de degradação do substrato ocorre na superfície do biofilme, onde a concentração de bactérias ativas é maior (COSTA, 1989; TRINET *et al.*, 1991; LERTPOCASOMBUT, 1991. BELKHADIR, 1986; NGUYEN, 1989).

Os resultados também podem ser expressos em termos da relação PS/PN aderido ao suporte e na biomassa em suspensão (não demonstrados graficamente). De acordo com

TAVARES (1992), a relação PS/PN aderido é cerca de 2 vezes maior que na biomassa em suspensão, reforçando a importância dos polissacarídeos na adesão célula-suporte. Nos ensaios realizados (I, II e III), a relação PS/PN suspenso variou de 0,77 a 0,93 enquanto que a relação PS/PN aderido oscilou de 2,1 a 4,48. Intervalos semelhantes foram relatados por WOLFF (1997) e BARTHEL (1998) para a relação PS/PN suspenso, entretanto esses autores encontraram valores menores para a relação PS/PN aderido, na faixa de 0,21 a 0,81.

Uma comparação direta do conteúdo de proteína no biofilme com outros estudos é difícil, porque diferentes métodos de extração e análise têm sido usados.

5.1.3.1 Produção específica de lodo (Y)

A produção de lodo do sistema representa a taxa de conversão definida como a relação entre a quantidade de biomassa produzida e a de substrato consumido (LERTPOCASOMBUT, 1991). Os valores médios obtidos no decorrer dos ensaios foram de 0,12 (ensaio I), 0,13 (ensaio II) e 0,11 (ensaio III) mg de biomassa (PN suspensa)/mg de DQO removida (figura 11). BERGAMASCO (1996), trabalhando com outros materiais suportes, obteve uma produção específica de lodo da ordem de 0,24 e 0,049 kg de biomassa (PN)/kg de DQO removida, para poliestireno e PVC+DOP (cloreto de polivinil com tratamento "DOP Plasticizer"), respectivamente.

Outros autores calcularam a produção específica de lodo utilizando a matéria em suspensão (MES) em relação ao consumo de COT, DQO ou DBO₅. Nos experimentos realizados por LERTPOCASOMBUT (1991), os resultados variaram no intervalo de 0,13 a 0,67 g SS/g de COT consumido, ou seja, 0,04 a 0,24 g SS/g DBO₅. Os valores obtidos por TAVARES (1992) oscilaram de 0,17 a 0,32 kg MES/kg de DQO removida, ficando próximo aos encontrados por DISTLER *et al.* (1995) de 0,36 kg MES/kg de DQO removida. Ambos os autores trabalharam com efluente de elevada biodegradabilidade. Valores superiores a esses foram encontrados por WOLFF (1997) e BARTHEL (1998), da ordem de 0,2 a 0,4 kg MES/kg de DQO removida, para efluente têxtil sintético.

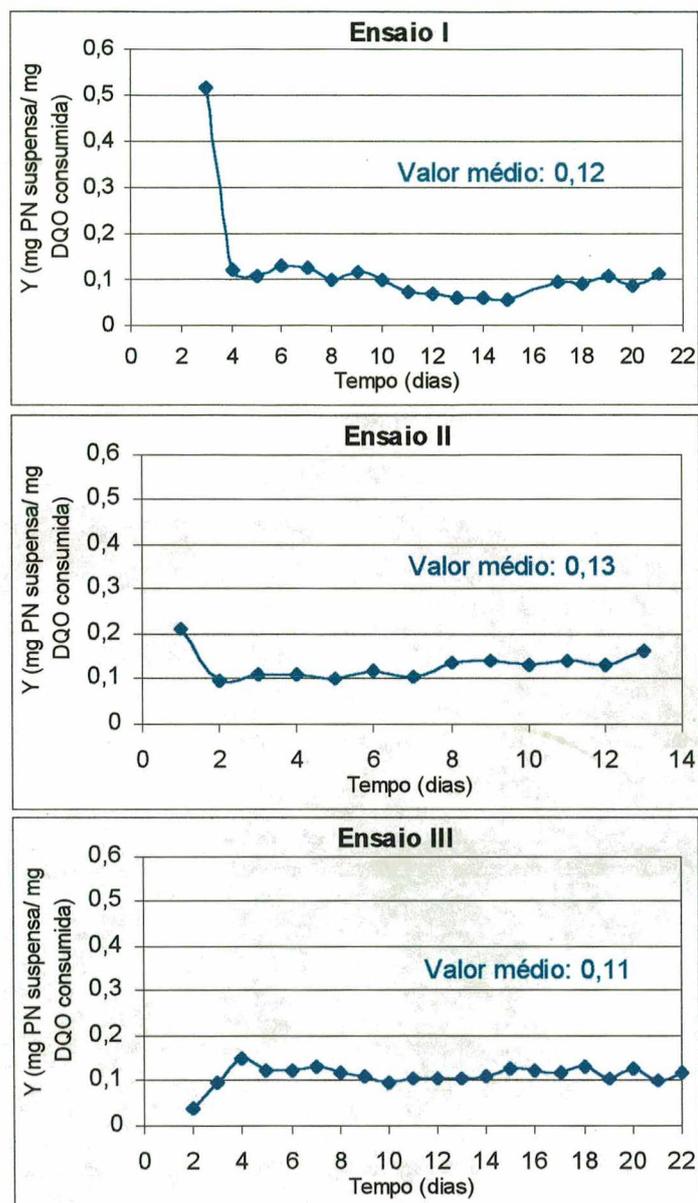


Figura 11. Evolução da produção específica de lodo (Y) para os ensaios

Os valores obtidos para a produção de lodo foram inferiores àqueles obtidos com os processos de lodos ativados (0,4 a 0,6 g MV (matéria volátil)/g DBO₅), mostrando uma das potencialidades do reator de leito fluidizado trifásico que é de reduzir a área necessária para sedimentação e disposição do lodo.

5.1.4 Sólidos em suspensão

Os sólidos em suspensão correspondem as perdas do biofilme. Uma maior concentração de proteínas e polissacarídeos na saída do reator caracteriza um maior desprendimento do biofilme e conseqüentemente uma menor adesão microbiana (BERGAMASCO, 1996).

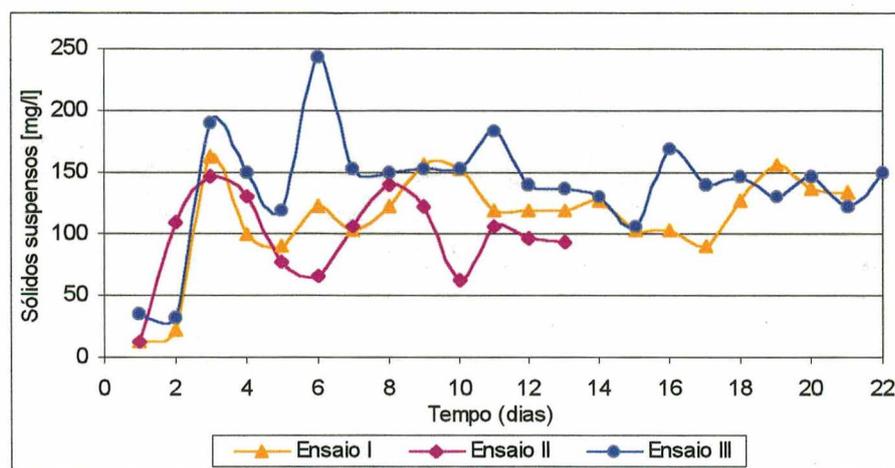


Figura 12. Evolução dos sólidos suspensos ao longo dos ensaios

Os resultados dos ensaios apresentaram um comportamento semelhante, com relação ao crescimento e desprendimento do biofilme. Pôde-se observar, ainda, um aumento na concentração dos sólidos em suspensão no efluente de saída, principalmente no início dos experimentos. Isto também foi confirmado por SALES (1999), que constatou uma concentração maior durante as fases iniciais de acumulação do biofilme, variando de 90 a 150 mg/l. Quando se trabalha com culturas mistas, uma grande quantidade e variedade de microrganismos não se adaptam ao processo, sendo arrastados do reator. De acordo com LERTPOCASOMBUT (1991), os sólidos em suspensão tendem a se atenuar com o tempo, o que significa uma estabilização da quantidade de microrganismos fixos.

Os resultados apresentados por TAVARES (1992) mostram claramente uma menor retenção de biofilme e um maior coeficiente específico de desprendimento quando da utilização do "OSBG" como meio suporte. A principal razão para isso, provavelmente, seria o processo de fabricação e o tipo de tratamento de superfície sofrido por esses materiais, conferindo a eles características favoráveis ao desenvolvimento microbiano. Ou ainda, o movimento dessas

partículas no interior do reator, provocando o atrito entre as mesmas, resultam em um maior desprendimento do biofilme.

Ainda segundo TAVARES (1992), a análise das micrografias do "OSBG" mostram um desenvolvimento mais homogêneo da superfície do suporte, levando a uma melhor colonização bacteriana.

5.1.5 Efeitos da pós-ozonização na remoção de cor

Diversos autores têm usado processos combinados com ozônio para aumentar os níveis de oxidação das moléculas e cumprir com os padrões exigidos para o lançamento do efluente nos corpos receptores (LIN e LIN, 1993; LIN e LIU, 1994; VOLK *et al.* 1997; WU, EITEMAN e LAW, 1998). Nessa etapa, avaliou-se o efeito da pós-ozonização, em batelada, das amostras coletadas na saída do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio objetivando, exclusivamente, a remoção de cor do efluente.

