

**IVY DOS SANTOS OLIVEIRA**

**INTEGRAÇÃO DO TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO  
COM CÉLULAS IMOBILIZADAS E TECNOLOGIAS  
EMERGENTES (PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS) PARA O TRATAMENTO DE  
EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia  
USP/Instituto Butantan/IPT, para obtenção do  
Título de Doutor em Biotecnologia.

São Paulo  
2009

**IVY DOS SANTOS OLIVEIRA**

**INTEGRAÇÃO DO TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO COM  
CÉLULAS IMOBILIZADAS E TECNOLOGIAS EMERGENTES  
(PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS) PARA O TRATAMENTO  
DE EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia  
USP/Instituto Butantan/IPT, para obtenção do  
Título de Doutor em Biotecnologia

Área de Concentração: Biotecnologia

Orientador: Dr. José Geraldo da Cruz Pradella

São Paulo  
2009

DADOS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
Serviço de Biblioteca e Informação Biomédica do  
Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo

© reprodução não autorizada pelo autor

Oliveira, Ivy dos Santos.

Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil / Ivy dos Santos Oliveira. -- São Paulo, 2009.

Orientador: José Geraldo da Cruz Pradella.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/IPT/Instituto Butantan. Área de concentração: Biotecnologia. Linha de pesquisa: Bioprocessos.

Versão do título para o inglês: Integration of the treatment microbiologic with immobilized cells and emerging (Advanced Oxidatives Processes) technologies for the effluents treatment generated in the textile industry.

Descritores: 1. Processos oxidativos avançados 2. Células imobilizadas 3. Reator de leito fluidizado 4. Zeólita 5. Efluente têxtil  
I. Pradella, José Geraldo da Cruz II. Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia III. Título.

ICB/SBIB0167/2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
**Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia**  
Universidade de São Paulo, Instituto Butantan, Instituto de Pesquisas Tecnológicas

---

Candidato(a): Ivy dos Santos Oliveira.

Título da Tese: Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil.

Orientador(a): José Geraldo da Cruz Pradella.

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa da Tese de Doutorado, em sessão pública realizada a ...../...../....., considerou

**Aprovado(a)**       **Reprovado(a)**

Examinador(a): Assinatura: .....  
Nome: .....  
Instituição: .....

Presidente: Assinatura: .....  
Nome: .....  
Instituição: .....

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me mostrar que tudo é possível.

Aos meus pais, pela presença e apoio constantes em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella pela orientação e por aceitar fazer parte desse projeto. Serei eternamente grata.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva pelos ensinamentos e acompanhamento no laboratório e o companheirismo de sempre.

Ao Prof. Dr. Silvio Silvério da Silva pelo apoio, competência e ensinamentos essenciais para meu crescimento profissional e humano.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho pelo apoio na parte analítica e a constante presença amiga.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira Almeida pelo companheirismo e valiosa contribuição científica e humana durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Cobra Guimarães pelo apoio na parte estatística do trabalho e pela amizade valiosa.

Aos companheiros Carla Loures, Gissella Samanamud, André de Souza. Esse trabalho tem um pouquinho de vocês também. Amigos que eu quero levar para o resto da vida.

Joaquim Brandão, Renata Maciel, Lucinha pela troca de informações e o companheirismo de sempre.

Aos estagiários que me acompanharam nessa jornada, Rafael César e Antonio Guilherme Tebas, sem a ajuda de vocês tudo ficaria mais difícil.

Aos demais amigos e funcionários do DEQUI que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A Malharia Keeper de Juiz de Fora (MG) pelo fornecimento do efluente têxtil.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro .

*Dedico esse trabalho a duas pessoas essenciais e m minha  
vida, e que em todos os momentos estiveram ao meu  
lado me incentivando e apoiando para que eu  
pudesse realizar sonhos como esse.  
PAI E MÃE ... TUDO POR VOCÊS!*

## RESUMO

OLIVEIRA, I. S. **Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil**. 2009. 198 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Este trabalho avaliou o efeito da integração de diferentes processos de tratamento na degradação de efluente têxtil. Utilizou-se a técnica de precipitação na etapa físico-química, processos oxidativos avançados (POA) e tratamento biológico aeróbio em reator de leito fluidizado com células imobilizadas. Em uma primeira fase, foram identificadas as principais características do efluente como DQO, pH, cor (verdadeira), turbidez e COT. Foram avaliados o tratamento físico químico com adição de agente precipitante, os processos oxidativos avançados (Ozônio/UV e reagente de Fenton/UV) foram realizados experimentos em bateladas de acordo com um planejamento fatorial L<sub>18</sub> (Método Tagushi) em função da vazão de ozônio, concentração de reagente Fenton, radiação UV, pH e temperatura. Após essa etapa realizou-se o tratamento microbiológico do resíduo utilizando o tratamento aeróbio onde foi avaliado o processo contínuo utilizando um reator de leito fluidizado com células imobilizadas de zeólitas e avaliados parâmetros como presença ou ausência de pré-tratamento com POAs, vazão de aeração, taxa de diluição. Com os resultados obtidos concluiu-se que apesar do pré-tratamento físico-químico apresentar resultados bastante satisfatórios na redução da DQO e COT do efluente esse tratamento gerou uma quantidade desnecessária de lodo se comparada com a utilização de POA sem o pré-tratamento físico-químico. A integração lodo ativado/Reagente Fenton mostrou-se bastante adequada, principalmente na remoção da cor e turbidez do efluente; a variedade e frequência dos microrganismos observados durante o monitoramento biológico foram condizentes com os sistemas de lodo ativado operando eficientemente e o emprego de zeólitas como suporte mostrou-se significativo, visto que a porcentagem de imobilização do microrganismo no suporte foi da ordem 63,3%.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Reator de leito fluidizado. Zeólita. Efluente têxtil. Células imobilizadas.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, I. S. **Integration of microbiological treatment with immobilized cells and emerging (Advanced Oxidation Process) technologies for wastewater treatment generated in the textile industry.** 2009. 198 p. Theory (Doctorate in Biotechnology). Institute of Biomedical Sciences, University of São Paulo, São Paulo , 2009.

This work evaluated the effect of the integration of different treatment processes in the degradation of textile wastewater. The precipitation technique was used in the physiochemical stage, advanced oxidation process (AOP) and aerobic biological treatment in bed fluidized reactor with immobilized cells. In a first phase, the main characteristics of the wastewater were identified such as COD, pH, color (true), turbidity and COT. Physiochemical treatment with addition of precipitant agent were evaluated. The advanced oxidation process (Ozone / UV and Fenton reagent/ UV) in batch experiments were accomplished with a factorial planning  $L_{18}$  (Method Tagushi) in function of the flow of ozone, Fenton reagent concentration, UV radiation , pH and temperature. After that stage the microbiological treatment of the residue was carried out using the aerobic treatment where the continuous process was evaluated using a bed fluidized reactor with immobilized cells of zeolites and parameters as presence or pre-treatment absence with AOPs, aeration flow, dilution tax were evaluated. With the obtained results it was concluded that in spite of the physiochemical pre-treatment presenting quite satisfactory results in the reduction of COD and TOC of the wastewater, the treatment generated an unnecessary amount of mud if compared with the use of AOP without the physiochemical pre-treatment. The integration activated sludge/ Fenton Reagent was shown quite appropriate, mainly in the removal of color and turbidity of the wastewater; the variety and frequency of the microorganisms observed during the biological monitoring were suitable with the systems of activated sludge operating efficiently and the use of zeolites as support was shown significant, because the percentage of immobilization of the microorganism in the support was of 63,3 %.

keywords: Advanced oxidation processes. Bed fluidized reactor. Zeolite. Textile effluent. Immobilized cells.

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Impacto atual e tendência para o próximo milênio sobre a água potável.....	22
Figura 2 – Empregos formais gerados na Cadeia Têxtil e Confecção Nacional .....	28
Figura 3 – Interação dos corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil. ....	40
Figura 4 – Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante .....	41
Figura 5 – Alguns exemplos de oxidação direta com ozônio .....	62
Figura 6 - Reações de decomposição de ozônio formando espécies radicalares.....	63
Figura 7 – Reações iniciada por radical hidroxila .....	63
Figura 8 – Evolução típica do pH ao longo da reação em reator fechado.....	72
Figura 9 - Classificação moderna dos processos mecanizados de tratamentos aeróbios, com relação ao estado da biomassa (adaptado de LAZAROVA; MANEM, 1993). ....	84
Figura 10 – Organograma de execução das principais atividades realizadas no tratamento do efluente têxtil.....	103
Figura 11 – Reator de desinfecção tubular.....	105
Figura 12 – Gerador de O <sub>3</sub> , vazão medida por rotâmetro, cilindro de oxigênio introduzindo o gás pela mangueira superior, saída da mistura gasosa O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> pela mangueira na parte inferior.....	106
Figura 13 – Layout do esquema para a etapa de tratamento com POAs .....	107
Figura 14 – Aparelho para análise do carbono orgânico total.....	113
Figura 15 – Reator biológico para aclimação do lodo ativado .....	116
Figura 16 – (A) Foto do biorreator de leito fluidizado, (B) visualização da parte superior do reator, onde é observado o sistema de controle do processo: 1) bomba dosadora de entrada, 2) bomba dosadora de saída, 3) medidor de vazão de ar, 4) bomba de ar comprimido, 5) saída para monitoramento de temperatura e controle de pH, 6) recipiente de coleta de amostra....	117
Figura 17 – Etapas envolvidas na operação do reator para aclimação do lodo (A) Enchimento, (B) Aeração (21 h), (C) Sedimentação (3 h) e (D) Retirada do sobrenadante...	118
Figura 18 – Microscópio óptico Bioval usado nas análises microscópicas do lodo.....	119
Figura 19 – (A) Suporte de imobilização esferas de zeólitas (B) esferas de zeólita após o tratamento para neutralização.....	121
Figura 20 – (A) Efluente bruto sem filtragem prévia. (B) Efluente após a filtragem.....	126
Figura 21 - Resultados de DQO para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: (A) tratamento com FeCl <sub>3</sub> , (B) tratamento com solução saturada de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e (C) tratamento com polieletrólito não iônico.....	129
Figura 22 – Resultados de cor (Pt Co) para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: (A) tratamento com FeCl <sub>3</sub> , (B)	

tratamento com solução saturada de $Al_2(SO_4)_3$ e (c) tratamento com polieletrólito não iônico.....	130
Figura 23 – Resultados de Turbidez (NTU) para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: (a) tratamento com $FeCl_3$ , (b) tratamento com solução saturada de $Al_2(SO_4)_3$ e (c) tratamento com polieletrólito não iônico.....	131
Figura 24 – Resultado de porcentagem de Redução da DQO para o efluente pré-tratado com $Al_2(SO_4)_3$ e POAs.....	135
Figura 25 – Resultado de porcentagem de Redução do COT para o efluente pré-tratado com $Al_2(SO_4)_3$ e POAs.....	136
Figura 26 – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução da DQO para o efluente pré-tratado com $Al_2(SO_4)_3$ e POAs.....	137
Figura 27 – Histograma para a porcentagem de redução da DQO entre o tratamento físico-químico e POAs, segundo o arranjo $L_{18}$ .....	138
Figura 28 - Resultado de % de Redução do COT para o efluente pré tratado com $Al_2(SO_4)_3$ e pós POAs.....	139
Figura 29 – Interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil, segundo o arranjo $L_{18}$ , em relação à porcentagem de redução da COT.....	140
Figura 30 – Porcentagem de redução na DQO com relação a etapa de pré-tratamento físico-químico e tratamento com POA.....	140
Figura 31 – (a) Resultado final de cor, em relação ao efluente “in natura” para a matriz $L_{18}$ quando se empregou o $Al_2(SO_4)_3$ como pré-tratamento para os POAs. (b) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor.....	141
Figura 32 – (a) Resultado final de Turbidez, em relação ao efluente “in natura” para a matriz $L_{18}$ quando se empregou o $Al_2(SO_4)_3$ como pré-tratamento para os POAs. (b) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de Turbidez.....	141
Figura 33 – Resultado de porcentagem de Redução da DQO para o efluente pré-tratado com $FeCl_3$ e POAs.....	144
Figura 34 – Resultado de porcentagem de Redução do COT para o efluente pré-tratado com $FeCl_3$ e POAs.....	144
Figura 35 – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução da DQO para o efluente pré-tratado com $FeCl_3$ e POAs.....	145
Figura 36 – Interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil “in natura”, segundo o arranjo $L_{18}$ , em relação à porcentagem de redução da DQO.....	146
Figura 37 – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução do COT para o efluente pré-tratado com $FeCl_3$ e POAs.....	147
Figura 38 – Interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil “in natura”, segundo o arranjo $L_{18}$ , em relação à porcentagem de redução da COT.....	147

Figura 39 – Porcentagem de redução na DQO com relação a etapa de pré -tratamento físico-químico e tratamento com POA.....	148
Figura 40 – (a) Resultado final de cor para a matriz L <sub>18</sub> quando se empregou o FeCl <sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs. (b) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor.....	149
Figura 41 – (a) Resultado final de turbidez para a matriz L <sub>18</sub> quando se empregou o FeCl <sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs. (b) Efeitos dos s parâmetros selecionados sobre o resultado final de turbidez.....	150
Figura 42 – Quantidade de resíduo gerado na etapa otimizada do tratamento físico-químico (1,0 L de efluente para 200 mL do agente precipitante) (a) FeCl <sub>3</sub> e (b) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	151
Figura 43 – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de DQO dos experimentos realizados com o efluente in natura pré-filtrado e tratado com POAs.....	153
Figura 44 – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de r edução percentual de COT dos experimentos realizados com o efluente in natura pré -filtrado e tratado com POAs.....	153
Figura 45 – Efeitos principais em relação à media das respostas (porcentagem de redução da DQO) dos fatores utilizados no tratamento do efluente <i>in natura</i> pré-filtrado e tratado com POAs.....	154
Figura 46 – Interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil “in natura” pré-filtrado e tratado com POAs, segundo o arranjo L <sub>18</sub> , em relação à porcentagem de redução da DQO.....	155
Figura 47 – Efeitos principais em relação à media das respostas (porcentagem de redução da COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente in natura pré-filtrado e tratado com POAs.....	155
Figura 48 – Interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil “in natura” pré-filtrado e tratado com POAs, segundo o arranjo L <sub>18</sub> , em relação à porcentagem de redução da COT.....	156
Figura 49 – (a) Resultado final de cor para a matriz L <sub>18</sub> quando se empregou o efluente <i>in natura</i> filtrado antes dos POAs. (b) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor.....	157
Figura 501 – (a) Resultado final de turbidez para a matriz L <sub>18</sub> quando se empregou o efluente <i>in natura</i> filtrado antes dos POAs. (b) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resu ltado final de turbidez.....	157
Figura 51 – Ciliados pedunculares semelhantes: (a) <i>Opercularia</i> sp, (b) colônia de ciliados fixos semelhantes <i>Epistylis</i> sp. Rotíferos semelhantes: (c) <i>Epiphanes</i> sp (d) <i>Philodinavus</i> sp. Flagelado semelhante a <i>Oicomonas</i> sp (f).....	160
Figura 52 – Rotíferos semelhantes (a) <i>Philodinavus</i> sp, (b) <i>Philodina</i> sp e (c) <i>Epiphanes</i> sp.....	161

Figura 53 – Reator de leito fluidizado com células imobilizada onde (a) reator operando com o efluente de entrada pré-tratado com POAs, e (b) reator operando com o efluente <i>in natura</i> de entrada.....	162
Figura 54 – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de DQO dos experimentos da matriz de Taguchi L <sub>4</sub> .....	165
Figura 55 – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de COT dos experimentos da matriz de Taguchi L <sub>4</sub> .....	165
Figura 56 – Efeitos principais em relação à média das respostas para a porcentagem de redução da DQO em relação ao efluente <i>in natura</i> .....	166
Figura 57 – Efeitos principais em relação à média das respostas para a porcentagem de redução do COT em relação ao efluente <i>in natura</i> .....	166