Mais de 20 amostras de efluente foram ozonizadas nos três experimentos para avaliar o potencial de descoloração do ozônio após a realização de um tratamento biológico. Elas foram muito similares num mesmo ensaio, entretanto os três ensaios apresentaram comportamentos distintos entre si. Essas diferenças só podem ser explicadas pela mudança dos corantes em cada ensaio (ver item 4.2.2), uma vez que o pH e a temperatura durante a ozonização foram praticamente os mesmos.

A figura 13 apresenta o percentual de remoção de cor em relação a concentração de ozônio transferido para cada amostra (teste) de efluente da saída do reator de leito fluidizado trifásico aeróbio (tempo de contato máximo na coluna 10 minutos; pH médio 7,6 e temperatura média 20,7°C).

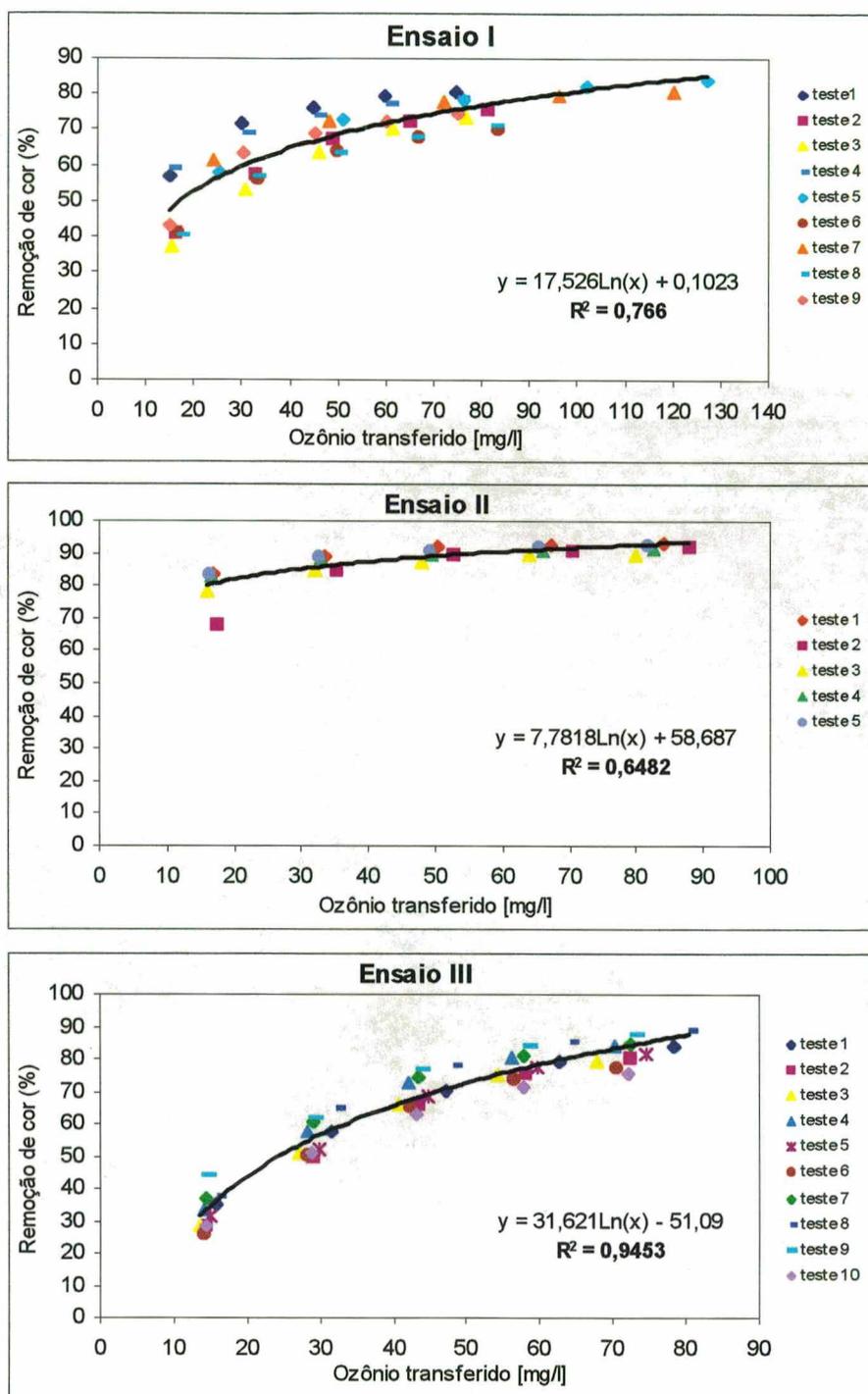


Figura 13. Percentual de remoção de cor em relação a concentração de ozônio transferido (tempo de contato máximo na coluna 10 minutos; pH médio 7,6 e temperatura média 20,7°C).

Os percentuais máximos obtidos na remoção de cor foram: 83,8% (ensaio I), 93,3% (ensaio II) e 88,9% (ensaio III), com 10 minutos de ozonização, ou seja, com a maior

concentração de ozônio aplicada. No entanto, LIN e LIN (1993) alcançaram a completa descoloração do efluente bruto com aproximadamente 4 minutos de ozonização. Conforme os autores, a descoloração varia em função da dose de ozônio aplicada e do sistema de contato ar/líquido utilizado. De acordo com TERRAS, VANDEVIVERE e VERSTRAETE (1999), a dose de ozônio necessária para obter a descoloração depende, também, do tipo de corante presente no efluente têxtil

Durante o ensaio II, com apenas 2 minutos de ozonização e cerca de 17 mg/l de ozônio transferido, um percentual superior a 60% de descoloração foi atingido. No entanto, esse comportamento não se repetiu nos outros ensaios, que necessitaram de uma quantidade maior de ozônio para atingir esse percentual de descoloração, ou seja, de um tempo maior de ozonização. Percentuais de redução maiores foram alcançados com os estudos realizados, em escala piloto, por TOFFANI e RICHARD (1993), citados por MELO FILHO (1997), os quais com uma dosagem de 20 mg/l de ozônio alcançaram uma descoloração de 60 a 80% de um efluente industrial fortemente colorido e com altas concentrações de detergentes.

Outro fator que pode ter contribuído para o elevado percentual de descoloração durante o ensaio II foi uma menor concentração de sólidos suspensos em relação aos outros ensaios (Figura 12). Segundo BALL *et al.* (1997), os sólidos suspensos demonstram uma apreciável demanda de ozônio, sendo necessário uma pré-filtração para conservar ozônio. Isso explica porque o ensaio III precisou do dobro da concentração de ozônio para atingir o mesmo percentual de descoloração que o ensaio II, com apenas dois minutos de contato na coluna de bolhas.

Conforme MELO FILHO (1997), é necessário um período maior de ozonização para atingir a descoloração do efluente têxtil sintético quando comparado as soluções de corantes ou corantes com produtos auxiliares. Isto, segundo o autor, em função da grande quantidade de carbonato de sódio e detergentes presentes no efluente sintético, que reagiram com o ozônio, aumentando o seu consumo e o tempo necessário à descoloração do efluente.

NAYME (1997), citado por MELO FILHO (1997), descreve que o consumo de ozônio, necessário para atingir um determinado percentual de descoloração, aumenta quando o efluente contém grande quantidade de carbonatos. De acordo com SENS *et al.* (1990), a presença de carbonatos e bicarbonatos acelera a autodecomposição do ozônio.

A figura 14 mostra a descoloração do efluente têxtil obtida com o processo de ozonização, em relação ao tempo de contato na coluna de bolhas (0, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos de ozonização), onde diferentes concentrações de ozônio foram transferidas a massa líquida.

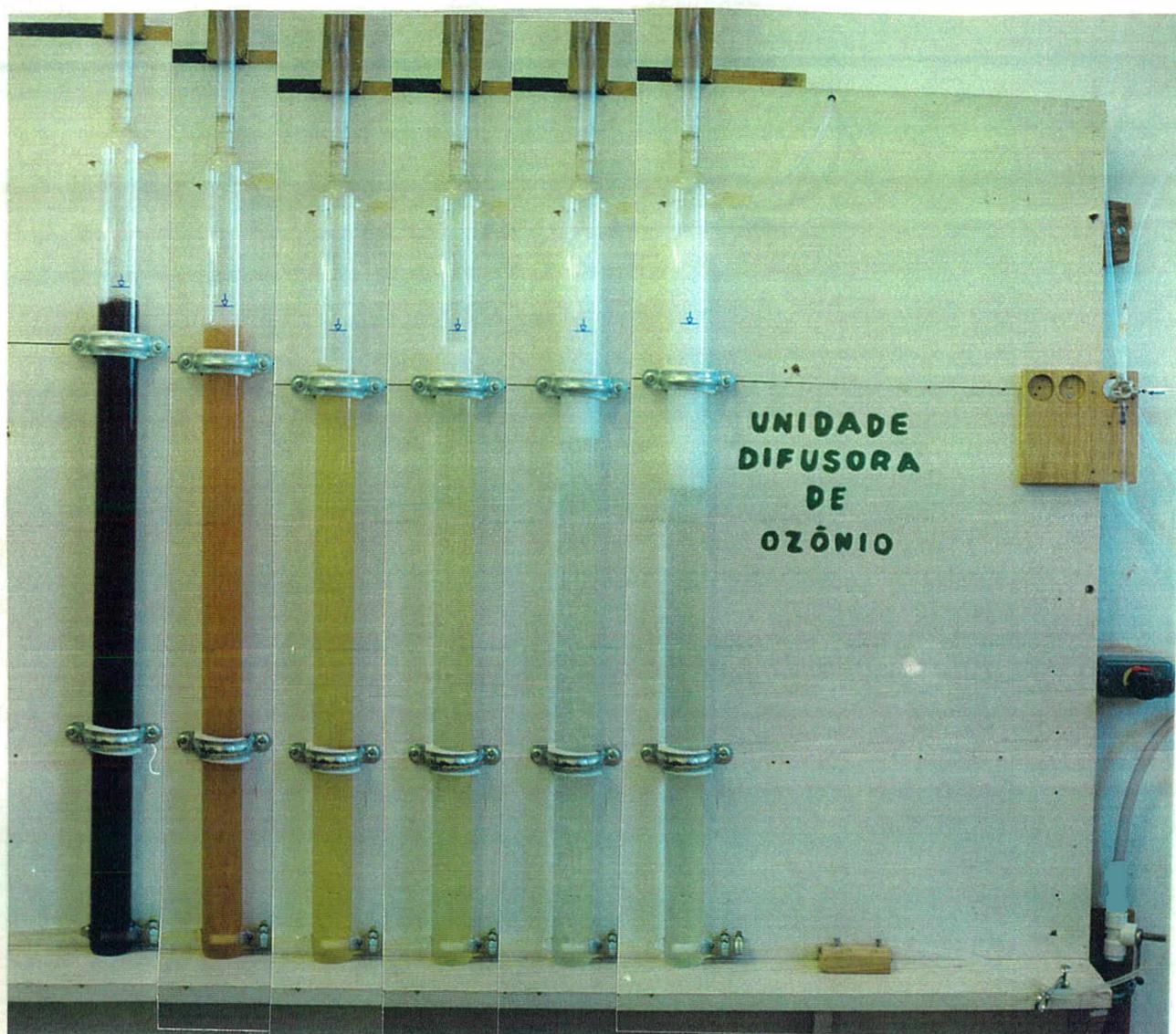


Figura 14. Descoloração do efluente têxtil sintético em relação ao tempo de contato na coluna de bolhas

5.2. ETAPA 2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO COM PRÉ-OZONIZAÇÃO

Como já mencionado anteriormente, no item 4.3, o tratamento biológico do efluente industrial com pré-ozonização consistiu de duas fases. Na primeira fase, uma pequena dose de ozônio foi empregada para quebrar as moléculas de corantes, sem remover totalmente a cor. Após a ozonização, o efluente foi tratado biologicamente no reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, para remover DQO e COD, além de avaliar a remoção de cor e as possíveis interferências do ozônio no processo biológico.

Os resultados médios \pm desvio padrão obtidos do efluente bruto, proveniente da Indústria Têxtil Damyller, do efluente ozonizado e do efluente biológico na saída do reator estão reunidos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros analisados

PARÂMETROS	Efluente Bruto	Efluente Ozonizado	Efluente Biológico
	Média \pm Desvio Padrão	Média \pm Desvio Padrão	Média \pm Desvio Padrão
pH – 8 horas			8,1 \pm 0,47
pH – 17 horas			7,9 \pm 0,12
Temp. (°C) – 8 horas			23,9 \pm 1,66
Temp. (°C) – 17 horas	--	--	24,24 \pm 1,06
OD (mg/l) – 8 horas	--	--	2,14 \pm 0,5
OD (mg/l) – 17 horas	--	--	0,37 \pm 0,38
SS (mg/l)	244,13 \pm 171,45	310,05 \pm 89,35	411,15 \pm 168,55
Turbidez (NTU)	248,13 \pm 147,36	300,4 \pm 85,91	416,73 \pm 211,73
DQO (mg/l)	491,58 \pm 185,36	528,26 \pm 162,37	95,27 \pm 68,78
COD (mg/l)	165,75 \pm 57,73	177,86 \pm 41,35	23,46 \pm 12,31
PN aderida (mg/l)	--	--	42,13 \pm 10,24
PN suspensa (mg/l)	--	--	67,64 \pm 12,04
PS aderido (mg/l)	--	--	67,73 \pm 7,92
PS suspenso (mg/l)	--	--	58,54 \pm 26,63
PS/PN suspenso	--	--	0,93 \pm 0,65
PS/PN aderido	--	--	1,67 \pm 0,29
Produção específica lodo (Y)	--	--	0,16 \pm 0,047
[O ₃] aplicada (mg/l)	7,5 \pm 0,38	--	--
Cor verdadeira ($\lambda=666\text{nm}$)	0,0476 \pm 0,0317	0,0192 \pm 0,0180	0,0081 \pm 0,0072

5.2.1 Remoção de cor

A pré-oxidação do efluente com ozônio foi conduzida em pH neutro e temperatura em torno de 20°C. A ozonização foi realizada em contínuo, em um misturador estático. Para avaliar o percentual de descoloração utilizou-se a cor verdadeira, em função da grande concentração de

sólidos suspensos, principalmente no efluente de saída do reator biológico. É possível visualizar, através da figura 15, que enquanto a cor aparente cresce em função do aumento dos sólidos em suspensão a cor verdadeira decresce, mostrando a redução de cor.

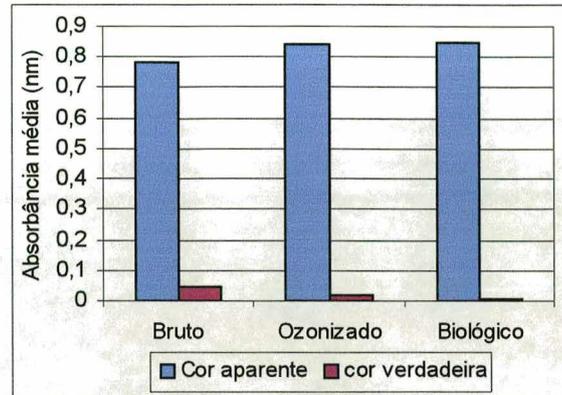


Figura 15. Absorbâncias médias obtidas através da cor verdadeira e aparente

A figura 16 mostra a evolução da absorbância e os percentuais de remoção de cor obtidos ao longo do ensaio, com aplicação de $7,5 \text{ mgO}_3/\text{l}$. A absorbância do efluente bruto apresentou variações devido às flutuações na concentração do mesmo na entrada do sistema, tendo em vista ser este um efluente industrial, variando em função do processo produtivo diário.

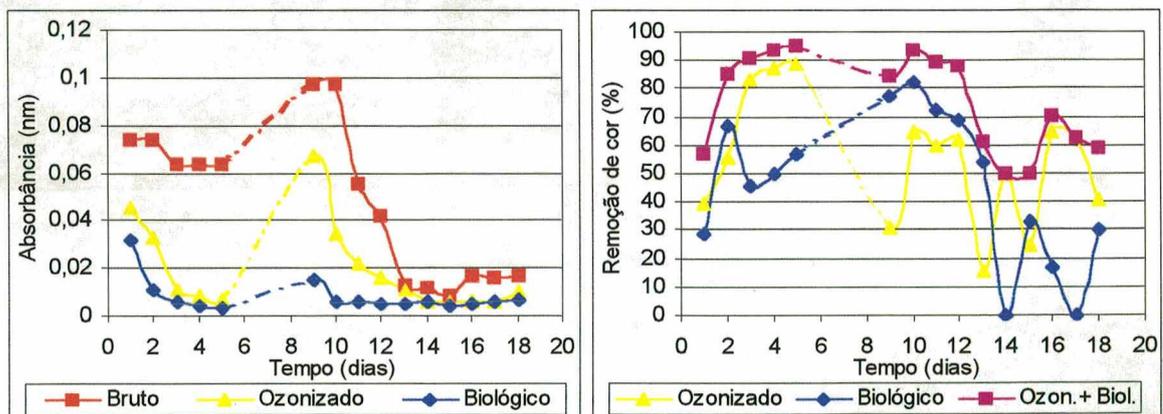


Figura 16. Absorbâncias e percentuais de remoção de cor, para os efluentes bruto, ozonizado ($7,5 \text{ mgO}_3/\text{l}$) e de saída do reator biológico.

A cor verdadeira variou de 0,008 a 0,097 nm ($\lambda = 666\text{nm}$), no efluente bruto, e, com a combinação dos processos, ozonização e tratamento biológico, foi possível atingir uma descoloração média de 75%, ultrapassando 90% em alguns dias.

A média de remoção de cor obtida somente com a ozonização foi de 55%, com tempo de contato de aproximadamente 1 segundo no misturador estático. Isto se deve a esse sistema que proporciona uma boa transferência de ozônio para o efluente, com um tempo de contato muito reduzido, cerca de 1 a 2 segundos. MELO FILHO (1997), pré-ozonizando efluente têxtil sintético, obteve reduções de cor de 25 e 50%, com tempos de contato de 3 e 5 minutos, respectivamente. Nesse caso o sistema de transferência utilizado foi uma coluna clássica de bolhas, com uma dose constante de ozônio de 7,2 mg/l.