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Produção Física Industrial.....	29
Tabela 2 - Limites de tolerância de qualidade da água para utilização nos processos têxteis..	31
Tabela 3 – Perdas mínimas de corantes durante o tingimento .....	36
Tabela 4 - Classificação dos corantes segundo os processos de tingimento, porcentagem retida nas lavagens pós tingimento e poluentes.....	39
Tabela 5 – Principais compostos presentes nos efluentes têxteis, suas características e os possíveis problemas que podem vir a causar nos processos biológicos de tratamento.....	44
Tabela 6 - Carga poluente das águas residuais das indústrias têxteis .....	46
Tabela 7 – Processo usuais de precipitação química .....	49
Tabela 8 – Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso.....	50
Tabela 9 – Diferentes Tipos de Processos de Oxidação Avançada.....	56
Tabela 10 – Principais microrganismos de interesse.....	78
Tabela 11 – Agrupamento de organismos de diversos gêneros. ....	81
Tabela 12 – Faixas de operação para os sistemas de lodos ativados. ....	82
Tabela 13 – Análise microbiana típica do lodo ativado. ....	82
Tabela 14 – Relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo. ....	82
Tabela 15 – Microrganismos indicadores das condições de depuração. ....	83
Tabela 16 – Classificação de corantes tipo, carga/solubilidade e processo a aplicar.....	95
Tabela 17 - Relação de reagentes para o preparo dos frascos para análise de DQO. ....	108
Tabela 18 – Meio sintético utilizado como fonte de carbono e nitrogênio para manutenção do lodo ativado, formulação feita para 1 L de água. ....	116
Tabela 19 – Evolução dos microrganismos no processo de aclimação do lodo ativado com o efluente têxtil.....	120
Tabela 20 – Fatores de controle e níveis para o tratamento com POAs .....	123
Tabela 21 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L <sub>18</sub> para o tratamento com POAs.....	124
Tabela 22 – Fatores de controle e níveis para o tratamento biológico .....	124
Tabela 23 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L <sub>4</sub> para o tratamento biológico.....	124
Tabela 24 – Características físico-químicas do efluente têxtil bruto.....	125
Tabela 25 – Resultados das análises de compostos inorgânicos presente no efluente têxtil determinados por Absorção Atômica. ....	126
Tabela 26 – Resultados de DQO (mg L <sup>-1</sup> ) para o efluente tratado com os três agentes precipitante e/ou floculante em diferentes pH.....	127
Tabela 27 – Resultados de Cor (Pt Co) para o efluente tratado com os três agentes precipitante e/ou floculante em diferentes pH.....	127

Tabela 28 – Resultados de Turbidez (NTU) para o efluente tratado com os três agentes precipitante e/ou floculante em diferentes pH.....	128
Tabela 29 – Resultados de volume de precipitado gerado para todos os agentes empregados nos diferentes pH.....	128
Tabela 30 – Resultados das análises com $\text{FeCl}_3$ em pH = 7,0.....	133
Tabela 31 – Resultados das análises com solução saturada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH = 8,0.....	133
Tabela 32 – Resultados de % de redução da DQO e do COT quando se usou a solução saturada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como pré-tratamento para os POAs.....	134
Tabela 33 – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de DQO do arranjo ortogonal $L_{18}$ .....	136
Tabela 34 – Fatores e níveis para os ensaios 10 e 13 da planilha de experimentos $L_{18}$ .....	139
Tabela 35 – Resultados de % de redução da DQO quando se usou $\text{FeCl}_3$ como pré-tratamento para os POAs.....	143
Tabela 36 – Resultados de % de redução da DQO para o efluente <i>in natura</i> filtrado.....	152
Tabela 37 – Resultados da % de Redução para a DQO e o COT para os experimentos do arranjo ortogonal de Taguchi $L_4$ .....	163
Tabela 38 – Resultados da concentração celular e eficiência da imobilização das esferas de zeólita pela cultura mista de microrganismos do lodo ativado para o arranjo ortogonal de Taguchi $L_4$ do tratamento biológico do efluente. ....	164
Tabela 39 – Resultados das análises de orgânicos e inorgânicos no efluente após todos os tratamentos empregados.....	168

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs – absorvância

POAs – Processos oxidativos avançados

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil

•OH – Radical Hidroxila

C:N:P – relação carbono:nitrogênio:fósforo

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Cf – Concentração final

Ci – Concentração inicial

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

E° - Potencial padrão de redução

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

OD – Oxigênio Dissolvido

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Conceito de Matéria Orgânica.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1.1 Decomposição Aeróbia e Anaeróbia.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....</b>	<b>25</b>
<b>2.1.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 A Indústria Têxtil no Brasil.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Efluente Têxtil.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.1 Processo de Beneficiamento do setor têxtil.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.2 Processo de Tingimento.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.3 Corantes.....</b>	<b>37</b>
<b>2.3.3.1 Corantes Reativos.....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.3.2 Corantes Azóicos ou “Azo”.....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.3.3 Corantes Ácidos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.3.4 Corantes Básicos ou Catiônicos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.3.5 Corantes Diretos.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3.6 Corantes “Vat” ou Índigo.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3.7 Corantes Dispersos.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3.8 Corantes ao Enxofre.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3.9 Corantes Pré-Metalizados.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.3.10 Corantes à Cuba.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.3.11 Corantes Branqueadores.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.4 Efluentes gerados durante o beneficiamento têxtil.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4 Métodos de Tratamento de Efluentes.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.1 Tratamento Físico-Químico do Efluente Têxtil.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.2 Métodos químicos.....</b>	<b>51</b>
<b>2.4.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- sais de ferro II (Reagente Fenton).....</b>	<b>51</b>
<b>2.4.2.2 Ozonização.....</b>	<b>51</b>
<b>2.4.2.3 Sistema UV – Peróxido.....</b>	<b>52</b>
<b>2.4.2.4 Hipoclorito de sódio.....</b>	<b>52</b>
<b>2.4.2.5 Destruição eletroquímica.....</b>	<b>53</b>
<b>2.4.3 Tratamentos físicos.....</b>	<b>53</b>
<b>2.4.3.1 Adsorção.....</b>	<b>53</b>
<b>2.4.3.2 Carvão ativado .....</b>	<b>53</b>
<b>2.4.3.2 Cavacos de madeira.....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.3.3 Mistura de carvão e cinzas.....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.3.4 Sílica gel.....</b>	<b>54</b>

2.4.3.5 Membranas.....	54
2.4.3.6 Troca iônica.....	55
2.4.3.7 Radiação UV.....	55
2.4.3.8 Coagulação eletrocinética.....	55
2.4.4 Processos Oxidativos Avançados.....	56
2.4.4.1 Utilização de Ozônio (O <sub>3</sub> ) .....	58
2.4.4.1.1 Solubilidade do Ozônio.....	58
2.4.4.1.2 Estabilidade do Ozônio Dissolvido.....	58
2.4.4.1.3 Vantagens e Desvantagens da desinfecção por ozônio.....	61
2.4.4.1.4 Mecanismos de reação.....	61
2.4.4.2 Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	63
2.4.4.2.1 Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	65
2.4.4.3 Tecnologia de Ultra Violeta (UV).....	66
2.4.4.4 Reagente de Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	67
2.4.4.4.1 Reagente de Fenton combinado ou não com UV.....	69
2.4.4.4.2 Processo Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	70
2.4.4.5 Influência do pH.....	72
2.4.4.6 Influência da Temperatura.....	73
2.4.4.7 Influência da concentração de Ferro.....	73
2.4.4.8 Influência da Concentração de Cloretos.....	73
2.4.4.9 Influência dos Interferentes.....	74
2.4.5 Tratamento Biológico.....	75
2.4.5.1 Lagoa de estabilização .....	76
2.4.5.2 Reatores Anaeróbios.....	76
2.4.5.3 Método de Lodo Ativado.....	77
2.4.5.3.1 Principais microrganismos.....	80
2.4.5.4 Reatores Aeróbios com Biofilmes.....	83
2.4.5.4.1 Tratamento Biológico de Efluentes Utilizando Reatores de Leito Fluidizado com Células Imobilizadas.....	86
2.4.5.4.2 Princípio de Funcionamento.....	90
2.4.5.4.3 Aspectos Operacionais do Reator de Leito Fluidizado.....	93
2.4.5.4.4 Suporte de Imobilização.....	94
2.5 Remoção de Cor.....	95
2.5 Planejamento de Experimentos.....	96
2.6.1 O Método do Projeto Robusto (TAGUCHI)....	97
2.6.2 Aplicações do Planejamento de Experimentos.....	98

2.6.3 Etapas do Planejamento de Experimentos.....	98
2.6.3.1 Análise de Variância (ANAVA ou ANOVA).....	99
2.6.3.2 Razão Sinal-Ruído.....	100
3 OBJETIVOS.....	102
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	103
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	104
5.1 Efluente.....	104
5.2 Tratamento Físico-Químico.....	104
5.2.1 Reagentes.....	104
5.2.2 Procedimento.....	104
5.3 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados.....	105
5.3.1 Reagentes.....	105
5.3.2 Equipamentos.....	105
5.3.3 Determinação de Cor.....	107
5.3.4 Medida de Turbidez.....	107
5.3.5 Determinação de pH.....	108
5.3.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	108
5.3.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	109
5.3.7.1 Aferição da solução padrão de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,025 mol L <sup>-1</sup> .....	109
5.3.7.2 Preparação e condicionamento da água de diluição.....	109
5.3.7.3 Preparação da solução contendo os nutrientes.....	109
5.3.7.4 Preparação da solução <i>SEED</i> .....	110
5.3.7.5 Procedimento para incubar o “branco”.....	110
5.3.7.6 Procedimento para incubar o “seed”.....	110
5.3.7.7 Preparo das amostras.....	110
5.3.7.8 Quantificação após 5 dias.....	111
5.3.8 Razão de Biodegradabilidade (DBO <sub>5</sub> /DQO).....	112
5.3.9 Análise do Carbono Orgânico Total (TOC).....	113
5.3.10 Determinação de Peróxido de Hidrogênio.....	113
5.3.11 Determinação de Fe <sup>+2</sup> .....	114
5.3.13 Determinação de Fenol.....	115
5.3.14 Determinação de sólidos totais.....	115
5.3.15 Determinação de cloretos.....	116
5.4 Tratamento Biológico.....	116
5.4.1 Reagentes.....	116
5.4.2 Reator biológico para aclimação.....	116
5.4.3 Reator biológico para o tratamento do efluente.....	117
5.4.3.1 Biorreator de Leito Fluidizado.....	117
5.4.4 Lodo Biológico.....	118

5.4.4.1 Aclimação do Lodo Biológico.....	118
5.4.4.2 Tratamento por Lodo Ativado.....	120
5.4.4.3 Análises microscópicas de lodos ativados .....	121
5.4.4.4 Determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) ....	121
5.4.5 Suporte de Imobilização .....	121
5.5.6 Imobilização das Células de Cultura Mista de Microrganismos .....	122
5.4.7 Cálculo da Concentração de Células livres e Quantidade de Células imobilizadas.....	122
5.5.8 Eficiência de imobilização ( $\eta_{\text{imob}}$ %)......	123
5.5 Delineamento Experimental .....	123
5.5.1 Estudo com POAs - Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal $L_{18}$ )..	123
5.5.2 Tratamento Biológico - Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal $L_4$ ).....	124
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	125
6.1 Características do Efluente.....	125
6.2 Otimização do Tratamento Físico-Químico.....	126
6.3 Processos Oxidativos Avançados .....	132
6.3.1 Efluente Pré-Tratado com a Solução Saturada de $Al_2(SO_4)_3$ .....	134
6.3.2 Efluente Pré-Tratado com $FeCl_3$ .....	143
6.3.3 Efluente <i>in natura</i> Filtrado.....	152
6.4 Tratamento Biológico do Efluente.....	159
6.4.1 Aclimação e Tratamento Biológico do Efluente por Lodo Ativado em Sistema Contínuo.....	159
6.4.1.1 Aclimação do lodo biológico.....	159
6.4.2 Integração do Processo Oxidativo Avançado e Lodo Ativado.....	161
7 CONCLUSÕES.....	169
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	
ANEXOS	

## 1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental tem se agravado nas últimas décadas, particularmente, no que se refere à poluição dos recursos hídricos. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais vem se caracterizando como uma das principais causas para o agravamento desse problema. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contém poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos convencionais, como por exemplo, coagulação/floculação ou biodegradação (MULBRY et al., 2008; AL-MOMANI et al., 2007), sendo, geralmente, descartados inadequadamente, causando grandes danos.

O uso demasiado de água em seus processos é característica da indústria têxtil, gerando conseqüentemente uma grande quantidade de águas residuárias, as quais contém altas cargas de matéria orgânica, provenientes principalmente de moléculas complexas, os corantes. As substâncias corantes contribuem significativamente na poluição de ecossistemas hídricos devido à dificuldade imposta de penetração dos raios solares prejudicando o metabolismo fotossintético, além de serem substâncias recalcitrantes e potencialmente cancerígenas (EREMEKTAR et al., 2007).

Estão disponíveis várias técnicas para tratamento de efluentes (processos químicos, físicos e biológico) e bem como o uso de suas combinações para melhor efetivação do processo, porém cada processo tem suas limitações em aplicabilidade, eficiência e custo. Os processos biológicos, por exemplo, há muito tempo vêm sendo usados como alternativa de tratamento de efluentes, porém para muitos efluentes industriais não são satisfatórios devido a presença de alguns poluentes altamente recalcitrantes e tóxicos. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas de tratamento constitui uma necessidade, e consideráveis esforços de pesquisa estão sendo dedicados nesse campo (REY et al., 2008).

O efluente derivado da indústria têxtil é altamente variável em composição, e contém um número grande de combinações diferentes como matérias-primas e produtos intermediários. Apresenta elevada carga orgânica, cor forte e resistente (corantes) como também alto conteúdo de sólidos dissolvidos. Devido ser um efluente de grande variabilidade, o setor têxtil busca novas tecnologias de tratamento (RODRIGUEZ et al., 2008).

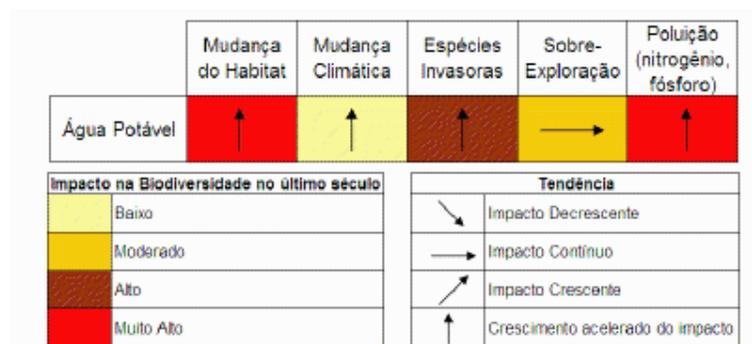
Dentre os vários processos de tratamento os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam por efetivamente eliminar os componentes tóxicos presentes no efluente, promovendo a quebra das moléculas orgânicas poluentes a espécies inertes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos) em vez de simplesmente removê-las para outra fase (LIU et al., 2007).

O termo POA é usado para descrever o mecanismo de oxidação que consiste na produção de espécies ativas denominadas radicais hidroxilas (POULOPOULOS et al., 2006; KUSIC et al., 2007). Essas espécies de elevado poder oxidante e baixa seletividade, possibilitam a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos. O peróxido de hidrogênio é a fonte mais comum desses radicais por sua decomposição catalítica, na presença de íons metálicos ou semicondutores, ou depois de ser irradiado com UV.

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (GOGATE e PANDIT, 2004). Comparando os potenciais de oxidação de varias espécies, em volts, temos:  $\bullet\text{OH}$  ( $E^\circ = 2,8\text{V}$ ) >  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 2,07\text{V}$ ) >  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77\text{V}$ ) >  $\text{HOCl}$  ( $E^\circ = 1,49\text{V}$ ) >  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ = 1,38\text{V}$ ). O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado da ordem dos 10  $\mu\text{s}$  na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato (OPPENLÄNDER, 2003).

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

A água potável no planeta tem sofrido grandes transformações e as perspectivas para o futuro são alarmantes, pois não se tem conseguido diminuir o impacto neste recurso. A Figura 1 extraída de acordo com a síntese da *Ecosystems and Human Well-Being: Wetlands and Water* desenvolvido pela *Millenium Ecosystem Assessment* apresenta os impactos na biodiversidade no último século e as tendências para o futuro.



Fonte: Adaptado de MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT.

**Figura 1** – Impacto atual e tendência para o próximo milênio sobre a água potável .

Nota-se que o impacto sobre a água potável apresenta um crescimento acelerado atingindo níveis muito altos na biodiversidade no que diz respeito a mudança de habitat e a poluição devido ao excesso de nutrientes nas águas. Essa última causa vem sendo o foco de diversas pesquisas com o intuito de desacelerar o processo de destruição do meio ambiente.

Os contaminantes presentes em uma determinada corrente de efluente, na maioria dos casos, não são destruídos, ocorrendo apenas a transferência de um meio para outro. Os contaminantes que normalmente ocorrem na fase líquida podem passar para uma fase sólida, gasosa, ou ainda, para uma fase líquida mais concentrada, que geralmente dispensa maiores cuidados para ser convenientemente disposta (IDDOU e OUALI, 2008).

A escolha da tecnologia adequada é função da análise detalhada dos tipos e características dos contaminantes que devem ser eliminados ou minimizados em um determinado efluente, uma vez que a maioria dos processos ou operações unitárias de tratamento, com pequenas exceções, têm aplicação para classes muito específicas.

Em função destas classes de contaminantes, devem ser adotadas técnicas de tratamento específicas, sendo, na maioria dos casos, necessário fazer uma combinação entre duas ou mais técnicas de tratamento (AL-JAMAL e MAHMOUD, 2009).