O tratamento biológico, após a ozonização, foi responsável por cerca de 45% de remoção da cor. De acordo com LIAKOU, PAVLOU e LYBERATUS (1997), o ozônio é capaz de uma rápida ruptura das moléculas de corantes, tornando-as mais biodegradáveis. Isto, certamente, contribuiu para aumentar o desempenho do reator biológico quanto à remoção de cor, uma vez que WOLFF (1997), sem pré-ozonizar o efluente, atingiu uma remoção máxima de 30% da cor verdadeira, utilizando apenas o processo biológico. Segundo ROTT e MINKE (1999), a etapa biológica contribui apenas com uma descoloração de 15-18%.

5.2.2 pH, temperatura e oxigênio dissolvido

Durante o processo de tratamento biológico, o pH variou de 6,9 a 8,6, constatando-se um ligeiro aumento quando comparado aos ensaios realizados com efluente sintético. A variação de temperatura esteve compreendida no intervalo de 20,8 a 26,9°C (figura 17).

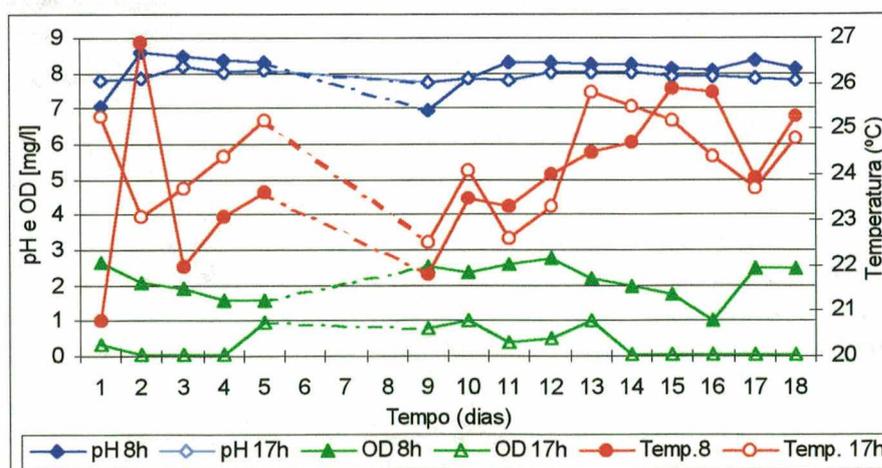


Figura 17. Comportamento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido ao longo do ensaio.

As concentrações de oxigênio dissolvido oscilaram muito no decorrer do dia, quando observou-se quedas acentuadas principalmente no final da tarde, conforme as medições efetuadas. Concentrações de OD mais elevadas no início da manhã deve-se ao fato de que houve uma pequena queda na vazão de alimentação durante a noite, devido a problemas com a bomba. Pode ter havido, também, um entupimento nos difusores porosos, devido a uma crosta que se formava em volta do mesmo e em várias partes do reator, interferindo na transferência de oxigênio. Isto, não se observou durante os ensaios com efluente sintético. O reator chegou a operar em anaerobiose, com o OD variando de 0 a 2,8 mg/l. Esses valores estão fora dos recomendados por WOLFF (1997) e BARTHEL (1998) para um melhor desempenho no tratamento de efluentes têxteis em reatores de leito fluidizado trifásico aeróbio, que devem ser superiores a 3,0 mg/l.

Embora, não se tenha feito um acompanhamento da DBO_5 durante esta etapa, há vários trabalhos relatando um aumento da DBO_5 após a ozonização (LANGLAIS, RECKHOW e BRINK, 1991; LIAKOU, PAVLOU e LYBERATUS, 1997; KAWAMURA, 1996; BELTRÁN *et al.*, 1999; LOPEZ *et al.*, 1999), o que também pode ter levado ao decréscimo nos valores de oxigênio dissolvido.

5.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A figura 18 mostra as concentrações médias de DQO e COD nos efluentes bruto, ozonizado e de saída do reator biológico.

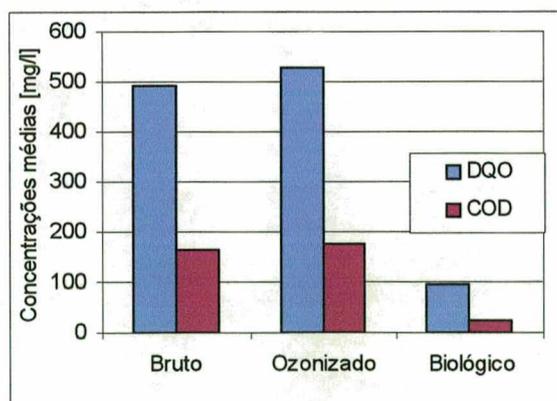


Figura 18. Concentrações médias da DQO e do COD para os diferentes efluentes.

As concentrações médias de DQO e COD foram maiores no efluente ozonizado do que no efluente bruto, coincidindo com os resultados dos trabalhos desenvolvidos por LIN e LIN (1993) e LIN e LIU (1994), onde a baixa remoção de DQO pela ozonização é atribuída a quebra das moléculas de corantes em moléculas orgânicas menores, como ácido acético, aldeídos, álcoois, acetonas, etc. A contribuição de DQO dessas pequenas moléculas anulam a redução de DQO da decomposição dos corantes pela ozonização. De acordo com KAWAMURA (1996), a pré-ozonização aumenta os níveis de COT na água, elevando também os teores de Carbono Orgânico Assimilável (COA), pela decomposição de compostos orgânicos macromoleculares em compostos com menor peso molecular, que são facilmente digeridos pelos microrganismos.

Segundo VOLK *et al.* (1997), a redução de DQO aumenta com a dose de ozônio aplicada. MELO FILHO (1997) alcançou uma redução de DQO em torno de 10%, aplicando 7,2 mgO₃/l e 5 minutos de contato, com efluente têxtil sintético. BALL *et al.* (1997), com uma dose de 84 mgO₃/l (O₃:DQO = 3:1), obtiveram uma redução de DQO superior a 60% do efluente de uma mina de zinco e chumbo. Reduções de 29% para COT e 51% para DQO foram alcançadas após 120 minutos de ozonização, com 12 ppmO₃/l para efluente têxtil (LOPEZ *et al.*, 1999). Houve uma queda brusca, após 20 minutos de ozonização, na taxa de decréscimo, tanto para COT quanto para DQO. Por outro lado, houve um aumento significativo na biodegradabilidade do efluente, que partiu de uma DBO₅ de 0 para 75 ppm após a ozonização.

Observa-se na figura 19 que as eficiências médias de remoção de DQO e COD, com o tratamento biológico, foram superiores a 80%, exceto no 1º e 9º dia de operação (início e reinício do processo). A partir do segundo dia, o reator atingiu um alto índice de eficiência de remoção, confirmando o seu bom desempenho já observado na etapa 1 com efluente sintético. SALES (1997), trabalhando com esse mesmo reator e efluente têxtil sintético, sem ozônio, obteve uma remoção máxima de DQO de aproximadamente 65%. De acordo com LIAKOU, PAVLOU e LYBERATUS (1997), o pré-tratamento com ozônio de efluentes, contendo azo corantes, favorece a conversão das moléculas de corantes a compostos mais biodegradáveis (aumento na relação DBO₅/DQO). Certamente, esse fator atuou de forma positiva no desempenho do reator em estudo.

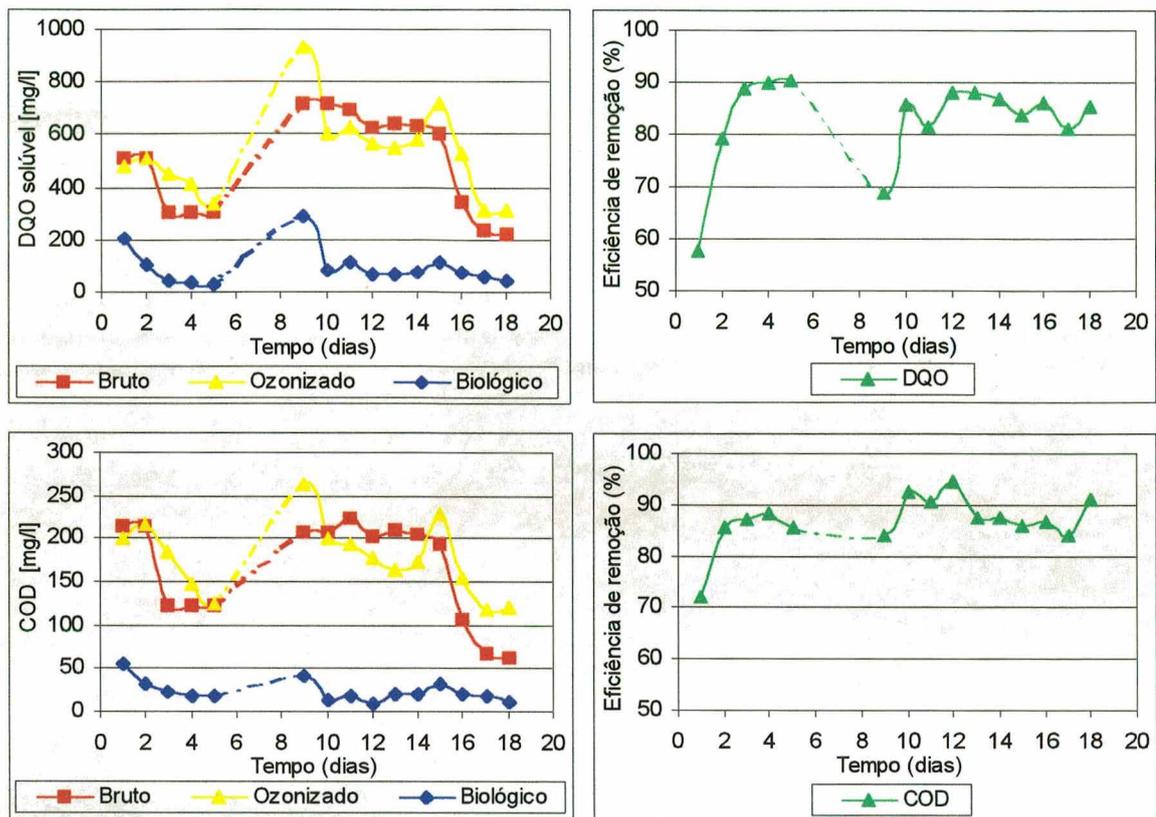


Figura 19. Concentrações de DQO e COD (mg/l) e eficiências de remoção (%) ao longo do ensaio.

Apesar da limitação do oxigênio dissolvido, o reator biológico apresentou uma boa performance na remoção de DQO e COD (80%), o que pode ser ainda melhorada se for solucionada essa limitação, ou seja, deixar o reator funcionando com pelo menos 3,0 mg/l de OD como recomendam WOLFF (1997) e BARTHEL (1998).

5.2.4 Biofilme

O desenvolvimento do biofilme foi avaliado em função da concentração de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte e suspensos no efluente de saída.

Nesta etapa, a concentração de polissacarídeos, como nos ensaios precedentes (etapa 1), foi maior no biofilme aderido ao suporte que em suspensão. Igualmente, a concentração de

proteínas foi maior em suspensão que aderida ao suporte. As concentrações médias de polissacarídeos aderidos e suspensos foram de 68 e 58 mg/l, respectivamente, ao passo que nos ensaios com efluente sintético, sem ozônio, o teor de polissacarídeos aderidos foi praticamente o dobro que em suspensão. No entanto, as concentrações de proteínas aderidas e suspensas foram as mais altas verificadas em todos os ensaios realizados neste trabalho, sendo, em média, de 67 mg/l para PN suspensa e de 42 mg/l para PN aderida.

Aqui ficaram evidentes as afirmações feitas por TAVARES (1992); NIELSEN, JAHN e PALMGREN (1997), de que as concentrações de proteínas aderidas aumentam com o tempo. Segundo NIELSEN, JAHN e PALMGREN (1997), esse aumento no conteúdo de proteína com a idade do biofilme ainda não é conhecido, podendo ser causado pelo aumento da produção de proteínas, pela acumulação de produtos de lise ou pela hidrólise de outras frações.

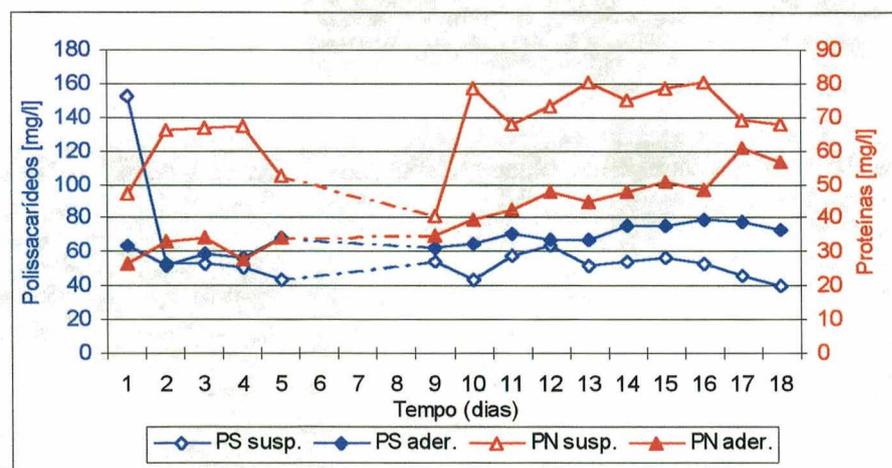


Figura 20. Evolução das concentrações de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte e suspensos no efluente

A relação PS/PN foi da ordem de 1,76 para o biofilme aderido e 0,93 para a biomassa em suspensão, ficando esta última bem abaixo do encontrado para os ensaios da etapa 1 (PS/PN ~ 2,10 à 4,48). O aumento na biodegradabilidade do efluente pela ozonização pode ter interferido para isto, como relatado por COSTERTON *et al.* (1981), citados por LERTPOCASOMBUT (1991), os quais observaram uma diminuição no teor de polissacarídeos quando o meio de cultura era rico e energeticamente favorável.

SALES (1999), estudando o comportamento cinético do reator de leito fluidizado trifásico com efluente têxtil sintético, sem ozônio, observou um declínio na taxa de crescimento (μ) do biofilme em função do aumento da concentração do substrato (S_0), provavelmente devido a ação de agentes inibidores. Esse efeito inibitório não foi verificado com o efluente industrial pré-ozonizado, sendo confirmado pelo aumento no teor de proteínas aderidas ao longo do tempo. De acordo com o trabalho realizado por LOPEZ *et al.* (1999), a ozonização causa uma redução de cerca de 90% de todas as classes específicas de poluentes tóxicos e/ou inibitórios (corantes, orgânicos halogenados e surfactante não-iônico).

De certo modo, pode-se dizer que o ozônio atuou positivamente no tratamento biológico, aumentando a biodegradabilidade do efluente têxtil e reduzindo poluentes tóxicos inibitórios ao desenvolvimento microbiano.

5.2.5 Produção específica de lodo (Y)

A produção específica de lodo (Y) foi superior aos ensaios realizados com efluente sintético, com uma média de 0,16 mg de PN suspensa/mg de DQO consumida (figura 21), porém, esses valores são geralmente inferiores aos encontrados para os sistemas de lodos ativados (0,4 a 0,6 gMV/g DBO₅, segundo METCALF & EDDY, 1991).



Figura 21. Evolução da produção específica de lodo (Y) ao longo do ensaio

Esse aumento da produção específica de lodo (Y) deve-se à diminuição do teor de polissacarídeos aderidos, existindo uma relação entre eles, segundo LERTPOCASOMBUT (1991).

5.2.6 Sólidos suspensos e turbidez

A figura 22 apresenta a evolução dos sólidos suspensos e da turbidez. METCALF e EDDY (1991) ressaltam que existe uma razoável relação entre a turbidez e os sólidos suspensos para efluentes secundários decantados de processos biológicos de tratamento.

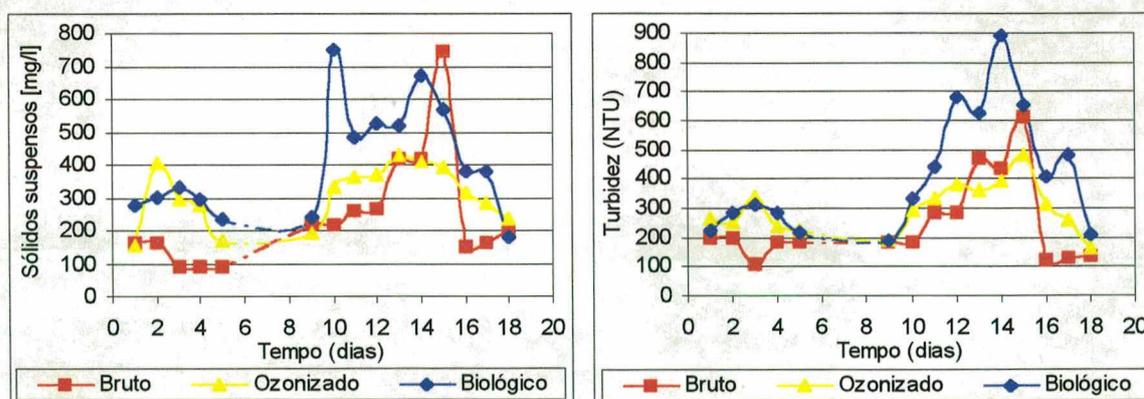


Figura 22. Evolução dos sólidos suspensos e da turbidez dos efluentes

Observa-se nessa figura que a concentração de sólidos suspensos e a turbidez sofreram uma elevação durante a ozonização, o que se intensificou ainda mais após o processo biológico. Ambos apresentaram um comportamento bastante semelhante entre si, com valores muito próximos para os efluentes bruto, ozonizado e de saída do reator biológico.

Para LIN e LIN (1993), a turbidez aumenta com o tempo de ozonização, dificultando a redução de cor. Segundo os autores, esse aumento seria ocasionado pela conversão de alguns sólidos dissolvidos no efluente bruto em sólidos suspensos durante a ozonização. Concluindo que é necessário um tratamento subsequente ao processo biológico, como filtração por membranas ou coagulação química por sulfato de alumínio ou por polímero, a fim de reduzir os sólidos suspensos, a turbidez e ainda mais a cor do efluente.