Tratamentos convencionais de efluentes incluem oxidação biológica, coagulação química, oxidação avançada e adsorção. Métodos biológicos são geralmente baratos e simples de aplicar e são usados atualmente para remover a carga orgânica e cor provenientes dos corantes usados no setor têxtil. Porém, estes efluentes que contêm corantes não podem ser degradados prontamente por processos biológicos convencionais, por exemplo, o processo de lodo ativado, porque as estruturas da maioria dos corantes geralmente são muito complexas e não biodegradáveis devido a sua natureza química e dimensão molecular, resultando, assim, efluentes lançados no corpo receptor com essas características ainda presentes. Desta forma a oxidação química avançada como  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3$  e reagente Fenton, mostram-se técnicas bastante promissoras para este setor (RODRIGUEZ et al., 2008).

Os métodos convencionais de purificação de água frequentemente não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos sintéticos, como organoclorados que se encontram dissolvidos em baixas concentrações. Surge, então, como proposta inovadora de tecnologias capazes de degradar esses poluentes de forma efetiva os chamados processos oxidativos avançados. A grande vantagem dos POAs é que durante o tratamento, os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais (FERREIRA e DANIEL, 2004).

## **2.1 Conceito de Matéria Orgânica**

A matéria orgânica presente nos corpos d'água e nos esgotos é uma característica de primordial importância, sendo a causadora do principal problema de poluição das águas: o consumo do oxigênio dissolvido pelos microrganismos nos seus processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica. Os principais componentes orgânicos são as proteínas, os carboidratos, a gordura e os óleos, além da uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros em menor quantidade. A *matéria carbonácea* divide-se nas seguintes frações: (a) não biodegradável (em suspensão e dissolvida) e (b) biodegradável (em suspensão e dissolvida). Em termos práticos, usualmente não há necessidade de se caracterizar a matéria orgânica em termos de proteínas, gorduras, carboidratos etc. Há uma grande dificuldade na determinação laboratorial dos diversos componentes da matéria orgânica nas águas residuárias, face à

multiplicidade de formas e compostos em que a mesma pode se apresentar. Em assim sendo, utilizam-se normalmente métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor. Nesta linha, existem duas principais categorias: (a) *Medição do consumo de oxigênio* (Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO; Demanda Química de Oxigênio – DQO) e (b) *Medição do carbono orgânico* (Carbono Orgânico Total – COT). A DBO é o parâmetro tradicionalmente mais utilizado (compilado de SPERLING, 1998; TCHOBNOGLOUS e SCHROEDER,1985).

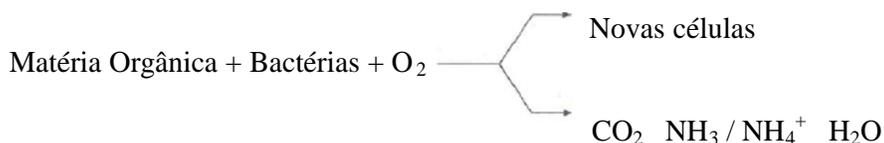
É apresentada em sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos. Sua origem natural é matéria orgânica vegetal e animal, sendo a origem antropogênica (causada pelo homem) apresentada como despejos domésticos e os despejos industriais. Como importância podemos destacar que a matéria orgânica é responsável pelo consumo pelos microrganismos decompositores, do oxigênio dissolvido na água, sendo que a DBO retrata, de uma forma indireta, o teor de matéria orgânica nos esgotos ou no corpo d'água, sendo, portanto, uma indicação do potencial do consumo do oxigênio dissolvido. A DBO é um parâmetro de fundamental importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água.

Como interpretação de resultados pode-se destacar em termos de tratamento de águas residuárias: a DBO dos esgotos domésticos está em torno de 300 mg .L<sup>-1</sup> e a DBO dos esgotos industriais varia amplamente, com o tipo de processo industrial.

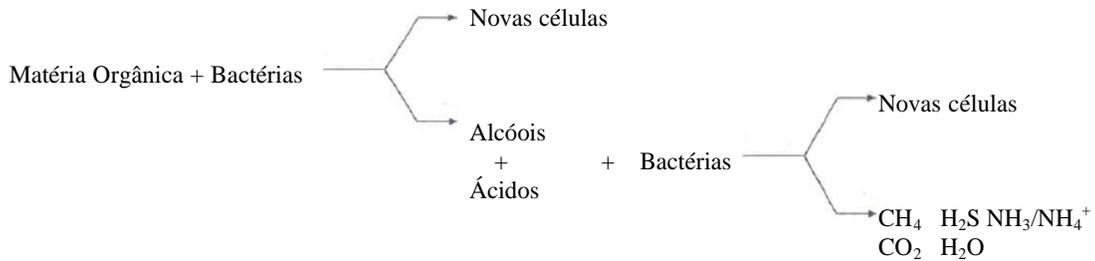
### 2.1.1 Decomposição Aeróbia e Anaeróbia

A degradação da matéria orgânica abiótica é levada a efeito por bactérias de duas formas distintas: aeróbia e anaeróbia. Na presença de oxigênio, é a decomposição aeróbia que se verifica, em que parte da matéria orgânica é sintetizada sob a forma de novos microrganismos e a restante é convertida em produtos finais estáveis. Na falta de oxigênio, a matéria orgânica é degradada por processos anaeróbios, os quais dão origem a novas células e produtos finais instáveis. Abaixo, apresenta-se um esquema simplificado destes dois tipos de degradação da matéria orgânica.

#### Decomposição Aeróbia



## Decomposição Anaeróbia



### 2.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

É definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbias, ou seja, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) em  $\text{mg.L}^{-1}\text{O}_2$ , que será consumida pelos organismos aeróbios ao degradarem a matéria orgânica (MACÊDO, 2002).

Define-se como matéria biodegradável, aquela que pode ser consumida e assimilada como alimento e fonte de energia pela população de microorganismos decompositores do ambiente aquático. Sua utilização como alimento energético implica na oxidação ou degradação com a finalidade de reduzir suas moléculas a elementos mais simples, liberando energia. Portanto, a DBO é uma variável de qualidade da água que quantifica a poluição orgânica e cujo efeito é a depressão do oxigênio, que poderá conferir condição anaeróbica ao ecossistema aquático.

O teste é realizado à temperatura de 20 °C durante 5 dias, ao abrigo da luz, sem fonte externa de OD, com diluições e semeadura apropriadas. Por durar 5 dias, os resultados são expressos em termos de DBO<sub>5</sub>. Após os 5 dias, 67 a 75 % da DBO é satisfeita para a maioria dos esgotos domésticos.

A DBO divide-se em demanda carbonácea e demanda nitrogenada. Inicialmente os organismos utilizam o OD para transformar o carbono em CO<sub>2</sub> e posteriormente para transformar compostos nitrogenados em nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), a demanda nitrogenada ocorre após 10 dias de teste, em média. Com o valor da DBO se consegue estimar a carga orgânica dos recursos hídricos, de efluentes, e quais as necessidades de aeração para degradá-la.

O conceito  $DBO_5$  é originário do Reino Unido da Grã-Bretanha. A “Royal Commission” escolheu cinco dias para a estimativa de DBO a 20 °C porque os rios britânicos possuem um tempo de escoamento para o mar inferior a cinco dias e a média de temperatura no verão é de 18,3 °C.

Se por acaso houver algum imprevisto na avaliação do OD dentro dos 5 dias, por exemplo, antecipando-se ou atrasando-se a avaliação do OD, pode-se utilizar a seguinte tabela para correção do cálculo da DBO:

3 dias → valor da DBO encontrado x 1,360

4 dias → valor da DBO encontrado x 1,133

5 dias → valor da DBO encontrado x 1,000

6 dias → valor da DBO encontrado x 0,907

7 dias → valor da DBO encontrado x 0,850

### 2.1.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

É outro teste indireto que avalia a quantidade de OD ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ ) consumido em meio ácido para degradar a matéria orgânica, biodegradável ou não. A existência de substância resistente ao ataque biológico nos leva ao ensaio químico, onde toda a matéria orgânica é oxidada mediante um oxidante químico. Não obstante haver vários métodos, o uso do dicromato de potássio a quente, tendo íons prata como catalisador, constitui o método mais utilizado na determinação da demanda química.

A DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistente à degradação biológica, e ela será sempre maior que a  $DBO_5$ .

O método tem duração de 2 horas, contra os 5 dias da DBO. A DQO é um parâmetro importante no controle de efluentes industriais.

O oxigênio é um gás pouco solúvel em água, pois sua solubilidade varia entre 14,6  $\text{mg.L}^{-1}$  a 0 °C até 7,6  $\text{mg.L}^{-1}$  a 30 °C, dependendo da pressão e sais dissolvidos. Em águas poluídas, a quantidade é ainda menor que em condições naturais.

No tratamento de esgotos, o oxigênio dissolvido é um fator que determina se as trocas biológicas serão realizadas via aeróbia ou anaeróbia. Também em corpos d'água, as medidas de OD são vitais para a manutenção de condições oxidantes (aeróbias) para degradar a matéria orgânica (MACÊDO, 2002).

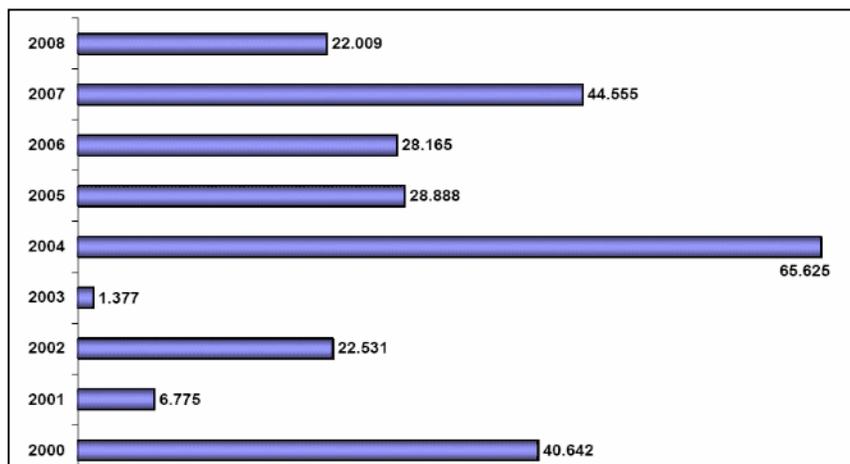
O método que será utilizado neste trabalho para determinação da DQO é o Standard Methods 20ª Edition que consiste na redução do  $\text{Cr}^{6+}$  ao  $\text{Cr}^{3+}$  por meio de agentes redutores presentes na amostra, após digestão por duas horas na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (catalisador). Após a digestão, a amostra digerida é lida (método espectrofotométrico no visível) em função da quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  formado, com coloração esverdeada.

## 2.2 A Indústria Têxtil no Brasil

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil. Em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão-de-obra abundante e um mercado consumidor em crescimento. Outros fatores não-econômicos também influenciaram a evolução da indústria têxtil. Assim, em 1864 estariam funcionando no Brasil 20 fábricas, com cerca de 15.000 fusos e 385 teares. Menos de 20 anos depois, ou seja, em 1881, aquele total cresceria para 44 fábricas e 60.000 fusos, gerando cerca de 5.000 empregos. Nas décadas seguintes, houve uma aceleração do processo de industrialização e, às vésperas da I Guerra Mundial, contávamos com 200 fábricas, que empregavam 78.000 pessoas (IEMI, 2002).

A indústria têxtil (e vestuário) ocupa um papel histórico, pois se constitui como uma das atividades tradicionais na passagem da manufatura para a grande indústria (LUPATINI, 2004). Um dos setores mais difundidos espacialmente em termos mundiais, é uma notável fonte de geração de empregos e renda para vários países, concentrando 5,7 % da produção manufatureira mundial, 8,3 % do valor dos produtos manufaturados comercializados no mundo e mais de 14 % do emprego mundial de acordo com dados da *American Textile Manufacturers Institute* - ATMI (LUPATINI, 2004).

A cadeia produtiva têxtil do Brasil, hoje é formada por 30.000 empresas entre fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, que geram 1,6 milhão de empregos formais e informais e que apresentou no ano de 2006 um faturamento de US\$ de 33 bilhões. Em 2006, as exportações do setor foram de 2,08 bilhões e as importações de US\$ 2,14 bilhões. O Brasil é o sexto maior produtor têxtil do planeta, o setor têxtil de confecções é um dos que mais emprega no País, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação da qual representa 18,6% do produto interno bruto. Na Figura 2 é possível observar que a queda na geração de novos empregos no setor foi bastante significativa no ano de 2008.



Fonte: MTE/CAGED. Elaboração Depto a Economia ABI T.

**Figura 2** – Empregos formais gerados na Cadeia Têxtil e Confecção Nacional.

O parque têxtil nacional consome, anualmente, mais de 1.400.000 toneladas de diversas matérias-primas, dentre elas: pluma de algodão, lã, fio de seda, juta, poliéster, sisal e outras, sendo liderado pela fibra de algodão, cujo consumo na safra 2005/2006 foi de 890.000 toneladas.

É importante frisar que o País foi sempre um tradicional produtor de algodão, produzindo o que necessitava e exportando o excedente. Porém na década de noventa com a queda acentuada da área cultivada e da produção, o Brasil passou a condição de segundo maior importador de algodão do mundo, chegando a importar/ano, cerca de 400.000 toneladas de pluma, além de outros subprodutos do algodão, ao custo de US\$ 1,2 bilhão.

No entanto, a partir do início do ano 2000, o País, voltou a ser auto-suficiente em algodão, abastecendo a sua indústria têxtil e exportando o excedente. Para se ter uma idéia, na safra 2006/2007 foram exportadas 437.000 t de pluma de excelente qualidade. O Estado de Mato Grosso lidera a produção nacional de algodão, produzindo no ano agrícola 2005/2006 1,5 milhão de toneladas de algodão em caroço, com produtividade de 3.660 kg/ha, considerada a maior produtividade do planeta em condições de chuvas naturais. A Tabela 1 mostra a produção física industrial do setor para períodos até abril de 2009.

A indústria têxtil nacional é bem assessorada pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil-ABIT, que tem a missão de apoiar o desenvolvimento sustentável da indústria têxtil brasileira, defendendo os seus interesses junto aos órgãos governamentais e internacionais, além de divulgar o setor ao grande público.

**Tabela 1 – Produção Física Industrial.**

Produção Física Industrial							
Variável = produção física industrial (Variação percentual)							
Acumulado no período							
Brasil e unidade da Federação	Seções e atividades industriais	Base igual período do ano anterior em percentual					
		2007	2008	Até abril de 09	Até abril de 08	Apenas abril 09	Apenas abril 08
Brasil	Indústria de transformação	6,02	3,08	-14,66	7,4	-15,02	10,37
	Têxtil	3,82	-1,89	-11,61	2,15	-14,31	5,99
	Vestuário e acessórios	5,1	3,46	-14,58	10,47	-17,09	18,18
Amazonas	Indústria de transformação	4,65	3,98	-20,31	9,57	-21,72	2,7
Pará	Indústria de transformação	-1,9	5,12	3,36	6,38	0,81	7,28
Ceará	Indústria de transformação	1,18	2,45	-6,33	4,92	-2,94	6,6
	Têxtil	-3,14	-8,58	1,44	-6,93	-9,97	1,83
	Vestuário e acessórios	-8,09	5,22	8,74	-0,93	18,08	16,54
Pernambuco	Indústria de transformação	4,76	4,2	-10,36	11,35	-7,92	3,02
	Têxtil	6,68	0,68	-0,13	-13,52	-10,17	-8,42
Bahia	Indústria de transformação	2,09	2,39	-13,04	6,92	-21,1	13,21
Minas Gerais	Indústria de transformação	7,99	1,98	-20,38	-5,33	-19,97	7,94
	Têxtil	0,09	-7,32	-15,11	6	-17,16	-2,16
Espírito Santo	Indústria de transformação	4,21	2,93	-20,22	14,22	-18,06	18,56
Rio de Janeiro	Indústria de transformação	3,21	0,59	-14,79	2,78	-7,9	-4,1
	Têxtil	-10,39	-1,43	-19,44	-4,02	-24,99	8,61
São Paulo	Indústria de transformação	6,2	5,25	-15,42	10,58	-16,23	14,94
	Têxtil	5,28	-3,07	-12,33	-0,32	-10,99	5,08
	Vestuário e acessórios	3,46	4,12	-13,99	6,73	-20,02	20,29
Paraná	Indústria de transformação	6,69	8,55	-1,39	10,17	-2,77	10,04
Santa Catarina	Indústria de transformação	5,42	-0,67	-15,01	4,1	-17,78	9,85
	Têxtil	2,22	-0,77	-9,46	3,57	-11,79	8,05
	Vestuário e acessórios	1,24	2	-3,88	8,95	0,17	13,48
Rio Grande do Sul	Indústria de transformação	7,43	2,47	-16,36	6,59	-15,06	7,59
Goiás	Indústria de transformação	1,6	8,03	-70,4	10,6	-4,37	15,61

Fonte: IBGE – Pesquisa Industrial Mensal – Produção Física.  
 Elaboração: Depto. Economia – ABIT.