Comparativamente, em relação a seqüência de processos utilizados, etapa 1 e etapa 2, esta última apresentou a melhor performance de tratamento de efluentes têxteis. O ozônio precedendo a etapa biológica favorece o tratamento pela quebra das moléculas de corantes em compostos menores, facilitando assim a sua degradação microbiana, em relação a remoção de DQO e cor. Por outro lado, essa combinação gera uma grande produção de sólidos em suspensão, necessitando de um outro tratamento no final das etapas. A grande desvantagem da ozonização após o tratamento biológico, etapa 1, é o consumo maior de ozônio para se atingir a descoloração do efluente, em função da grande concentração de sólidos suspensos presentes no efluente de saída do reator biológico. A escolha de um ou outro processo passa pela produção de lodo e consumo de ozônio, e, conseqüentemente, por um estudo econômico do processo otimizado operacionalmente.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho investigou o efeito da pré e da pós-ozonização, combinado com um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio, sobre o tratamento de efluentes têxteis. Observou-se, principalmente, o comportamento do reator biológico quanto à sua performance em relação à degradação da matéria orgânica e à remoção de cor do efluente têxtil através do ozônio.

Para as condições experimentais testadas durante a etapa 1, tratamento biológico com pós-ozonização, em batelada, do efluente sintético, os resultados obtidos permitem concluir que:

- o reator biológico apresentou um comportamento estável, com eficiência média superior a 70% de remoção de DQO e também de COD, para um tempo de retenção hidráulica de 23 minutos;
- quedas bruscas na concentração de entrada diminuem a eficiência de remoção de DQO e COD, no entanto variações na concentração de biomassa fixa não afetam a eficiência de tratamento;
- a concentração de polissacarídeos aderidos no suporte é maior que em suspensão, sendo o inverso para o teor de proteínas; a relação PS/PN aderido é pelo menos 2 vezes maior que na biomassa em suspensão, favorecendo o desenvolvimento de um biofilme mais coeso ao meio suporte e menos sujeito ao arraste pela corrente líquida;
- os valores da produção específica de lodo (Y) são menores que os normalmente obtidos para biomassa floculada, com uma média de 0,12 mg de biomassa, em termos de PN suspensa, por mg de DQO removida;
- a pós-ozonização das amostras de efluente da saída do reator biológico alcançou uma eficiência superior a 83% de remoção da cor aparente, com um tempo de contato de 10 minutos na coluna de bolhas;
- a presença de carbonatos e detergentes no efluente sintético, assim como de sólidos suspensos, exige uma aplicação maior de ozônio e, conseqüentemente, um tempo maior para atingir a descoloração do efluente;

Para as condições operacionais da etapa 2, tratamento biológico com pré-ozonização, em contínuo, do efluente industrial proveniente da Indústria Têxtil Damyller, conclui-se que:

- com a combinação dos processos, químico e biológico, foram alcançadas remoções mínimas e máximas da cor verdadeira de 50 e 95%, respectivamente, devido a flutuações na qualidade do efluente bruto. A pré-ozonização permitiu uma maior descoloração do efluente de saída do processo biológico, em relação a efluentes têxteis não ozonizados tratados pelo mesmo processo biológico;
- a pré-ozonização aumentou as concentrações de DQO e COD, não sendo efetiva na remoção desses parâmetros. Por outro lado, os subprodutos da ozonização do efluente bruto não afetaram sua degradação bacteriana e favoreceram o tratamento biológico que apresentou altos índices de remoção de matéria orgânica (DQO e COD), superiores a 80% de eficiência;
- a ozonização do efluente bruto elevou a taxa de crescimento do biofilme, refletido nas altas concentrações de proteínas aderidas ao suporte e suspensas no efluente, pela redução dos agentes inibidores normalmente presentes no efluente têxtil. Como consequência, houve um aumento da produção específica de lodo (Y), porém, ainda inferior aos valores encontrados para biomassa floculada. O biofilme se apresentou coeso ao meio suporte devido ao teor de polissacarídeos aderidos (67 mg/l), semelhante aos resultados obtidos na etapa 1;
- a combinação dos processos, ozonização e tratamento biológico, foi efetiva na remoção da matéria orgânica e da cor verdadeira, porém não reduziu a concentração de sólidos suspensos;

É importante salientar que a descoloração foi obtida com uma pequena dose de ozônio aplicada (7,5 mg O_3 /l), o que é muito baixo quando comparado ao que normalmente é usado nas indústrias de Santa Catarina (35 mg O_3 /l).

Com base no trabalho realizado e como sugestão para continuidade das pesquisas na área de tratamento de efluentes têxteis, recomenda-se alguns tópicos a serem estudados.

- Realizar mais ensaios do sistema combinado de tratamento químico e biológico, de modo a otimizar o processo, seja com a pós ou a pré ozonização, inclusive majorando a dose de ozônio aplicada (>7,5 mg O_3 /l) para a seqüência de processos utilizados na etapa 2 deste estudo.

- Implantar um sistema de decantação eficiente após o tratamento biológico no reator de leito fluidizado trifásico, para reduzir a concentração de sólidos suspensos.
- Fazer um acompanhamento, de hora em hora, da concentração do oxigênio dissolvido, pelo menos durante um determinado tempo, para avaliar as causas da limitação do mesmo no reator biológico.
- Realizar ensaios mais longos (pelo menos 25 dias de operação em contínuo) com o reator de leito fluidizado trifásico aeróbio para uma melhor performance do processo biológico.
- Avaliar a biodegradabilidade do efluente têxtil antes e após a ozonização, por meio da análise da DBO₅, e efetuar estudos da toxicidade dos efluentes bruto, ozonizado e de saída do reator biológico, utilizando-se bioensaios ou outros testes.
- Desenvolver estudos econômicos sobre a implantação e operação de um sistema combinado para tratamento de efluentes têxteis, composto de oxidação química por ozônio e de tratamento biológico usando reator de leito fluidizado trifásico aeróbio.

ANEXOS

Anexo 1 - Metodologia para dosagem de proteínas – Método de Lowry *et al.*, 1951

1. Princípio

É o método universalmente usado para a determinação de proteínas em homogenados de tecidos, bem como em líquidos biológicos, e foi modificado do método de Folin-Ciocalteu. Está baseado na formação de um complexo azul entre as ligações peptídicas e os sais de cobre, e na redução do reagente de Folin aos grupamentos fenóis dos constituintes das proteínas (tirosina).

2. Reagentes

- Reagente A
2 g Na_2CO_3
+ 0,02 g de tartarato duplo de sódio e potássio em 100 ml de NaOH 0,1 N.
- Reagente B
0,5 g de CuSO_4
+ 2 gotas de H_2SO_4 concentrado em 100 ml de água destilada
- Solução AB
50 ml do reagente A + 1 ml do reagente B
Preparar somente antes da dosagem
- Reagente de Folin 1N, conservar ao abrigo da luz
- Solução padrão de soro de albumina bovina (BSA), conservar à 4° C.

3. Curva Padrão

Preparar uma série de soluções de BSA de 10 a 100 mg/l, a partir de uma solução de BSA de 100 mg/l.

BSA (mg/l)	Volume de BSA (ml)	Volume de NaOH 1N (ml)
0	0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0

4. Protocolo

Em um tubo de ensaio colocar:

- 1 ml da solução de proteínas a dosar ou da solução padrão (no caso de preparação da curva padrão).
- 3 ml da solução AB
- agitar ao vortex e esperar 10 minutos precisos ao abrigo da luz
- adicionar 0,3 ml do reativo de Folin 1N
- agitar imediatamente ao vortex (a reação não dura mais que alguns segundos)
- deixar 30 minutos ao abrigo da luz
- leia a densidade ótica de 760 nm e trace a curva padrão (a leitura deve ser feita em menos de 30 minutos)

5. Extração de proteínas do biofilme com NaOH 1N a 80°C

- 5 ml de amostra (OSBG ou efluente), 5 ml de NaOH 1N. Agitar e cobrir com papel alumínio. Deixar em banho-maria a 80°C durante 30 minutos. Agitar com ultra-som
- Deixe esfriar um pouco e retire um 1 ml de amostra a ser dosada. Então, repita os passos do protocolo a partir do segundo item.

Anexo 2 - Metodologia para dosagem de polissacarídeos – Método de Dubois *et al.*, 1956

1. Princípio

Este método baseia-se na formação de derivados furfurálicos pelo aquecimento de oses neutras em meio sulfúrico concentrado, os quais juntos com o fenol formam um composto de cor amarela, que pode ser medido por espectrofotometria.

2. Reagentes

- ácido sulfúrico concentrado (95,5% e densidade específica 1,84)
- solução de fenol à 5% (50 g/l)
- solução tampão de fosfato de potássio à 10 mM, pH = 7
- pesar 0,36 g de dihidrogênio de fosfato de potássio (KH_2PO_4), diluir em 500 ml e ajustar o pH á 7 com NaOH 1N. Completar o volume para 1000 ml de água destilada.