Com trabalhos representativos na esfera federal, a ABIT vem apoiando o crescimento da cadeia têxtil através de acordos internacionais, defendendo as necessidades dos

empresários junto ao governo e criando oportunidades de promoção comercial, em feiras nacionais e internacionais, bem como as rodadas de negócios entre empresários brasileiros e estrangeiros. Além do mais, a ABIT desenvolve programas especiais de captação e reciclagens profissional, apóia programas sociais e ambientais.

Por outro lado a ABIT e APEX-Brasil trabalham juntas desde 2001, quando foi lançado o Programa Estratégico de Exportação de Têxteis brasileiros, o Tex Brasil. O resultado foi o aumento de 70% nas exportações entre 2002 e 2005, com faturamento que passou de US\$ 1,22 bilhão para US\$ 2,08 bilhões.

Como se percebe as perspectivas da indústria têxtil nacional é a de expansão nas vendas, contando com a participação dos produtores de algodão, indústrias de beneficiamento, pesquisa agrícola e outros segmentos do agronegócio, que em pouco tempo tornaram o Brasil auto-suficiente na produção de algodão em caroço e em fibra , cujas características físicas atendem as exigências da indústria têxtil nacional e internacional. (ABIT/2007; CONAB /2006 e EMBRAPA/2000).

Apesar da importância do setor têxtil , existem aspectos ambientais que não podem ser desconsiderados. Entre eles, o fato dela ocupar a 4ª colocação mundial entre as indústrias que apresentam elevado potencial poluidor. Esta característica deve-se ao elevado consumo de água empregado no beneficiamento de seus produtos, e na forte coloração apresentada em seus efluentes (SOTTORIVA, 2006).

Novas políticas ambientais em muitos países tendem a aplicar regulamentos rígidos com relação à descarga de efluentes têxteis, porque a presença de pequenas quantidades de corantes são claramente visíveis e prejudicam as espécies aquáticas. Desta forma, a descoloração dos efluentes têxteis recebe grande atenção (RAUF et al., 2008).

### **2.3 Efluente Têxtil**

Os maiores volumes de efluente são gerados a partir das operações de lavagens, tingimento e acabamento (BEHNAJADY et al., 2003). As etapas de lavagens, engomagens e desengomagem, que antecedem o tingimento, são responsáveis por cerca de 50% da carga orgânica do despejo que na sua maioria são constituídos de compostos das gomas que foram solubilizadas com enzimas ácidas, detergentes alcalinos, sabões e emolientes, sendo altamente biodegradáveis (SOTTORIVA, 2006).

Apresentam altas concentrações de corantes eliminados no processo de tingimento (75 %) (HASSEMER et al., 2006), baixa degradabilidade por processos biológicos, elevada DQO, e a presença de compostos recalcitrantes que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda.

A qualidade da água utilizada no processo têxtil possui limites de tolerância e restrições variadas. A exigência rigorosa de qualidade não precisa ser a mesma para todos os processos. Na Tabela 2 são apresentados os limites de tolerância que caracterizam sua qualidade para utilização no processo têxtil (FREITAS, 2002).

**Tabela 2** – Limites de tolerância de qualidade da água para utilização nos processos têxteis.

Qualidade ou Substância	Tolerância (mg.L <sup>-1</sup> )	Qualidade ou Substância	Tolerância (mg.L <sup>-1</sup> )
Turbidez	< 5	Sulfato	< 250
Sólidos suspensos	< 5	Sulfito	< 1
Cor	< 5 (unidade PtCo)	Cloreto	< 250
pH	7-9	Fosfato	Sem limite
Acidez/Alcalinidade	< 100 como CaCO <sub>3</sub>	Oxigênio dissolvido	Sem limite
Dureza	< 70 como CaCO <sub>3</sub>	Dióxido de carbono	< 50
Ferro	< 0,3*	Nitrito	< 0,5
Manganês	< 0,05	Cloro	< 0,1
Cobre	< 0,01	Amônia	< 0,5
Chumbo e metais pesados	< 0,01	Óleos e graxas, gorduras, sabões	1
Alumínio	< 0,25	Agentes de clareamento fluorescente	< 0,2
Sílica	< 10	Sólidos totais	< 500

\* Para alguns usos o limite é inferior a 0,1 mg.L<sup>-1</sup>. Fonte: LITTLE, 1975.

A água é o insumo em maior quantidade empregado no acabamento têxtil e deve seguir as seguintes exigências de qualidade: ausência de sólidos em suspensão e de substâncias que possam provocar manchas durante o processamento dos artigos; não haver excesso de ácido nem álcali. O pH deve estar compreendido entre 5 e 9, mas o mais próximo possível de 7; ausência de substâncias que afetam as operações de acabamento, como sais de ferro, de manganês, cálcio, magnésio e metais pesados, nitritos, cloro, etc.; não ser corrosiva para tanques e tubulações; ausência de substâncias que provocam a formação de espuma e cheiros desagradáveis (FREITAS, 2002).

O efluente têxtil é muito complexo e com diferentes características de biodegradação. Essa complexidade é devido a maior parte da carga contaminante, além dos corantes, ser

constituída por impurezas inerentes à matéria-prima, produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, tensoativos, espessantes e outros produtos químicos (HASSEMER et al., 2006).

Quando lançados em mananciais sem tratamento adequado, eles diminuem a transparência da água e impedem a penetração de radiação solar, afetando a atividade fotossintética e provocando distúrbios na solubilidade dos gases, alteram o pH e aumentam a condutividade do meio, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos (SILVA FILHO et al., 2005).

Os riscos à saúde humana variam em função do tipo, forma e do tempo de exposição ao corante, podendo causar dermatites e problemas respiratórios e, em casos de intoxicação crônica, podem ter efeitos carcinogênicos e mutanogênicos. Os efeitos carcinogênicos dos corantes podem ser potencializados pela bio-transformação, isto é, pela ação de microrganismos produzindo substâncias de maior efeito carcinogênico, tais como aminas, toluidinas, benzidinas, entre outras, reforçando a importância de um tratamento adequado dos efluentes (SILVA FILHO et al., 2005).

A qualidade e a quantidade de carga contaminada se encontram intimamente relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus. Os efluentes têxteis são considerados de alto poder tóxico para a biota aquática, além de causarem eutrofização das águas, alterações na DQO e no oxigênio dissolvido, redução da fotossíntese devido a diminuição da entrada de luz na água, diferentes graus de toxicidade, mutagênese e carcinogênese.

Quando esses efluentes sofrem reações químicas com outros compostos do meio, seja por carvão ativado, ou por tratamentos químicos, pode ocorrer a formação de aminas aromáticas, as quais podem ser mais tóxicas do que o próprio corante (SOMENSI et al., 2008).

A composição de um efluente misto em uma indústria de processamento têxtil, normalmente apresenta as seguintes características Hassemer et al., (2006):

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

A cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil; está associada aos corantes, principalmente aos corantes solúveis em água. A coloração é devida à presença dos corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento e que posteriormente na lavagem, transferem-se para o efluente.

Devido à natureza, complexidade e variedade das espécies químicas presentes nos efluentes têxteis, não existe um processo de tratamento universal (FERREIRA, 2001). As técnicas normalmente aplicadas ao tratamento de estes efluentes em indústrias de pequeno porte envolvem processos de coagulação química, de adsorção e, em menor escala, processos de nano e ultrafiltração. Indústrias de grande porte utilizam, preferencialmente, sistemas de lodo ativado. Os processos de filtração apresentam alta eficiência na remoção de cor, mas sua aplicação torna-se inviável economicamente devido aos grandes volumes de efluentes gerados na indústria têxtil. A coagulação química, apesar de apresentar bons resultados na remoção de material particulado, é deficiente na remoção de cor. Neste caso, processos de adsorção apresentam maior eficiência (adsorção em carvão ativado), porém inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas com adsorventes naturais alternativos (LEAL, 2003).

Segundo Braile (1979), os seguintes métodos também podem ser aplicados à remoção de corantes de efluentes têxteis: cloração para remoção de cor, neutralização da acidez do despejo com cal e passagem da solução por material poroso, uso de bauxita ativada como adsorvente.

As águas residuais têxteis além do aspecto de coloração apresentam vários outros produtos em sua composição, tornando muito complexos a determinação de cada um individualmente, sendo muito freqüentemente utilizados parâmetros globais de análise como o COT (carbono orgânico total), a DBO e a DQO.

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<sup>-1</sup>; a DBO de 200 a 600 mg.L<sup>-1</sup>; a alcalinidade total de 300 – 900 mg.L<sup>-1</sup>; o teor de sólidos em suspensão de 30 a 50 mg.L<sup>-1</sup>; e o teor de cromo, às vezes, é superior a 3 mg.L<sup>-1</sup>. O volume de despejo é muito grande, variando de 100 a 380 m<sup>3</sup> de efluente por tonelada de tecido produzido (ANDRADE, 2003).

### 2.3.1 Processo de Beneficiamento do setor têxtil

Constitui num conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis, objetivando transformá-los a partir do estado cru em artigos brancos tintos, estampados e acabados. Passa por diversas etapas que vão desde a chegada da matéria-prima até o tecido estar pronto para o uso de diversos fins. Os processos de tingimento e engomagem se caracterizam por consumir elevado volume de água e conseqüentemente a geração de elevados volumes de efluentes (SOTTORIVA, 2006).

O beneficiamento primário consiste num conjunto de operações mecânicas, físicas, químicas, bioquímicas e fisico-químicas, destinadas a eliminar as impurezas das fibras têxteis e prepará-las para o tingimento, estamparia e acabamento final. O beneficiamento secundário consiste nas etapas de tingimento, para tornar os materiais têxteis coloridos, e estamparia afim de aplicar desenhos coloridos ao material têxtil. O beneficiamento terciário consiste num conjunto de processos que objetivam dar ao material têxtil melhor estabilidade dimensional, melhor toque, características especiais: impermeabilidade, anti-chama e etc. Essas etapas serão melhores descritas a seguir.

1) Beneficiamento do algodão: consiste na retirada de todas as impurezas do algodão . Nesta etapa o algodão é classificado segundo a fibra e pureza;

2) Fiação: consiste na transformação das fibras naturais ou sintéticas em fios;

3) Engomagem: passagem dos fios crus por uma solução de goma a quente. Tem por objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios para a tecelagem;

4) Tecelagem: consiste na produção de tecidos;

5) Chamuscagem: passagem do tecido sobre grelhas incandescentes para queima da penugem. Ocorre a queima de pêlos (pontas de fibras) superficiais de fios e tecidos para que a sua superfície fique mais lisa e brilhante;

6) Desengomagem e lavagem: remoção das gomas do tecido aplicadas antes da tecelagem utilizando enzimas quando a base da goma é amido, detergentes alcalinos ou sabões em água quente; e por lavagens quando a goma é base de álcool polivinílico ou acrilatos;

7) Alvejamento e lavagem: remoção da cor natural das fibras por meio de peróxido de hidrogênio e soda cáustica. Elimina o amarelado natural das fibras. Nas fibras naturais utiliza-se produtos alvejantes ( $H_2O_2$ , cloro, etc), agentes redutores sendo finalizado com adição de alvejante óptico. Nas fibras sintéticas usam-se agentes redutores e alvejantes ópticos;

8) Mercerização: tratamento dos artigos de algodão numa solução de soda cáustica, relativamente concentrada, sob tensão a frio, a fim de promover aumento de brilho, resistência à tração e melhoria da absorção de corantes;

9) Texturização: etapa que os fios sintéticos passam até adquirirem a elasticidade necessária para a malharia;

10) Malharia: produção de tecidos mediante a utilização de máquinas circulares ou retilíneas;

11) Tingimento: processo químico que tem por finalidade a coloração dos fios e tecidos. Os fios são processados em rocas ou em bobinas, em soluções com peróxido de hidrogênio, soda cáustica e detergente, lavados e imersos em soluções de corantes. Todos os processos são realizados a quente (executado a temperaturas variando de 40 °C até 135 °C no caso das fibras sintéticas), com exceção, do último enxágue com água fria. No caso dos tecidos, os mesmos são impregnados com corantes e produtos químicos (penetrantes, álcalis, sais, sequestrantes e fixadores, etc), através de um “foulard”. Neste equipamento, o banho de tingimento permanece em uma cuba por onde se passa o tecido e após esta passagem o tecido é espremido por dois cilindros com uma pressão pré-determinada para cada tipo de tecido (pick-up), sendo deixado em repouso por um tempo determinado para que ocorra a fixação do corante. Nas fibras celulósicas são usados os corantes reativos, diretos, à cuba, enxofre, naftóis e ácidos. Nas fibras sintéticas são usados os dispersos, ácidos e básicos. Por ser uma etapa importante no tocante a geração do efluente, será dado um maior destaque mais adiante;

12) Estamparia: processo em que os tecidos recebem estampas, podendo ser efetuados por meio de cilindros ou quadros com corantes ou pigmentos;

13) Lavagem: retirada do excesso de corantes e pigmentos dos tecidos que se destinam diretamente ao acabamento. Este processo ocorre em máquinas especiais, normalmente quase a fervura. Os despejos desse processo são altamente concentrados em função dos produtos químicos e corantes que são liberados durante a lavagem. Na maioria dos casos faz-se necessária a adição de detergentes, ácidos ou outros produtos químicos durante a lavagem, aumentando ainda mais a carga de poluentes;

14) Acabamento: visa melhorar o aspecto final e dar características especiais ao material têxtil com a aplicação de gomas, amaciantes ou resinas. Os despejos podem conter uréia, formol, trifosfato, amido, estereato, óleos, emulsões, resinas, polivinílicas e sais de magnésio;

15) Secagem: passagem do tecido por câmaras por onde circulam correntes de ar superaquecido;

16) Manufaturamento: corresponde a etapa final do processo têxtil, na qual são realizadas operações físicas de corte e costura, para dar forma e modelagem aos artigos têxteis.

### 2.3.2 Processo de Tingimento

Durante o processo de tingimento, três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis, o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares.

O tingimento é realizado em máquinas nas quais são adicionados os componentes da mistura e onde o tecido fica em contato com o corante por tempo determinado, sob agitação constante. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e o corre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI, 2000).

Os despejos do tingimento são variados, por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados: são geralmente volumosos, têm forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. A Tabela 3 apresenta valores de perdas mínimas observadas antes das operações de lavagem.

**Tabela 3** – Perdas mínimas de corantes durante o tingimento .

Corantes	Perdas (parte não fixada)
Ao enxofre (algodão)	20 %
Diretos (algodão)	15 a 20 %
Azóicos – naftóis (algodão)	<5 %
Reativos (algodão)	20 a 25 %
Dispersos (poliéster)	<5 %
Pigmentados (todas as fibras)	1 %
Metálicos (lãs e poliamidas)	<5 %
Básicos (acrílicos)	2 a 3 %
Ácidos (lãs e poliamidas)	<5 %

Fonte: Sottoriva, 2002.

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (SOTTORIVA, 2002).

### **2.3.3 Corantes**

Os corantes são caracterizados pela sua habilidade em absorver a luz visível (400 a 700 nm). Corantes orgânicos e inorgânicos têm sido usados desde a pré-história. Existe mais de 10.000 corantes produzidos em escala industrial. Os mesmos são classificados como: ácidos, diretos, básicos, dispersos, sulfurosos, a cuba, a cuba solubilizados, azos, reativos e pigmentados. Esta classificação é feita de acordo com os seguintes aspectos: massa e estrutura molecular, número de grupos funcionais e número de grupos polares ou iônicos.

Corantes solúveis, como os diretos, básicos, muitos ácidos e pré-metalizados, são absorvidos pelo lodo ativado criando na prática problemas posteriores na deposição.

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato. Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido. Por ser altamente solúvel, este tipo de corante é altamente biodisponível, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade (SOTTORIVA, 2006).

Os pigmentos são sólidos inorgânicos ou orgânicos insolúveis, finamente divididos, em suspensão num meio (aglutinante) com o qual não reagem quimicamente. Ao contrário do que acontece com os corantes - os quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas - o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de cores e pelo alto poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente (BONDIOLI, 1998).

Em geral estes materiais são óxidos, carbonatos ou sulfetos de alguns metais de transição tais como cobre, ferro, cromo e cobalto, ou de outros metais como chumbo e cálcio quase que completamente trocados pelos sintéticos no início do século XX. Hoje, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Todos os anos centenas novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações. Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo (EDWARDS, 2000).

Indubitavelmente os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível.