3. Curva padrão

Preparar uma série de soluções padrão de glicose de 10 à 100 mg/l, a partir de uma solução de glicose à 100 mg/l. As diluições devem ser feitas com a solução tampão de fosfato de potássio á 10 mM, pH = 7, conforme a tabela:

Glicose (mg/l)	Vol. solução de glicose (ml)	Vol. tampão (fosfato de potássio - ml)
0	0,0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0,0

4. Protocolo

Em um tubo de ensaio colocar:

- 1 ml de amostra (OSBG ou efluente) a ser dosada ou de solução padrão (no caso de preparação da curva padrão)
- 1 ml de solução de fenol a 5%
- agitar vigorosamente
- 5 ml de H_2SO_4 concentrado, adicionando rapidamente contra a superfície do líquido de maneira a se obter uma boa mistura
- deixar em repouso por 10 minutos ao abrigo da luz
- agitar ao vórtex e colocar os tubos em banho-maria a 25-30°C durante 10 a 20 minutos
- efetuar a leitura a 490 nm e traçar a curva padrão

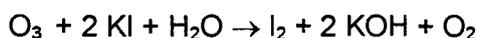
Anexo 3 - Metodologia utilizada para determinação da concentração de ozônio

Método Iodométrico – Descrito por MAIER e KURMANN (1997), citados por MELO FILHO (1997)

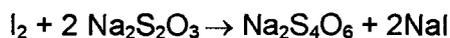
1. Princípio

Este método é utilizado para a determinação da concentração de ozônio na entrada e na saída da coluna de contato, com precisão de 1% para concentrações de 2 a 160 mg/l de ozônio.

O ozônio é absorvido por uma solução neutra de iodeto de potássio, oxidando-a e liberando iodo, de acordo com a seguinte equação química:



Após absorção do ozônio, a solução é acidificada e o iodo liberado é titulado com tiosulfato de sódio, de acordo com a seguinte equação química:



As equações mostram que 1 mol de tiosulfato corresponde a 1/2 mol de ozônio, sendo assim, 1 ml da solução de tiosulfato 1 normal corresponde à 24 mg de ozônio.

2. Reagentes

- Solução de iodeto de potássio 2%
- Solução de ácido sulfúrico 1 normal
- Água destilada
- Solução decinormal de tiosulfato de sódio

3. Procedimento

- Colocar aproximadamente 200 ml da solução de iodeto de potássio (2%) nos frascos lavadores.
- Regular a vazão do gás, através do rotâmetro, em 30 l/h.
- Transferir para o frasco contendo iodeto de potássio, pelo menos 2 litros de gás ozônio.
- Lavar a tubulação com água destilada, recuperando a água de rinsagem, despejando-a no frasco lavador.
- Acidificar a solução com 10 ml de ácido sulfúrico 1 N.
- Titular a solução com tiosulfato de sódio 0,1 N até a obtenção de uma coloração levemente amarelada. Depois, continuar a titulação de gota em gota até a completa descoloração .

4. Cálculo

O cálculo da concentração de ozônio é obtida através da seguinte fórmula:

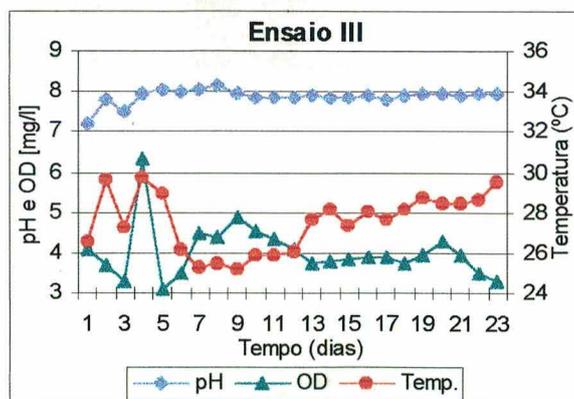
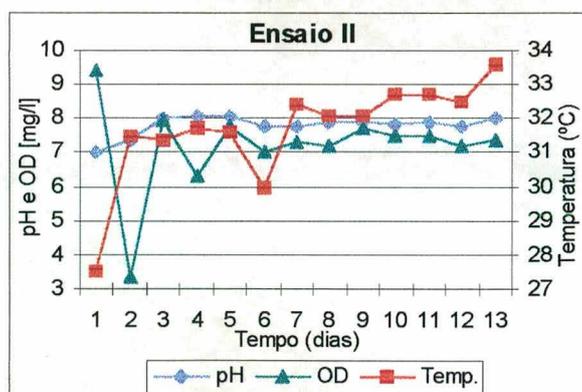
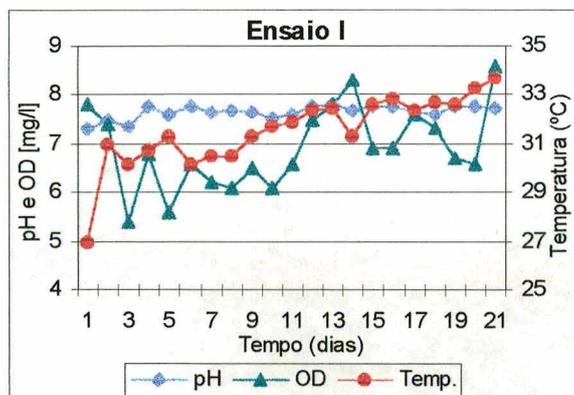
$$C = \frac{N \text{ (Normalidade do tiosulfato)} \times V_t \text{ (Volume de tiosulfato gasto na titulação)} \times 24}{V_g \text{ (Volume de gás transferido para o frasco lavador)}}$$

Sendo:

V_t – volume lido diretamente na bureta

V_g – determinado pelo produto da vazão estabelecida pelo rotâmetro e o tempo de transferência do gás para o frasco lavador

Anexo 4 - Gráficos do pH, temperatura e oxigênio dissolvido para os três ensaios da etapa 1



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 18th ed, American Public Health Association. Washington DC, 1992. 979p.

ARAÚJO, J.C. e CAMPOS, J.R. Caracterização e evolução do biofilme com base em microscopia eletrônica de varredura e na quantificação da biomassa. In: REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 1, 1996, Campinas. **Anais...Campinas: UNICAMP, 1997. 276p. p.135-140.**

BAHORSKY, M.S. Textiles. **Water Environment Research**, v. 70, n. 4, p. 690-693, 1998.

BALL, B. R., BRIX, K. V., BRANCATO, M. S., ALLISON, M.P. and VAIL, S.M. Whole effluent toxicity reduction by ozone. **Environmental Progress**, v.16, n. 2, p. 121-124, 1997.

BARTHEL, L. **Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leite fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis**. Florianópolis, 1998. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

BELKHADIR, R. **Etude fondamentale des biomasses fixées – Description et modélisation des films biologiques anaérobies**. Toulouse, 1986. 237p. Thèse (Doctorat Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux), L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).

BELTRÁN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., FRADES, J., ÁLVAREZ, P. and GIMENO, O. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. **Water Research**. v. 33, n. 3, p.723-732, 1999.

BERGAMASCO, R. **O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos**. Campinas, 1996. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

- BERGNA, G., BIANCHI, R. and MALPEI, F. GAC adsorption of ozonated secondary textile effluents for industrial water reuse. **Water Science & Technology**. v. 40, n. 4-5, p.435-442, 1999.
- BISHOP, P.L. The Biodegradation of Textile Dyes Using Biofilm Treatment Systems. **Biodegradación de Compuestos Orgánicos Industriales**, México, v.1, p.1-10, 1996.
- BISHOP, P.L. Biofilm Structure and Kinetics. **Water Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 287-294, 1997.
- BOYD, A. and CHAKRABARTY, A.M. Role of alginate lyase in cell detachment of *Pseudomonas aeruginosa*. **Appl. Environ. Microbiol**, v. 60, p.2355-2359, 1994.
- BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, São Paulo: CETESB, 1979. 764p.
- CARRIÈRE, J., JONES, P. and BROADBENT, A.D. Decolorization of textile dye solutions. **Ozone Science & Engineering**, v. 15, p.189-200, 1993.
- CHRISTENSEN, B.E. The role of extracellular polysaccharides in biofilms. **J. Biotechn.** v. 10, p.181-202. 1989.
- COSTA, R.H.R. **Etude du contrôle du biofilm développé dans un lit fluidisé triphasique en épuration carbonée aérobie**. Toulouse. 1989. 265p. Thèse (Doctorat Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux), L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).
- DALSASSO, R.L. **Pré-ozonização de águas contendo agrotóxico, seguida de filtração direta**. Florianópolis, 1999. 135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- DE MIO, G. P. e CAMPOS, J. R. Tratamento de efluentes líquidos de indústria têxtil. In: **SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 8, 1998, João Pessoa. **Anais...**Rio de Janeiro: ABES, 1998. v.1. p.240-252.