A classificação pode ser feita também de acordo com os processos de tingimento aplicados, como mostra a Tabela 4 bem como a porcentagem de corante retido nas lavagens após tingimento de acordo com a classe a que pertence. Noventa e cinco por cento dos corantes reativos são corantes azo. Estes corantes reagem com o substrato, celulose por exemplo, formando uma ligação covalente corante-substrato (EDWARDS, 2000):



D= estrutura do corante reativo

Apesar da dificuldade do tratamento dos resíduos gerados e das indicações contrárias ao seu uso (CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), os corantes sulfurosos ainda são muito utilizados no tingimento de fibras celulósicas. Isto se deve principalmente ao seu custo acessível e a suas boas características de fixação.

Estas perdas observadas no efluente chamam a atenção dos pesquisadores, que alertam sobre o processo de degradação natural e/ou parcial de azo-corantes que podem levar à formação de subprodutos como aminas aromáticas, compostos benzidínicos e outros intermediários que apresentam toxicidade superior ao composto de partida (KUNZ et al., 2002; LIMA, 2002). Características mais sucintas dos principais tipos de corantes usados no setor têxtil estão descritas a seguir, adaptado conforme Hassemer, 2006.

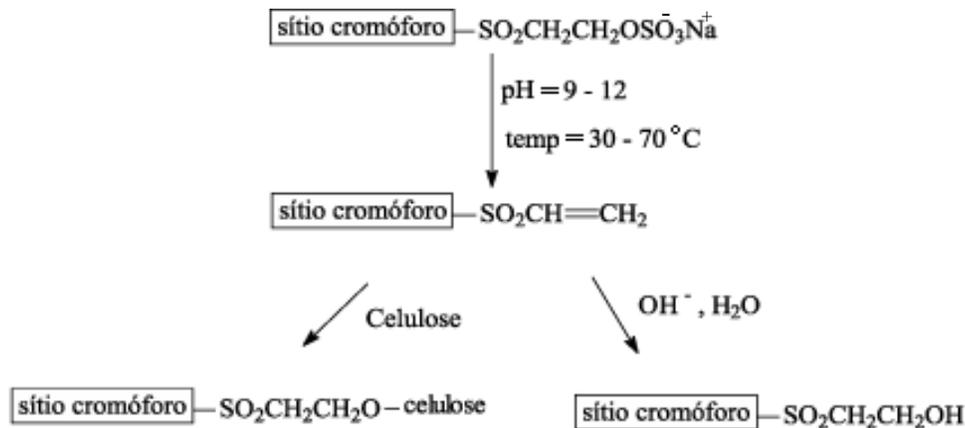
**Tabela 4** - Classificação dos corantes segundo os processos de tingimento, porcentagem retida nas lavagens pós tingimento e poluentes.

Classe de corante	Característica	Aplicação	Processo	Poluente	Fixação (%)	% do corante retido
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água	Nylon, seda, couro, lã	esgotamento/contínuo	ácidos orgânicos, corantes por fixar, cor	80-93	7-20
Básicos	Corantes catiônicos	Papel e fibras acrílicas	Esgotamento	corantes por fixar, cor, agentes igualizadores	97-98	2-3
Diretos	Podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente	lã e seda, mas também é utilizado em algodão e rayon	esgotamento/contínuo	solventes, corantes por fixar, cor, sais, agentes fixantes catiônicos, surfactantes, agentes igualizadores, produtos de acabamento	70-95	5-30
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão	Acetato, poliéster, nylon	alta temperatura, esgotamento/contínuo	ácidos orgânicos, solventes, corantes por fixar, cor, fosfatos, lubrificantes, dispersantes, agentes igualizadores, produtos de acabamento	80-92	5-20
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas	Algodão, lã, celulose	esgotamento <i>Padbatch</i> (frio)/contínuo	solventes, cor, sais, solução alcalina, corantes por fixar, surfactantes, produtos de acabamento	60-90	5-50
À cuba	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. Exemplo mais comum: índigo.	Algodão, rayon e linho	esgotamento/contínuo	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	60-70	5-20
Sulfurosos	Altamente insolúveis, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço, boas propriedades de fixação.	Fibras celulósicas	esgotamento/contínuo	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	80-95	30-40

Fonte: Adaptado de GUARATINI, 2000 e Manuais Ambientais Cetesb, 2005, GUISE, 2003.

### 2.3.3.1 Corantes Reativos

- são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra têxtil (Figura 3).
- apresentam uma aplicação crescente, dominam 20-30 % do consumo total de corantes.
- utilizados principalmente para o tingimento e estamparia de fibras celulósicas como o algodão, viscose, linho, lã e seda.
- possuem características favoráveis quanto à rapidez na reação de tingimento, solidez, estabilidade química, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação.
- constituem a maior classe de corantes, os azóicos, com uma grande variedade de cores.
- o maior problema com relação a esses corantes está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil, e a reação do corante com a água.
- a taxa de fixação do corante varia entre 60 a 90 %, portanto, grandes concentrações de corantes não fixados se encontram nos despejos.



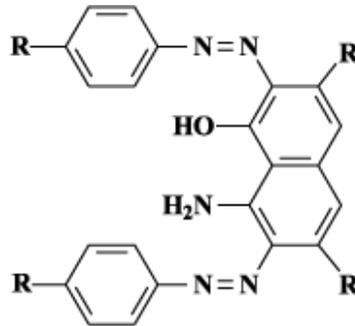
**Figura 3** – Interação dos corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil.

### 2.3.3.2 Corantes Azóicos ou “Azo”

- apresentam o grupo azo (-N=N-) em sua composição (Figura 4) que se unem principalmente aos grupos benzeno e naftaleno, em alguns casos se unem à heterociclos aromáticos. Os naftóis são os corantes mais comuns que possuem a ligação azo.
- são usados especialmente nas cores vermelho, amarelo e laranja.

- são empregados em fibras celulósicas, e apresentam grau de difícil remoção no tratamento dos efluentes.

- a degradação biológica desses corantes é feita em duas etapas: a primeira é anaeróbica para quebra da ligação "azo" do corante; a segunda é aeróbia para decomposição de compostos tóxicos e aminas aromáticas carcinogênicas formadas no processo.



**Figura 4** – Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

### 2.3.3.3 Corantes Ácidos

- presença em suas moléculas de um ou mais grupos de ácido sulfônico ou outros grupos ácidos.

- contribuem para o baixo pH do efluente com valores entre 3,5 e 6,0.

- os mais comuns são: antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimine, compostos nitro e nitrosos.

- são corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, nylon e fibras acrílicas modificadas de banhos neutros ou ácidos.

### 2.3.3.4 Corantes Básicos ou Catiônicos

- possuem cores brilhantes, porém têm baixa fixação.

- são empregados basicamente em fibras sintéticas como o acrílico, e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão, seda e lã.

- contribuem com despejos alcalinos nas estações de tratamento.

### **2.3.3.5 Corantes Diretos**

- usados sobre fibras celulósicas, sendo conhecidos como corantes substantivos.
- a maioria desses corantes pertence às classes di, tri e poli azo.
- são aplicados em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos, próximos à temperatura de ebulição, aos quais são adicionados cloreto ou sulfato de sódio.

### **2.3.3.6 Corantes “Vat” ou Índigo**

- obtido de Indigoferal - aplicado há 5000 anos antes da introdução do índigo sintético
- comercial - é um dos mais antigos corantes conhecidos, obtido de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo.
- a principal característica destes compostos é a presença do grupo cetona ou carbonil (C=O), o qual é reduzido para formar COH.
- são aplicados principalmente em fibras celulósicas.

### **2.3.3.7 Corantes Dispersos**

- são pigmentos e, portanto, insolúveis.
- são comumente utilizados no tingimento do polyester, nylon e acrílico; são utilizados nos banhos sob a forma de dispersão aquosa fina.
- quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três tipos principais: aminobenzeno, aminoantraquinona e nitrodianilinas.

### **2.3.3.8 Corantes ao Enxofre**

- são corantes derivados de ácido tiosulfônico,
- empregados geralmente para obtenção da cor preta, e utilizado em fibras celulósicas.
- produzem odor desagradável ao efluente,
- dificultam a remoção final da cor do mesmo.

### **2.3.3.9 Corantes Pré-Metalizados**

- presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição “orto” em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.
- são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida.
- neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas.
- a desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

### **2.3.3.10 Corantes à Cuba**

- classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides.
- eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando -se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.
- a maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão,
- a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos,
- o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

### **2.3.3.11 Corantes Branqueadores**

- as fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda.
- a diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.
- estes tipos de corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis

aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

### 2.3.4 Efluentes gerados durante o beneficiamento têxtil

Para compreender melhor a composição dos efluentes gerados durante o beneficiamento têxtil e sua relação com os tratamentos biológicos convencionais, predominantemente, processos de lodos ativados, é mostrado na Tabela 5 a composição dos diferentes efluentes gerados em cada etapa do beneficiamento, suas características e os possíveis problemas que podem causar nos processos biológicos de tratamento. Estes problemas apresentados justificam, em parte, a baixa eficiência apresentada pelos processos biológicos em atingir os níveis qualitativos e quantitativos exigidos por lei para descarte.

**Tabela 5** – Principais compostos presentes nos efluentes têxteis, suas características e os possíveis problemas que podem vir a causar nos processos biológicos de tratamento .

Processo	Composição	DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Consumo de água (L.Kg <sup>-1</sup> )	Problemas no processo biológico de tratamento
Engomagem	Agentes de Engomagem derivados do amido e óleos vegetais, (PVA) e carboximetilcelulose (CMC)	620-2500	7-9	0,5-7,8	DBO elevada
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5200	6-8	2,5-20,8	DBO muito elevada
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergentes e NaOH	100-2900	10-13	2,5-42,6	DBO elevada DQO pouco biodegradável
Mercerização	Bases, Ácidos	50-800	5,5-14	16,7-309,0	Valores extremos de pH
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100-1700	8,5-12	2,5-124,5	Toxicidade
Tingimento e estampa	Uréia, sais de amônio, polifosfatos, corantes e auxiliares de tingimento	60-600	6-12	41,8-250,6	Excesso de nutrientes (N,P) salinidade toxicidade
Acabamento	Uréia, sais de amônio, polifosfatos, amidos, resinas, surfactantes, solventes, tensoativos, corantes, fenóis, biocidas, agentes sequestrantes, engomantes e sintéticos	20-500	6-8	12,5	Excesso de nutrientes (N,P) salinidade toxicidade DQO pouco biodegradável

Fonte: Sottoriva, 2006.

É possível observar na Tabela 5 que até a etapa de desengomagem, os compostos presentes nos efluentes são ótima fonte de matéria orgânica biodegradável, composta principalmente por amidos, acarretando como característica principal DBO elevada. No entanto, nas etapas subsequentes, a composição do efluente tende a comprometer a eficiência do processo de tratamento biológico por apresentar compostos oxidantes como, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e hipoclorito de sódio que são bactericidas, além de compostos pouco biodegradáveis e que podem atribuir características tóxicas ao efluente, tais como: ceras, óleos, graxas, corantes, detergentes, resinas, biocidas entre outros.

A caracterização típica dos efluentes pode ser descrita por vazões e cargas de poluição muito variáveis, onde ocorrem diferenças de coloração, pH e temperatura, conjugados com valores elevados de DQO e baixa DBO, alguns sais inorgânicos, compostos orgânicos de natureza muito diversa, e por vezes, metais pesados.

Os corantes reativos azo, pelas suas características de brilho e solidez, e por cobrirem um largo espectro de tonalidades, predominam em quase todas as aplicações no processamento têxtil. Nos processos de tingimento, uma grande fração é perdida no efluente devido à hidrólise do corante nos banhos de esgotamento alcalinos. Pela sua importância no mercado, estabilidade químico-biológica e toxicidade, os corantes reativos do tipo azo representam a classe de corantes de referência na maioria dos estudos subordinados a processos de degradação de efluentes têxteis (HASSEMER, 2006).

É notada uma relação proporcional entre a resistência e estabilidade dos corantes azo, e a complexidade de sua estrutura molecular nos processos de biodegradação aeróbios. Contudo, em condições anaeróbias, é bem conhecida a redução por clivagem da ligação no grupo  $-N=N-$ , a aminas aromáticas, que são geralmente identificadas como compostos químicos que apresentam em sua estrutura molecular um ou mais anéis aromáticos, que suportam um ou mais substituintes amino. Atualmente se restringe a aplicação de corantes implicados na formação destes produtos (ROBINSON et al., 2001; LEDAKOWICZ et al., 2001; PINHEIRO et al., 2004).

Na área do tingimento e na estamparia, são gerados efluentes residuais fortemente coloridos e com contaminação orgânica elevada, devido aos produtos auxiliares que são eliminados em grande percentagem nos banhos de esgotamento, e na lavagem de pastas de estampagem excedentes. Nas operações de pré-tratamento de fibras naturais como o algodão e a lã, e nos processos de acabamento químico têxtil, também estão implícitos a geração de águas residuais com importante contaminação de compostos orgânicos sintéticos.

A carga poluente de efluentes têxteis tem uma DQO média de 1700 mg .L<sup>-1</sup>O<sub>2</sub>. Os agentes de engomagem, tensoativos, auxiliares de tingimento e ácidos orgânicos perfazem cerca de 89 % sobre a DQO total, conforme a Tabela 6.

**Tabela 6** - Carga poluente das águas residuais das indústrias têxteis .

Grupo de Produto Auxiliar	% sobre a DQO Total
Agentes de Engomagem	57
Molhantes de Detergentes	18
Auxiliares de Tingimento	7
Ácidos Orgânicos	7
Preparação da Fiação	5
Redutores	3
Corantes e Branqueadores Óticos	1
Outros	1

Fonte: Silva Filho, 1994.

Em relação aos corantes, é importante salientar que muitos contêm metais pesados em sua composição, como por exemplo, alguns corantes ao enxofre que utilizam o dicromato de potássio como oxidante, gerando cromo hexavalente (solúvel em água e muito tóxico) no despejo; outros utilizam um metal pesado no procedimento. Alguns corantes diretos também possuem metais. Através de estudos junto à CETESB, levando em conta a DQO e a eficiência de diversos tipos de corantes, chegou-se a um grau de potencial poluidor para os mesmos, como se segue: 1º - ao Enxofre, 2º - Naftol, 3º - Reativo, 4º - Vat (Índigo), 5º - Direto (HASSEMER, 2006).

As maiores perdas acontecem quando se usam os corantes ao enxofre, os diretos e os reativos. Fatores técnicos e econômicos têm uma importância fundamental no tipo de corante atualmente utilizado na indústria têxtil moderna e exigido pelos consumidores. Cada vez mais este tipo de produto tem de apresentar elevada estabilidade química, elevada solidez à luz, à lavagem, ao ensaboamento, entre outros. Por estas razões, a resistência cada vez maior dos corantes, dificulta a sua degradação e remoção dos efluentes têxteis.

## 2.4 Métodos de Tratamento de Efluentes

### 2.4.1 Tratamento Físico-Químico do Efluente Têxtil

A precipitação e/ou floculação é conseguida mediante o uso de hidróxido de cálcio e sais metálicos polivalentes como o sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de alumínio. O hidróxido reage com o sal metálico para formar um hidróxido insolúvel, volumoso, sobre o qual se adsorve os compostos responsáveis pela cor. Esses complexos inorgânicos não são totalmente efetivos na remoção da cor de certos tipos de corantes (ácidos e reativos), por isso, podem ser utilizados coagulantes do tipo polieletrólitos, os quais são usados sozinhos ou combinados com sais metálicos.

Para a separação de líquidos e sólidos, os flocos são removidos da fase aquosa por um dos seguintes métodos: sedimentação por gravidade, flotação, centrifugação e filtração. A remoção da cor insuficiente é resultado de uma fraca floculação devido a certos tipos de corantes, como os reativos e ácidos. A remoção da cor é praticamente completa para os corantes de enxofre e dispersos, pois coagulam bem e sedimentam facilmente, devido à boa formação e qualidade dos flocos (HASSEMER et al., 2006).

No processo de adsorção e neutralização de cargas as macromoléculas naturais ou sintéticas (polieletrólitos) apresentam uma forte tendência de agregação nas interfaces. Os sais de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  utilizados como coagulantes, são considerados polieletrólitos, porque formam elementos hidrolisados polinucleares,  $\text{Me}_q(\text{OH})_n^{z+}$ , que são prontamente adsorvidos na interface partícula-água. Quando uma quantidade de sais de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$  é adicionada à água residuária e esta quantidade é suficiente para exceder a solubilidade máxima do hidróxido do metal correspondente, uma série de reações hidrolíticas ocorrem, originando, desde a produção de  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  ou de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , por exemplo, até a formação de precipitados de hidróxidos de metais.

Nas águas residuárias são empregadas dosagens de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$ , suficientes para exceder a solubilidade máxima do hidróxido de metal. Assim, é considerado que a desestabilização dos colóides neste sistema é proporcionada pelos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$ , que são cineticamente intermediários na eventual precipitação do hidróxido de metal. (ODEGAARD, 1979).

Há uma grande variedade de compostos orgânicos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares, que possuem propriedade de apresentar sítios ionizáveis ao

longo da cadeia e de atuar como coagulantes. Os polímeros podem ser catiônicos (possuem sítios ionizáveis positivos); aniônicos (possuem sítios ionizáveis negativos); não iônicos (não possuem sítios ionizáveis) ou anfotéricos (possuem sítios ionizáveis positivos e negativos). Os polímeros catiônicos tendem a atuar na neutralização das cargas negativas dos colóides das águas residuárias e, geralmente, têm peso molecular da ordem de  $10^5$ . Os polímeros não iônicos e aniônicos atuam na formação de pontes partícula-polímero-partícula e requerem peso molecular maior que  $10^6$  para serem efetivos (ODEGAARD, 1979).

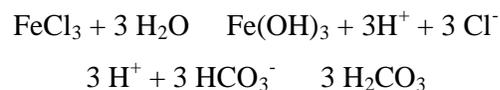
Os produtos químicos adicionados às águas residuárias interagem com as substâncias que estão normalmente presentes no meio, por meio das reações abaixo representadas (METCALF e EDDY, 1991):

- **Sulfato de Alumínio:** Quando o sulfato de alumínio é adicionado à água residuária contendo alcalinidade devido ao bicarbonato de cálcio, a reação resultante pode ser assim descrita:



O conhecimento da solubilidade das diversas espécies hidrolisadas de alumínio, presentes em diferentes valores de pH, é de grande importância, pois os mecanismos da coagulação dependem da concentração de cada espécie na solução.

- **Cloreto Férrico:** As reações para o cloreto férrico no tratamento de águas residuárias são:



O conhecimento da solubilidade das diversas espécies hidrolisadas de ferro, presentes em diferentes valores de pH, é de grande importância, pois os mecanismos da coagulação dependem da concentração de cada espécie na solução.

Na Tabela 7 estão relacionados os processos de precipitação mais comumente utilizados, com suas respectivas vantagens e desvantagens.

**Tabela 7** – Processos usuais de precipitação química.

Composto químico utilizado	Compostos removidos	pH para precipitação	Vantagens	Desvantagens
Hidróxido de cálcio (Cal)	As; Cd; Cr(III); Cu; Fe; Mn; Ni; Pb e Zn Eficiência de Remoção: > 99,0 % para Cr; Cu; Pb e Fe; 98,6 % para o Zn e 97,0 % para o Ni	9,4	- Comumente utilizado - Efetivo - Econômico - O lodo é desidratado facilmente	- Gera um grande volume de lodo - Interferência com agentes complexantes quando da estabilização da lama de hidróxidos - Dosagem excessiva pode reduzir a qualidade de efluentes
Hidróxido de sódio (Soda caustica)	As; Cd; Cr(III); Cu; Fe; Mn; Ni; Pb, Zn e Ag Eficiência de Remoção: > 99,0 % para Cd; Cr, Pb; Ni e Zn; 98 % para o Cu e 76,0 % para o Ag	9 a 11	- Gera um menor volume de lodo - Apresenta uma excelente eficiência de neutralização - O lodo é adequado para a recuperação de metais	- Mais caro que o óxido de cálcio - Necessita de equipamentos de grande porte para a separação dos sólidos, em função do material precipitado ser muito fino
Óxido ou hidróxido de Magnésio	As; Cd; Cr(III); Cu; Fe; Mn; Ni; Pb e Zn	8 a 9	- Efetivo para tratamento de efluentes com baixa concentração de metais ( 50mg/L) - Pequeno volume de lodo - Fácil desidratação do lodo - Mais eficiente quando realizado em bateladas	- Reagente de custo bastante elevado - Deve-se utilizar uma quantidade de três a quatro vezes superior à estequiometria, para elevar o pH para valores entre 8 e 9
Sulfetos solúveis (Sulfeto de sódio)	As; Cd; Cr(III); Fe; Mn; Ni; Pb e Zn Eficiência de remoção: 82 % para o Pb; 88 % para o Cr; 93 % para o Zn; 95 % para o Cd; 98 % para o Cu e Ni	9	- A solubilidade dos sulfetos metálicos é menor que a dos hidróxidos - Os cromados não requerem a etapa de redução - Não é afetado pela maioria dos agentes quelantes - Lodo adequado para recuperação dos metais	- Pode ocorrer a geração de gás sulfídrico em condições ácidas - O efluente tratado pode apresentar excesso de sulfeto após o tratamento - A formação rápida de precipitação pode dificultar a precipitação

Processos físico-químicos sozinhos não alcançam resultados satisfatórios, mesmo com a adição de coagulantes que podem aumentar a remoção da cor consideravelmente, além disso, esta alternativa envolve um grande consumo de reagentes e uma substancial produção de lodo. A maioria das indústrias têxteis é equipada com tratamento que combina processos biológico e físico-químico.

Neste trabalho o tratamento físico-químico foi realizado através da técnica tradicional de floculação e precipitação, utilizando-se como agentes precipitantes e/ou floculantes o  $Al_2(SO_4)_3$  a 10 % m/m, Polieletrólito não iônico a 1 %m/m e  $FeCl_3$ . Com a finalidade de conhecer a melhor eficiência entre estes agentes para o tratamento, utilizaram-se duas variáveis distintas: concentrações diferentes de agente precipitante e diversos valores de pH.

Pesquisas mais recentes têm se concentrado em buscar alternativas mais eficientes para remover cor e compostos recalcitrantes. A Tabela 8 mostra diferentes formas de tratamento, apontando suas principais vantagens e desvantagens.

**Tabela 8** – Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso.

Tratamentos físicos e químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente Fenton	Descoramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume	Tempo de meia-vida curto (20 min)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produtos
NaOCl	Inicia e acelera rompimento de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
Destruição eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de energia
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Alto custo
Cavados de madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Sílica gel	Efetiva para remoção de corantes alcalinos	Reações paralelas inviabilizam aplicação comercial
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regenerável: não há perda de adsorvente	Não efetiva para todos os corantes
Radiação	Oxidação efetiva em escala de laboratório	São necessárias altas concentrações de $O_2$ dissolvido
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Grande produção de lodo

Fonte: Robinson et al., 2001.

Os processos fotoquímicos, destacados na Tabela 8, fazem parte dos Processos Oxidativos Avançados, que serão objeto de estudo deste trabalho e serão detalhados no Capítulo 2.4.4. A seguir será apresentado um resumo das tecnologias emergentes listadas na Tabela 8 e descritas por Robinson, 2001.

## **2.4.2 Métodos químicos**

Os processos oxidativos são os mais usados para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Outros métodos de tratamento químico são descritos a seguir.

### **2.4.2.1 $H_2O_2$ – sais de ferro II (Reagente Fenton)**

O reagente Fenton é uma alternativa de tratamento químico para efluentes resistentes ao tratamento biológico ou que sejam tóxicos à biomassa. A separação química é efetiva na remoção de corantes solúveis e também insolúveis do efluente. A maior desvantagem deste método é a geração de lodo pela floculação do reagente e das moléculas do corante. O lodo, que contém as impurezas concentradas, ainda requer disposição final. Pode ser incinerado, pois apresenta poder calorífico, mas são necessários controles para evitar poluição ambiental. A performance da remoção de cor depende da formação do floco e de sua capacidade de sedimentação, entretanto corantes catiônicos não coagulam. Corantes ácidos, diretos, *vat*, mordentes e reativos normalmente coagulam, mas o floco resultante é de baixa qualidade e não sedimenta bem, dando resultados insatisfatórios.

### **2.4.2.2 Ozonização**

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, e é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade ( $E^\circ = 2,07$  V), comparado com o cloro ( $E^\circ = 1,36$  V) e o  $H_2O_2$  ( $E^\circ = 1,78$  V). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A dosagem aplicada ao efluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao

ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo.

Uma desvantagem da ozonização é seu tempo de meia vida curto, tipicamente de 20 minutos. Este tempo pode ser reduzido ainda mais se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pelo pH e temperatura. Em condições alcalinas, a decomposição do ozônio é acelerada, e um monitoramento do pH do efluente é necessário. Resultados melhores podem ser alcançados usando radiação ou com técnica de filtração por membranas. Um dos maiores problemas dessa técnica é o custo, já que a ozonização contínua é necessária.

#### **2.4.2.3 Sistema UV – Peróxido**

Este método degrada as moléculas de corantes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  pelo tratamento com UV na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde a degradação é causada pela produção de altas concentrações de radicais hidroxila. A radiação ultravioleta pode ser utilizada para ativar os reagentes, tais como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e a taxa de remoção é influenciada pela intensidade de radiação, pelo pH, pela estrutura do corante e pela composição da tintura.

Dependendo do material inicial e da extensão do tratamento, subprodutos adicionais, tais como, haletos, metais, ácidos inorgânicos, ácidos e aldeídos orgânicos podem ser produzidos. As principais vantagens do tratamento fotoquímico são a não geração de lodos e redução dos maus odores.

#### **2.4.2.4 Hipoclorito de sódio**

Neste método o cloro ataca os grupos amina da molécula de corante. Isto inicia e acelera a quebra de ligações azo. Um aumento da remoção de cor é observado com o aumento da concentração de cloro. O uso de cloro para a remoção de cor está se tornando menos freqüente devido aos efeitos negativos aos corpos receptores e a formação de aminas aromáticas, que são cancerígenas.

#### **2.4.2.5 Destruição eletroquímica**

Técnica relativamente nova, desenvolvida nos anos 90. Tem algumas vantagens como método de remoção de corantes. Há pequeno ou nenhum consumo de produtos químicos e nenhuma produção de lodo. Os metabólitos gerados normalmente não são perigosos e o efluente tratado pode ser lançado ao ambiente. Apresenta-se altamente eficiente e economicamente viável para remoção de cor e degradação de poluentes recalcitrantes. Vazões altas causam uma perda da eficiência de remoção e o custo da eletricidade se compara com o preço de reagentes químicos.

#### **2.4.3 Tratamentos físicos**

Os métodos físicos têm grande aplicabilidade no tratamento de efluentes, principalmente com a utilização de carvão ativado como adsorvente e tratamento com membranas. Estudos relacionados a tratamentos físicos estão descritos a seguir.

##### **2.4.3.1 Adsorção**

As técnicas de adsorção tornaram-se mais populares recentemente devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para remoção por métodos convencionais. A adsorção produz um produto de alta qualidade, e é um processo economicamente viável. A remoção de cor é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de cont ato.

##### **2.4.3.2 Carvão ativado**

É o método mais comum de remoção de cor por adsorção e é muito efetivo na remoção de corantes catiônicos mordentes e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos, *vat* e reativos. A eficiência de remoção depende do tipo de carvão utilizado e das características da água residuária. As taxas de remoção podem ser melhoradas pelo uso

de altas doses, apesar de a regeneração e a reutilização resultam em uma perda de performance. O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10-15 % do adsorvente.

#### **2.4.3.2 Cavacos de madeira**

Apresentam uma boa capacidade de adsorção para corantes ácidos devido à dureza, mas são menos eficientes que o carvão ativado. Longos tempos de contato são necessários. A madeira adsorvente é queimada para geração de energia.

#### **2.4.3.3 Mistura de carvão e cinzas**

Uma alta concentração de cinzas aumenta a taxa de adsorção, pois aumenta a área superficial disponível para adsorção.

#### **2.4.3.4 Sílica gel**

É efetiva na remoção de corantes básicos, mas reações paralelas inviabilizam sua utilização comercial.

#### **2.4.3.5 Membranas**

Este método clarifica, concentra e separa continuamente o corante do efluente. Tem características que o tornam especialmente interessante: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. O resíduo concentrado pode apresentar problemas de disposição. Isto, mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens. É um método apropriado para reciclagem de água dentro da unidade industrial se o efluente contém baixas concentrações de

corantes, mas não consegue reduzir o teor de sólidos dissolvidos, o que torna o reuso da água difícil.

#### **2.4.3.6 Troca iônica**

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente devido à impossibilidade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. A água residuária é passada através da resina trocadora de íons até que os *sites* de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. As vantagens deste método incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. A maior desvantagem é o custo. Solventes orgânicos são caros, e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersos.

#### **2.4.3.7 Radiação UV**

Quantidades suficientes de oxigênio dissolvido são necessárias para que substâncias orgânicas sejam degradadas eficientemente por radiação. O oxigênio dissolvido é consumido muito rapidamente, portanto um fornecimento constante e adequado é necessário. Isto tem efeito no custo. Efluentes contendo corantes podem ser tratados num reator borbulhador de tubo duplo. A eficiência do tratamento só foi comprovada em escala laboratorial.

#### **2.4.3.8 Coagulação eletrocinética**

Envolve a adição de sulfato ferroso e cloreto férrico, que permitem uma excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Não é um método abrangente, pois não remove eficientemente corantes ácidos. O custo dos reagentes é elevado. A concentração ótima de reagentes depende da carga estática do corante em solução e o lodo formado com a coagulação é de difícil remoção. Ocorre a produção de grandes quantidades de lodo e isto acarreta altos custos de disposição.

## 2.4.4 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são definidos como processos com grande potencial de produzir radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Estes radicais têm um potencial de oxidação bastante elevado ( $E^0 = 2,3\text{V}$ ) são espécies altamente oxidantes, fáceis de produzir, altamente reativos sendo capazes de mineralizar grande parte das matérias orgânicas a dióxido de carbono e água. Essa é sua grande vantagem, serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como sucede, por exemplo, em processos de adsorção, filtração, etc. É um reagente pouco seletivo, tem caráter eletrofílico, fácil de produzir e detém controle da cinética de reação (OPPENLÄNDER, 2003). Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  combinados ou não com radiação UV, com sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  ou fotólise de água com radiação UV (FERREIRA e DANIEL, 2004).

Os vários POAs encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou reagente de Fenton (mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com sal de  $\text{Fe}^{2+}$ ) como geradores de radicais hidroxil. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco etc.) (TOBALDI et al., 2008). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxil e a consequente oxidação do efluente. A Tabela 9 apresenta diversos tratamentos de oxidação avançada.

**Tabela 9** – Diferentes Tipos de Processos de Oxidação Avançada.

Homogêneos		Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Cat./UV	Electro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{OH}^-$	Cat./ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)		
VUV			

Se o nível de toxicidade de um efluente é bastante alto, impossibilitando o tratamento pelos métodos biológicos convencionais, a oxidação química pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade a montante de um processo biológico convencional. Pode

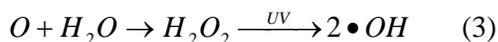
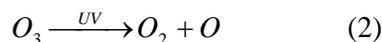
também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico.

A maioria dos POAs são processos à temperatura ambiente que utiliza m energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução, que então mineralizam os compostos orgânicos, através da geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxila, •OH. Segundo Kiwi, Lopez; Nadtochenko (2000), a eficiência dos POAs é fortemente influenciada pela presença de altas concentrações de espécies seqüestradoras de radicais hidroxila, como carbonato, bicarbonato e íon cloreto que reduzem a eficiência destes processos.

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar, assim, as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é irradiado na solução com ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a ultravioleta (mais especialmente a próxima a 200 nm do que a 300 nm) e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O–O o que resulta na formação de dois radicais •OH conforme mostrado na Equação 1.



De maneira alternativa, mas menos comum, o ozônio é produzido e decomposto por via fotoquímica mediante UV; o átomo de oxigênio resultante reage com água para produzir •OH de forma eficiente via produção intermediária de peróxido de hidrogênio, que é fotolisado (Equações 2 e 3):



Uma fração dos átomos de oxigênio produzidos pela fotólise do ozônio está excitada eletronicamente e reage com a água para produzir radicais hidroxila.

#### **2.4.4.1 Utilização de Ozônio (O<sub>3</sub>)**

O ozônio é um gás que se forma quando o oxigênio é exposto a uma alta intensidade de luz ultravioleta (como sucede nas camadas superiores da atmosfera) ou a um campo de alta energia (chamado descarga corona) capaz de dissociar os dois átomos que o compõem e dar lugar a uma nova molécula triatômica de oxigênio. O ozônio é um potente oxidante, desinfetante e desodorizante. Possui um cheiro muito característico. Este cheiro é particularmente evidente em tormentas elétricas ou descargas elétricas pontuais.

A alta instabilidade da molécula de ozônio faz com que seja necessário gerá-lo in situ. Sua alta reatividade é somente excedida pelo flúor. Porém, dentro dos compostos de uso comum, o ozônio ocupa o primeiro lugar no que se refere ao potencial de oxidação, o que faz deste gás um dos oxidantes mais potentes conhecidos.

As propriedades de maior interesse do ozônio são sua solubilidade em água e sua estabilidade em meio líquido e gasoso, já que são as que permitem levar em frente sua aplicação como desinfetante.