- DISTLER, G. A., RUSSO, C. e SANT'ANNA Jr., G.L. Tratamento de esgoto em reator aeróbio de leito fluidizado trifásico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18, 1995, Salvador. **Anais...Salvador: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária.**
- DUBOIS, M. *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p.350-356, 1956.
- EIGER, S., FERREIRA FILHO, S.S. e LAGE FILHO, F.A. Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato – Parte I: formulação teórica. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n.1, p.15-22, 1998.
- FITCH, M.W., MURPHY, J. B. and SOWELL, S.S. Biological fixed-film systems. **Water Environment Research**, v.71, n. 5, p.638-656. 1999.
- GÄRH, F., HERMANUTZ, F. and OPPERMANN, W. Ozonation – an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 30, p.255-263, 1994.
- GERMIRLI BABUNA, F., SOYHAN, B., EREMEKTAR, G. and ORHON, D. Evaluation of treatability for two textile mill effluents. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 1. p.145-152, 1999.
- GRASSI, M.T. e JARDIM, W.F. Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos. **Revista DAE-SABESP**, n. 173, p.1-6, set./out. 1993
- HARMER, C. and BISHOP, P.L. Transformation of Azo Dyes AO-7 by wastewater biofilms. **Water Science & Technology**. v.26, n.3-4, p.627-636,1992.
- KARCHER, S., KORNMÜLLER, A. and JEKEL, M. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with Cucurbituril. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 4-5, p.425-433, 1999.
- KAWAMURA, S. Optimisation of basic water-treatment process – design and operation: coagulation and flocculation. **J. Water SRT – Aqua**, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

- KIRBY, N., MULLAN, G.Mc. and MARCHANT, R. Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrysosporium*. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 7, p.761-764, 1995.
- KUNZ, A., REGINATTO, V., REYES, J. e DURÁN, N. Estudo da toxicidade de corantes têxteis e seus produtos de degradação frente a alga *Scenedesmus subspicatus*. In: REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 2, 1998, Florianópolis. **Resumos...** Florianópolis: [s.n.], 1998.
- KUO, W. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 26, n. 7, p.881-886, 1992.
- LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A. and BRINK, D.R. **Ozone in water treatment: application and engineering**. American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux. Lewis publishers, USA, 1991. 569p.
- LAZAROVA, V. and MANEM, J. Advance in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. In: SECOND INTERNATIONAL SPECIALIZED CONFERENCE ON BIOFILM REACTORS, 2, 1993, Paris, France. **Anais...**[s.1.:s.n.] [1993?]. 917p. p.411-420
- LAZAROVA, V. and MANEM, J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 29, n. 10, p.2227-2245, 1995
- LERTPOCASOMBUT, K. **Epuration carbonée par film biologique mince dans un réacteur à lit fluidisé triphasique**. Toulouse, 1991. 204p. Thèse (Doctorat Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux), L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).
- LI, X.Z. and ZHAO, Y.G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. **Water Science & Technology**, v. 39, n. 10-11, p.249-255, 1999.
- LIAKOU, S., PAVLOU, S. and LYBERATUS, G. Ozonization of azo dyes. **Water Science & Technology**, v.35, n.4, p.279-286, 1997.
- LIMA, E. e KOLLNBERGER, G. Tecnologias modernas para desinfecção de água e esgoto Parte 2 – Desinfecção por ozonização. **Revista Meio Ambiente Industrial**, v. 3 n. 17, p.70-75, Mar/Abr. 1999.

- LIN, S.H. and LIN, C.M. Decolorization of textile waste effluents by ozonation. **J. Environ. Systems**, v. 21, p.143-156, 1992.
- LIN, S.H. and LIN, C.M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. **Water Research**, v. 27, n. 12, p.1743-1748, 1993.
- LIN, S.H. and LIU, W.Y. Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor. **Environmental Technology**, v. 15, n. 12, p.299-311, feb.1994.
- LOPEZ, A., RICCO, G., CIANNARELLA, R., ROZZI, A., DI PINTO, A.C. and PASSINO, R. Textile wastewater reuse: ozonization of membrane concentrated secondary effluent. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 4-5, p.99-105, 1999.
- LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FARR, A.L. and RANDALL, R.J. Protein measurements with the folin phenol reagent. **Journal Biological Chemical**, v. 193, p. 265-275, 1951.
- MARCO, A., ESPLUGAS, S. and SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 35, n. 4, p.321-327, 1997.
- MARTINS, G.B.H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. Florianópolis, 1997. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Curso de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina.
- MELIN, E.S., PUHAKKA, J. A. and FERGUSON, J.F. Enrichment and operation strategies for polychlorophenol degrading microbial cultures in an aerobic fluidized-bed reactor. **Water Environment Research**, v. 70, n. 2, p. 171-180, 1998.
- MELO FILHO, L.C. **Efeito da pré-ozonização na geração de lodo em processos de coagulação-floculação no tratamento de efluentes têxteis**. Florianópolis, 1997. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- METCALF and EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill, Inc., 1991. 1334p.

- MORAES, S.G., PERALTA-ZAMORA, P., ESPOSITO, E. e DURÁN, N. Degradação enzimática de corantes e efluentes derivados da indústria têxtil. In: REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 1, 1996, Campinas. **Anais...Campinas: UNICAMP, 1997. 276p. p.121-128.**
- MORAES, S.G., MINUSSI, R.C., PASTORE, G.M. e DURÁN, N. Biodescoloração de corantes e efluente têxtil. In: REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE, 2, 1998, Florianópolis. **Resumos...Florianópolis: [s.n.], 1998.**
- MORAIS, L.C., FREITAS, O.M., GONÇALVES, E.P., VASCONCELOS, L.T. and GONZÁLEZ BEÇA, C.G. Reactive dyes removal from wastewater by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. **Water Research**, v. 33, n. 4, p.979-988, 1999.
- NICOLELLA, C., CHIARLE, S., DI FELICE, R. and ROVATTI, M. Mechanisms of biofilm detachment in fluidized bed reactors. **Water Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 229, 1997.
- NIELSEN, P.H., JAHN, A. and PALMGREN, R. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. **Water Science & Technology**, v. 36, n. 1, p.11-19, 1997.
- NGUYEN, K.M. **Description et modélisation des films biologiques aérobies**. Toulouse. 1989. 235p. Thèse (Doctorat Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux), L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).
- PAK, D. and CHANG, W. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 4-5, p.115-121, 1999.
- PERKINS, W., JUDKINS, J. and PERRY, W. Renovation of dyebath water by chlorination or ozonation. Part 1: reaction of dyes. **Textile Chem. Color**, v. 12, p.182-187, 1980.
- PERKOWSKI, J., KOS, L. and LEDAKOWICZ, S. Application of ozone in textile wastewater treatment. **Ozone Science & Engineering**, v. 18, p.73-85, 1996.
- ROTT, U. and MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. **Water Science & Technology**, v. 40, n.1, p.137-144, 1999.

ROZZI, A., ANTONELLI, M. and ARCARI, M. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 409-416, 1999.

ROZZI, A., MALPEI, F., BONOMO, L. and BIANCHI, R. Textile wastewater reuse in Northern Italy (Como). **Water Science & Technology**, v. 39, n. 5, p.121-128, 1999.

SAFFERMAN, S.I. and BISHOP, P. L. Aerobic fluidized bed reactor with internal media cleaning. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, n. 4, p. 284-291, April, 1996.

SAGBERG, P., DAUTHUILLE, P. and HAMON, M. Biofilm reactors: a compact solution for the upgrading of waste water treatment plants. **Water Science & Technology**, v. 26, n. 3-4, p. 733-742, 1992.

SALES, R. **Cinética de degradação de efluentes têxteis por biofilme em leito fluidizado trifásico aeróbio**. Florianópolis, 1999. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

SANIN, L.B.B. A indústria têxtil e o meio ambiente. **Associação Brasileira de Químicos e Coloristas têxteis**, v. 3, p.13-34, 1997.

SANTA CATARINA EM DADOS, Florianópolis: FIESC - Setor Econômico Estatístico, v. 9, p.1-116, 1998.

SENS, M.L., LE SAUZE, N., LAPLANCE, A. et LANGLAIS, B. Effets des anions minéraux sur la decomposition de l'ozone dans l'eau. **Revue des Science de L'Eau**, v.3, p.325-341, 1990.

SUTTON, P. M., HURVID, J. and HOEKSEMA, M. Biological fluidized-bed treatment of wastewater from byproduct coking operations: full-scale case history. **Water Environment Research**, v. 71, n. 1, p. 5-9, 1999.

TAVARES, C.R.G. **Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico**. Rio de Janeiro, 1992. 203p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- TAN, B.H., TENG, T.T. and MOHD OMAR, A.K. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. **Water Research**, v. 34, n. 2, p.597-601, 2000.
- TERRAS, C., VANDEVIVERE, P. and VERSTRAETE, W. Optimal treatment and rational reuse of water in textile industry. **Water Science & Technology**, v. 39, n. 5, p.81-88, 1999.
- TRINET, F. **Etude du biofilm d'un réacteur à lit fluidisé triphasique en épuration d'une pollution carbonée**. D.E.A. Université de Technologie de Compiègne, France, 1988. p.71.
- TRINET, F., HEIM, R., AMAR, D., CHANG, H.T. and RITTMANN, B.E. Study of biofilm and fluidization of bioparticles in a three-phase liquid-fluidized-bed reactor. **Water Science & Technology**, v. 23, p. 1347-1354, 1991.
- VOLK, C., ROCHE, P., JORET, J.C. e PAILLARD, H. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. **Water Research**, v. 31, n. 3, p.650-656, 1997.
- WOLFF, D.B. **Estudo da tratabilidade de um efluente têxtil por biomassa fixa através de um reator de leito fluidizado trifásico aeróbio**. Florianópolis, 1997. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- WU, J., EITEMAN, M.A. and LAW, E. Evaluation of membrane filtration and ozonization processes for treatment of reactive-dyes wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 3, p.272-277, March, 1998.