##### **2.4.4.1.1 Solubilidade do Ozônio**

Quando se fala em solubilidade do ozônio em água é muito importante distinguir entre a solubilidade de saturação e a que operativamente pode se atingir em um sistema de tratamento de água. O importante será alcançar uma concentração suficiente para o tratamento procurado. Este valor geralmente estará muito por debaixo da saturação.

A concentração final de ozônio na água é função da concentração em fase gás, de sua pressão, temperatura e da tecnologia de intercâmbio gás/líquido. A primeira depende da tecnologia empregada na geração e o gás portador (ar ou oxigênio).

##### **2.4.4.1.2 Estabilidade do Ozônio Dissolvido**

Uma vez incorporado no meio do líquido, o ozônio deve permanecer durante certo tempo para conseguir seu efeito oxidante. A vida média do ozônio dissolvido é geralmente superior a esse requerimento. A decomposição do ozônio em água (considerando ausência de contaminantes) se produz por recombinação com si mesmo para se transformar novamente em

oxigênio. Tal decomposição será função de: temperatura, incidência de raios UV, pH do meio. Em água neutra e a temperaturas ao redor de 18 °C terá uma vida média de 20 minutos. Isso permite, no caso de desinfecção de circuitos de distribuição em hemodiálise, sanear esse sistema ao final do dia e no início do dia seguinte, se encontrar estéril e livre de ozônio. Com um curto enxágüe fica apto para sua operação, e ainda em caso de deficiências nos procedimentos de enxágüe o ozônio é auto-degradável em pouco tempo deixando como resíduo somente O<sub>2</sub>.

Ozônio é uma importante tecnologia aplicada, tanto ao tratamento de águas de abastecimento como residuárias. Devido ao seu elevado potencial de oxidação, é aplicada como um oxidante capaz de reduzir e/ou remover inúmeros fatores de poluição ambiental, tais como cor, concentração de fenóis, toxicidade, etc. A ozonização catalítica constitui umas das mais recentes e promissoras tecnologias aplicadas ao processo de descontaminação ambiental (ASSALIN e DURAN, 2007).

A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,08 \text{ V}$ ), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $E^\circ = 1,78 \text{ V}$ ). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como o KMnO<sub>4</sub> ( $E^\circ = 1,7 \text{ V}$ ) e Cl<sub>2</sub> ( $E^\circ = 1,4 \text{ V}$ ), costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente), que podem ser, inclusive, mais tóxicos que os compostos poluentes originais.

A dosagem aplicada ao efluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao ambiente. A maior vantagem é que o O<sub>3</sub> pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo.

No processo de ozonização, a oxidação de compostos orgânicos dissolvidos em água pode ser considerada um POA. Os radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição do ozônio na presença do íon hidroxila e/ou iniciado pela presença de traços de outras substâncias, como cátions de metais de transição. Basicamente, há dois caminhos preferenciais do processo de ozonização: o caminho direto, através da reação com o ozônio molecular e o caminho radicalar através da reação entre o radical hidroxila gerado pela decomposição do ozônio (RUFINO e FARIA, 2007)

A escolha dos caminhos dependerá da natureza química do composto, do pH do meio e da concentração do ozônio dissolvido na água. Assim, o ozônio molecular pode reagir diretamente com os poluentes dissolvidos através de um ataque eletrofílico na parte da

molécula com maior densidade eletrônica. Este mecanismo é bastante efetivo para compostos fenólicos. A reação direta com a molécula de ozônio normalmente ocorre via ataque aos centros nucleofílicos ou às duplas ligações. Nestes casos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são normalmente obtidos a partir da quebra das duplas ligações. Normalmente, em condições ácidas ( $\text{pH} < 4$ ) o caminho direto é o principal mecanismo enquanto que, em valores elevados de  $\text{pH}$  ( $> 10$ ), o caminho radicalar é o mecanismo principal. Em  $\text{pH} \approx 7$  ambos os caminhos, direto e indireto, podem ser importantes. No entanto, dependendo do tipo do contaminante presente mesmo em  $\text{pH} = 2$ , a oxidação via processo radicalar pode ocorrer, ou seja, ambos os caminhos devem sempre ser considerados no desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes.

Devido à sua instabilidade, aproximadamente 3 s na fase gasosa, torna-se necessária sua geração *in situ* (MAHMOUD e FREIRE, 2007; KUNZ, 1999). Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais utilizado é o método de descarga por efeito corona. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, submetidos a uma elevada diferença de potencial de aproximadamente 10 kV. Isso causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de espécies radicalares de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema.

Vários estudos demonstraram a eficiência de ozonização na remoção da cor de efluentes da indústria têxtil (PETALA et al., 2008; KUNZ et al., 2002; ZHANG et al., 2004). Shang et al. (2006), investigaram a descoloração de dois corantes usados nas indústrias têxteis mediante a aplicação de concentrações de ozônio, e observaram uma porcentagem de descoloração da ordem de 93 % e 37 % de remoção de DQO do efluente para tempo de ozonização de 30 minutos. Estudos da oxidação de vários tipos de corantes comprovaram uma elevada eficiência para a remoção da cor e do carbono orgânico total, COT, com o processo de ozonização (PERALTA-ZAMORA et al., 2002; KUNZ et al., 2002).

A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional e/ou o uso de radiação UV (AGUIAR et al., 2006), ambas as técnicas aumentam a geração de  $\bullet\text{OH}$  (RATHI et al., 2003; KURBUS et al., 2003).

#### **2.4.4.1.3 Vantagens e Desvantagens da desinfecção por ozônio**

##### **- Vantagens:**

- além da desinfecção, elimina contaminantes orgânicos, metais oxidáveis, reduz a dureza – ozônio não adiciona nada à água, exceto oxigênio.
- instalação e operação descomplicadas.
- o ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos;
- oferece eficiência satisfatória, apresentando um efluente com pouca cor, baixa DQO, e adequado para ser lançado ao meio ambiente ou retornar ao processo.
- O pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando-os em espécies degradáveis.
- Dosagens razoáveis de ozônio permitem uma boa eficiência na remoção da cor para corantes ácidos, mordentes, catiônicos, diretos, reativos e enxofre.
- tem uma velocidade de desinfecção milhares de vezes superior ao cloro
- evita os manuseios de risco de outros produtos químicos
- auto-degradável em curtos períodos, deixando como resíduo oxigênio.

##### **- Desvantagens:**

As principais são: baixa solubilidade e estabilidade em água. Por causa de ambas as desvantagens, aliado ao alto custo de produção do ozônio e a oxidação parcial de compostos orgânicos presentes na água, a aplicação da ozonização pode não ser viável do ponto de vista econômico (PEIXOTO, 2008).

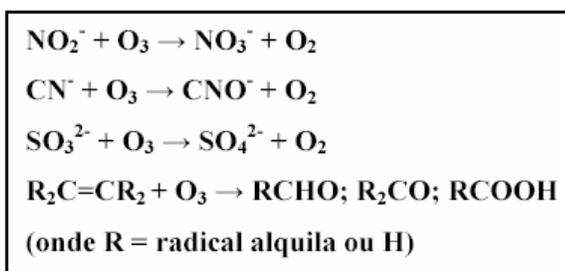
#### **2.4.4.1.4 Mecanismos de reação**

As limitações cinéticas, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio, sendo que a interação entre  $O_3$  e  $OH^-$  desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante

complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes (PEIXOTO, 2008). A oxidação de poluentes ou efluentes pode ocorrer de maneira direta ou indireta.

### *Oxidação direta*

Através deste processo a molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, via adição eletrofílica (Figura 5).

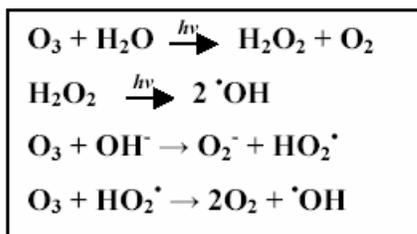


**Figura 5** – Alguns exemplos de oxidação direta com ozônio .

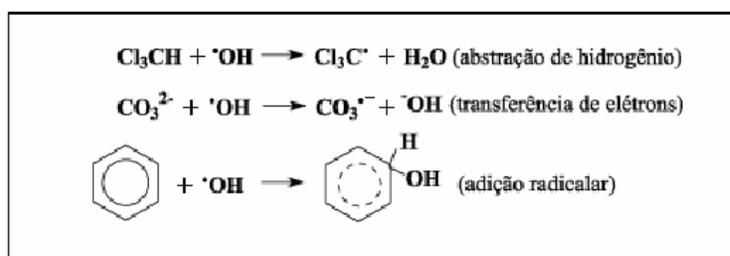
O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono - carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio (KUNZ, 2002).

### *Oxidação indireta*

Indiretamente, o ozônio pode reagir através de reação radicalar (principalmente  $\bullet\text{OH}$ ) que é gerado pela decomposição do ozônio, conforme mostrado na Figura 6. O radical hidroxila é um poderoso e não seletivo oxidante ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ ) que pode reagir através de três mecanismos distintos: *i*) abstração de hidrogênio *ii*) transferência de elétrons ou *iii*) adição radicalar (Figura 7). Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com ozônio ou outros compostos.



**Figura 6** - Reações de decomposição de ozônio formando espécies radicalares.



**Figura 7** – Reações iniciada por radical hidroxila.

Para o tratamento de efluente têxtil o ozônio se mostra muito atrativo. Geralmente, os cromóforos encontrados neste efluente são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser rompidas por ozônio (direta ou indiretamente) formando moléculas menores descolorindo assim o efluente.

#### 2.4.4.3 Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Na forma isolada ou combinada, peróxido de hidrogênio é um dos reagentes mais empregados para as mais diversas finalidades. Pode ser utilizado no branqueamento de fibras da indústria têxtil, de celulose e papel; além de ser aplicado nas indústrias de alimentos, petroquímica e de detergentes. Nos últimos 25 anos, a aplicação ambiental tem crescido enormemente graças a sua utilização no tratamento de águas residuárias e correntes gasosas contaminadas de indústrias (DANTAS et al., 2005).

O peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução clara, incolor, e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações altas, tem um odor ligeiramente pungente ou ácido. Tem uma massa molar de 34,02 g.mol<sup>-1</sup>; e não é inflamável em qualquer concentração (US PEROXIDE, 2001-2003). Tem sido utilizado para reduzir

cargas de DBO/DQO em efluentes de esgoto industriais há muitos anos ( POLEZI e GUIMARÃES, 2003). Principalmente em situações específicas que justificam seu uso, as quais podem ser:

- Pré-digestão de esgotos que contém compostos tóxicos, inibidores ou recalcitrante ao tratamento biológico, como por exemplo, pesticidas, corantes, resinas.
- Em pré-tratamentos de esgotos, antes de despejo na rede pública, quando tratamentos biológicos não podem ser utilizados.
- Suplemento de oxigênio dissolvido (OD) quando ocorre sobrecarga temporária ou falha de equipamentos no sistema de tratamento.

A reação genérica para a redução de DBO/DQO pode ser expressa conforme a Equação (4):

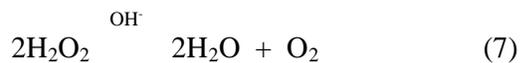


Segundo Dantas et al. (2005) o peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou então se decompor formando dois radicais hidroxil  $\bullet\text{OH}$  (Equações (5) e (6)).



$\text{S}^*$  é o composto orgânico oxidado.

A estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  varia em função do pH e da temperatura. Em maiores temperaturas há o favorecimento da sua decomposição; em pH básico, também há a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação (7)).



#### 2.4.4.3.1 Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

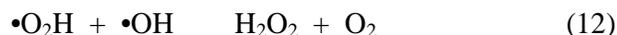
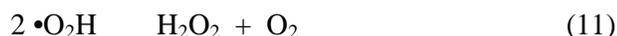
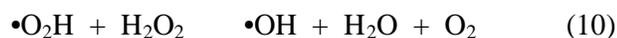
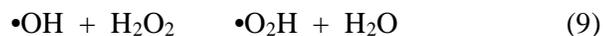
Nesse processo, a radiação emitida por lâmpadas ultravioleta com comprimentos de ondas abaixo de 290 nm é capaz de fotolizar moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O mecanismo aceito para a fotólise do peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula por fótons produzindo dois radicais hidroxila (•OH) (GIMÉNEZ et al., 2002), como mostrado na Equação (8):



A fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão. Geralmente utilizam-se lâmpadas com emissão máxima em 254 nm, mas como a absorção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem num intervalo de 210-240 nm.

O excesso de peróxido e com altas concentrações de •OH, não significa um elevado rendimento na reação, pois com o seu excesso ocorrem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação (POLEZI e GUIMARÃES, 2003). Os •OH são suscetíveis a recombinarem-se ou a reagir de acordo com as seguintes equações:



As reações 9 e 12 consomem •OH e diminuem a probabilidade de oxidação. Deve-se determinar a quantidade ótima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para evitar um excesso que poderia retardar a degradação (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).

A aplicação do peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluentes, é uma tecnologia livre de formação de lodos ou outros resíduos, permitindo a redução de Carbono Orgânico Total e Demanda Química de Oxigênio em níveis e em tempos de reação adequados (HASSEMER et al., 2006). Os produtos da oxidação são geralmente compostos oxigenados de baixo peso molecular que são facilmente biodegradados ou, em alguns casos, os compostos

orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono e água. Por utilizar uma metodologia simples, tem sido considerado como um dos POAs com maior eficiência para o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil (GUISE, 2003; MALIK e SANYAL, 2004).

O tempo necessário para o processo de fotodegradação depende da intensidade de radiação utilizada, diminuindo quando a intensidade aumenta, e da estrutura molecular do substrato orgânico.

A velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxila e, por conseguinte, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração da fotólise do  $H_2O_2$ . Assim, a concentração do oxidante e o pH, são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação (HASSEMER et al., 2006).

Sendo as águas residuais geralmente caracterizadas por teores elevados de sais inorgânicos interferentes (ex: ânion carbonato), pH alcalino, e elevadas cargas orgânicas, é importante encontrar a quantidade necessária de agente oxidante, não só por motivação econômica, mas também, pela evidência do efeito inibidor que um grande excesso de peróxido poderá implicar. Além do investimento inicial inerente aos reatores fotoquímicos e fontes de radiação, os custos desta tecnologia englobam o consumo de agente oxidante e energia elétrica, sendo condicionados pela intensidade de radiação UV e tempo de tratamento, necessários para a remoção dos poluentes.

#### **2.4.4.3 Tecnologia de Ultra Violeta (UV)**

Marechal et al. (1997), afirmam que o papel da irradiação UV é de suma importância, visto que catalisa a oxidação química de compostos orgânicos de duas maneiras:

- As substâncias tóxicas absorvem a energia da irradiação UV, que então muda a estrutura química do poluente e aumenta a sua reatividade com oxidantes.
- Ocorre a formação de radicais hidroxila que tem alto potencial de oxidação.

Desinfecção de efluentes municipais, usando a irradiação ultravioleta, está rapidamente se tornando comum em Estações de Tratamento de Efluentes. Confrontados com exigências cada vez mais estreitas sobre o despejo de cloro no meio ambiente, os municípios estão optando por UV para evitar o alto custo da instalação de plantas de descoloração e eliminar totalmente o uso de cloro. Sistemas UV têm um excelente custo/benefício e podem ser aplicados em efluentes primários, secundários e terciários, além de água de enchentes.

#### 2.4.4.4 Reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e i ons  $\text{Fe}^{2+}$ . Utilizando este reagente muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos.

A reação Fenton, definida hoje como a geração catalítica de radicais hidroxil a a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em meio ácido, tem demonstrado ser bastante eficiente na oxidação de compostos orgânicos tóxicos e não biodegradáveis.

Apesar do peróxido de hidrogênio ser conhecido como um forte agente oxidante, sendo catalisado pelo sulfato ferroso, fornece o radical livre  $\bullet\text{OH}$  (hidroxila) que, por sua vez, tem um poder de oxidação 60 % maior que o peróxido, com capacidade de degradar a carga orgânica de um efluente com maior eficiência.

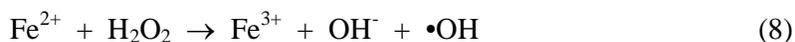
O reagente Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não respondem aos tratamentos biológicos. Pode ser aplicado a uma grande variedade de águas residuais ou mesmo na remediação de solos contaminados, sendo vários os seus efeitos.

Apesar de não existir ainda um consenso geral, em parte condicionado pela complexidade do mecanismo, parece ser geralmente aceito que um passo limitante é a formação dos radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio pelo ferro (II) em meio ácido (Equação 1):



Com o excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocorrem preferencialmente as reações (1) e (3); Com o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido ocorrem preferencialmente as reações (1), (4) e (5) e as reações (6) e (7) são desprezáveis. Para concentrações semelhantes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorrem apenas as reações (1), (3), (4) e (5).

Em 1949 Mertz e Waters demonstraram que a oxidação da matéria orgânica com reagente de Fenton pode ocorrer através de uma mecanismo de reação em cadeia na qual a etapa limitante é a formação de radicais hidroxila.



Quanto à cinética da reação, os estudos realizados anteriormente estão condicionados quer pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente, quer pelas condições em que se realiza a oxidação. No entanto, é consensual que a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido e de ferro influenciam a velocidade de reação. Vários estudos indicam que a reação global com reagente de Fenton é de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico no efluente (GUEDES, 1998).

Estas reações mostram que o ferro atua como catalisador, por ém, como a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  é geralmente muito mais lenta que a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , o ferro existe em solução principalmente no forma de  $\text{Fe}^{3+}$  (CARDEÑA, 2009).

São estes radicais hidroxila, com elevado potencial de oxidação, os responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos presentes nas águas residuais. Sendo o  $\text{Fe}^{2+}$  o catalisador da reação, é importante que este exista em quantidade suficiente no meio reacional ou, por outro lado, que vá sendo regenerado a uma velocidade suficiente (o que pode ocorrer por uma série de reações).

Um fator preponderante é a concentração de íons ferro durante todo o processo catalítico. Na ausência desses íons não há qualquer evidência de formação de radicais hidroxila quando se adiciona, por exemplo, apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$  a uma água residual fenólica. Existe,

no entanto, um teor ótimo desse catalisador, que é característico do reagente Fenton. É também aconselhável um teor mínimo de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio reacional, o que permite que o tempo de reação não seja demasiado longo.

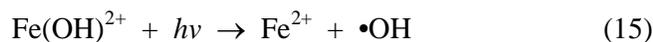
#### 2.4.4.4.1 Reagente de Fenton combinado ou não com UV

Reações de oxidação baseadas na ação do reagente Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  combinado ou não com UV) possuem grande aplicação em tratamento de efluentes devido ao seu alto poder de oxidação de compostos orgânicos. Este reagente é uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  que produzem  $\bullet\text{OH}$  de acordo com a Equação 14:



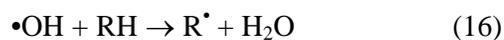
reação que produz o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) o qual possui a capacidade de oxidar uma ampla faixa de compostos orgânicos devido ao seu alto potencial de oxidação ( $E^\circ=2,8 \text{ V}$ ), conforme realça Cisneros et al. (2002).

A produção do radical hidroxila pode ser potencializada pela associação de radiação ultra-violeta conforme a reação da Equação 15. A irradiação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução aquosa por meio de uma fonte de radiação UV/Visível implica na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , formando o radical hidroxila.



O  $\text{Fe}^{2+}$  gerado pela irradiação, quando na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reage com este dando seqüência à reação de Fenton (Equação 13). A reação é fotocatalítica e é estabelecido um ciclo em que  $\text{Fe}^{2+}$  é continuamente regenerado.

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados iniciam a oxidação dos poluentes orgânicos (RH), mineralizando-os (Equações 16 e 17).



O radical orgânico ( $R^\bullet$ ) gerado na reação dada pela Equação 17 reage imediatamente com o oxigênio dissolvido para gerar radicais peroxila ( $RO_2^\bullet$ ), que subsequentemente iniciam a cadeia de reações controladas pelos radicais, levando assim a uma outra reação de oxidação (CARDEÑA, 2009).

Esta combinação da reação de Fenton com UV é conhecida como reação de foto-Fenton. Neste processo, a concentração de  $H_2O_2$  é fator crucial sob dois aspectos. Primeiramente, visto que após o consumo de  $H_2O_2$  a reação não prossegue ou se torna lenta e, desta forma, é necessária a sua reposição (OLIVEIRA et al., 2001).

Outro aspecto de relevante importância é que o peróxido de hidrogênio residual existente nas amostras coletadas intermediárias ao término da reação pode influenciar análises baseadas em reações de oxidação, como a análise de DQO.

Para análise de DQO pode ser usado dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) que é um poderoso oxidante. Assim, se houver Peróxido de Hidrogênio em excesso ele reagirá com o dicromato de potássio e, nesse caso, devido a presença de outro oxidante o peróxido passa a atuar como redutor, alterando o valor da DQO que se quer determinar para um valor maior, falseando portanto o resultado da análise.

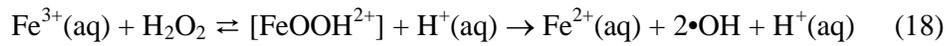
Portanto, a determinação deste residual e sua consequente neutralização é crucial na obtenção de valores isentos de erros de medida (GUIMARÃES et al., 2007).

O processo de oxidação Fenton tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de efluente têxtil (ALEBOYEH et al., 2008; ARSLAN-ALATON et al. 2008; BARAN et al., 2008), O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, as relações  $[Fe^{+2}]$ ,  $[Fe^{+3}]$ ,  $[H_2O_2]$  e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxila.

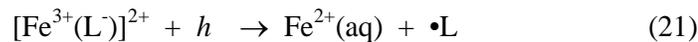
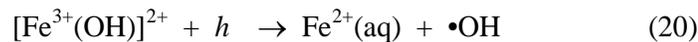
#### **2.4.5.4.2 Processo Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )**

Ao conhecido Reagente de Fenton (equação 12), constituído pela mistura de peróxido de hidrogênio e de um sal ferroso, é atribuído o poder resultante da decomposição catalítica do peróxido, em meio ácido ( $pH \cong 3$ ).

Segundo o mecanismo adotado o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera  $Fe^{2+}$  por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso (equações 18 e 19):



Há um aumento do poder oxidante, quando se submete o Reagente de Fenton a condições de irradiação UV-Vis – reação de Foto-Fenton (Equações 20 e 21). Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a íon ferroso, da fotólise de quelatos de  $\text{Fe}^{3+}$  com ligantes orgânicos intermediários ( $\text{L}^-$ ), e da fotólise do peróxido de hidrogênio:



As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação. Os produtos químicos necessários ao sistema oxidativo são inócuos, a abundância do ferro e seu baixo custo, são aspectos atrativos.

Para estabelecer o processo Foto-Fenton com eficiência, é fundamental controlar as características do efluente (pH, estrutura e concentração dos poluentes orgânicos, constituintes inorgânicos e temperatura), e definir as concentrações do reagente Fenton. Recentemente, o estudo do processo tem avançado com dados interessantes relativamente à influência da presença de ligantes orgânicos tais como oxalatos, no sistema  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Geralmente, as misturas de  $\text{Fe}^{3+}$  e de peróxido de hidrogênio apresentam absorção até próximo de 400-550 nm. Assim, o processo Foto-Fenton/UV-Vis tem lançado expectativas no benefício da aplicação com recurso à fonte de radiação solar (GUISE, 2003).

Como limitação do processo pode-se destacar que é necessário um controle muito rigoroso do pH, pois o processo requer que o mesmo esteja entre 2 e 4 (ideal  $\cong$  3). Para um  $\text{pH} > 4$ , pode acontecer a floculação e precipitação do ferro, sendo um fator de finalização do processo. Este requisito poderá dificultar a aplicação industrial têxtil, com efluentes de matrizes complexas e por vezes com níveis de alcalinidade elevados (APLIN et al., 2001).

Outra desvantagem do processo Foto-Fenton ( $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), reside no fato de não apresentar ação prolongada, cessando logo que todo o peróxido se tenha decomposto. Este fato poderá conduzir à formação de intermediários que poderão persistir no meio.

### 2.4.5.5 Influência do pH

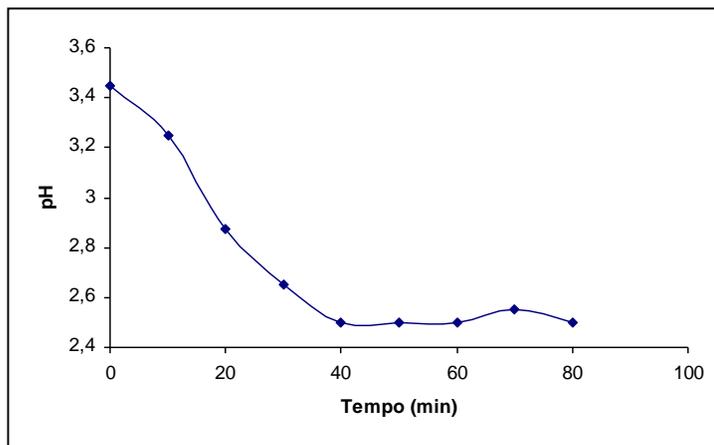
Vários estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação. O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado, e este não depende do tipo de efluente a tratar. A velocidade de degradação tende a ser maior para pH em torno de 3, e tende a diminuir com o aumento do pH (PARSONS, 2005).

O abaixamento da eficiência da reação para pH superiores a 5 deve-se à transição dos ions  $\text{Fe}^{2+}$  hidratados para espécies coloidais férricas -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Estas espécies decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção de radicais hidroxila. Para pH abaixo de 2,5 a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de  $\text{H}^+$  podem facilitar o sequestro de radicais hidroxila conforme mostrado na Equação 22.



Um exemplo de evolução do pH ao longo da reação, no caso deste não ser controlado, pode ser observada na Figura 8.

Tal evolução é explicada pela decomposição do substrato orgânico em ácidos orgânicos. Frequentemente o valor de pH é controlado para garantir que a reação ocorra nas condições ótimas.



**Figura 8** – Evolução típica do pH ao longo da reação em reator fechado.

#### **2.4.5.6 Influência da Temperatura**

Apesar de se tratar de uma reação exotérmica, verifica-se que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura. No entanto não é conveniente tratar o efluente a temperaturas superiores a 40-50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido em oxigênio e água. Os estudos consultados referenciam temperaturas de operação entre 20 e 30 °C. Alguns desses estudos apontam temperaturas próximas de 30 °C para máxima remoção de DQO. Deve atender-se a uma moderação da temperatura, não só por razões econômicas, mas também por motivos de segurança.

#### **2.4.5.7 Influência da concentração de Ferro**

Na ausência de Ferro não se verifica formação de radicais hidroxilo. Aumentando a dose de ferro e fixando todos os outros parâmetros, obtêm-se maiores remoções de DQO. Porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de Ferro não causa uma maior remoção. Este fato leva a crer que existe uma quantidade ótima de catalisador a utilizar. Vários estudos indicam que uma razão mássica de Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5 provoca uma remoção de DQO e de cor que não são melhoradas pela adição de uma maior quantidade de Ferro (BIGDA, 1995). No final do tratamento com Fenton é necessário neutralizar a mistura reacional, que apresenta um pH ácido. Devido à existência de ferro na solução, a elevação do pH provoca a formação de hidróxidos de ferro, que precipitam. Segundo Kang e Hwang (2000) esta etapa contribui para a remoção de uma percentagem significativa de COT.

#### **2.4.5.8 Influência da Concentração de Cloretos**

Essam et al., (2007) mencionam em sua pesquisa sobre a oxidação do 2,4-Diclorofenol comparada com a oxidação do pentaclorofenol pelo processo foto-Fenton, que a presença no meio reacional de um elevado número de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) pode formar complexos de ferro (FeCl<sup>2+</sup>), que competem efetivamente com o radical •OH e diminuindo o potencial de oxidação da reação foto-Fenton. De fato, na faixa de pH típica do processo foto-Fenton (2,8-3,2), os complexos Fe(OH)<sup>2+</sup> e FeCl<sup>2+</sup> coexistem e podem sofrer as reações fotoquímicas das Equações:



O complexo  $\text{FeCl}^{2+}$  gera  $\text{Fe(II)}$  e radicais  $\bullet\text{Cl}$  a partir da absorção de fótons, com rendimento quântico  $\phi = 0,50$  em 347 nm, nesse mesmo comprimento de onda, o complexo  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  gera radicais hidroxila menos eficientemente, com rendimento quântico  $\phi = 0,21$  (ESSAM et al., 2007). A espécie  $\bullet\text{Cl}$  combina-se com íons cloreto em solução, gerando o anion radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , o qual tem potencial de redução igual a 2,1 V (EPH) e pode tornar a adicionar-se a produtos de oxidação do pentaclorofenol, competindo com o radical hidroxila quanto à oxidação posterior desses subprodutos. Além disso, como verificaram K iwi, Lopez e Nadtochenko (2000), o próprio radical hidroxila reage com cloreto em solução gerando a espécie  $\text{HOCl}^\bullet$  que, em meio ácido, gera radicais  $\bullet\text{Cl}$  (Equações 23-26):



#### 2.4.5.9 Influência dos Interferentes

Alguns ânions como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  competem pelo radical  $\bullet\text{OH}$  ou formam complexos estáveis com o  $\text{Fe(III)}$  provocando um efeito de interferência na resposta final. Os íons cloretos também atuam como interferentes a medida que sua presença reduz a capacidade de degradação dos compostos orgânicos, devido a formação de complexos estáveis como espécies de ferro, como o  $\text{FeCl}^{2+}$ . O peróxido de hidrogênio em excesso reage com o radical hidroxila, consumindo-o, conforme demonstrado na Equação 27.



#### 2.4.6 Tratamento Biológico

Os processos biológicos são métodos de tratamento no qual a remoção de contaminantes ocorre por meio de atividade biológica (remoção da matéria orgânica carbonácea, desnitrificação, por exemplo). Os processos biológicos reproduzem, de certo modo os processos naturais que ocorrem no corpo d'água após o lançamento de despejo, cuja matéria orgânica é convertida à substâncias mineralizadas inertes por mecanismos naturais, caracterizando o assim chamado fenômeno da autodepuração (SPERLING, 2005).

Uma das finalidades do tratamento de efluentes é a redução do material orgânico, que, quase invariavelmente, é feita por meio de processos biológicos, por serem naturais. Uma grande variedade de microrganismos toma parte no processo: bactérias, protozoários, fungos e outros. Comumente, as bactérias são responsáveis pela degradação ou estabilização da matéria orgânica, sendo, em sua maioria, heterotróficas, o que significa que usam o material orgânico como fonte de energia.

A base de todo processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Em condições anaeróbias tem-se também a produção de metano. A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e outros e, em condições aeróbias, o oxigênio (SPERLING, 2005).

Como mencionado, os processos biológicos dividem-se em aeróbios e anaeróbios. Nos processos aeróbios a estabilização dos despejos é realizada por microrganismos aeróbios e facultativos; nos processos anaeróbios são os facultativos e os anaeróbios.

Nos processos anaeróbios de tratamento de despejos, a decomposição da matéria orgânica ou inorgânica é conseguida na ausência de oxigênio molecular. A principal aplicação está na digestão de certos despejos industriais de alta carga orgânica e lodos de esgotos concentrados. Atualmente, são conhecidos métodos de tratamento para despejos orgânicos diluídos por processos anaeróbios de contato. Os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica são comumente divididos em dois grupos: o primeiro hidroliza e fermenta compostos orgânicos complexos para ácidos orgânicos simples; o segundo grupo converte os ácidos orgânicos, formados pelo primeiro grupo, em gás metano e gás carbônico. As bactérias responsáveis por essa transformação são estritamente anaeróbias.

Existem vários métodos de tratamento biológico, sendo que os mais comuns são: lagoa de estabilização; processos de disposição sobre o solo; reatores anaeróbios; lodos ativados e reatores aeróbios com biofilmes.

#### **2.4.5.1 Lagoa de estabilização**

Nesse sistema não existe nenhum meio artificial ou qualquer tipo de equipamento mecânico em operação. Essas lagoas são basicamente bacias terrestres, relativamente rasas, construídas para armazenar resíduos específicos, como os domésticos e industriais.

O processo se baseia na decomposição bacteriana aeróbia, em que o  $O_2$  é fornecido por fotossíntese. As lagoas devem ser rasas e receber o esgoto pré-decantado. Também podem ocorrer em condições anaeróbias ou facultativas (SILVA FILHO et al., 2007).

Com a introdução da matéria orgânica, elas passam a apresentar coloração verde, pois os microrganismos aeróbios presentes se alimentam da matéria orgânica, consumindo oxigênio do meio e liberando  $CO_2$ , sais minerais e algas microscópicas, que realizam a fotossíntese, desprendendo oxigênio, indispensável à respiração dos primeiros.

É o método que mais se aproxima dos processos de depuração existentes na natureza (ALMEIDA, 2003).

#### **2.4.5.2 Reatores Anaeróbios**

Nesse procedimento, a decomposição da matéria orgânica é feita por microrganismos anaeróbios, ou seja, que vivem na ausência de oxigênio.

A biodigestão anaeróbia tem se tornado recentemente uma opção viável para certos tipos de despejos, principalmente os mais facilmente biodegradáveis, tais como os despejos de indústrias alimentícias e agro indústrias.

Este processo baseia-se em uma série de reações sequenciais, desencadeadas por uma cultura diversificada de microrganismos anaeróbios, os quais promovem a quebra de moléculas orgânicas mais complexas, como gorduras e proteínas, em estruturas moleculares mais simples, tais como amino-ácidos, ácidos orgânicos, aldeídos e álcoois.

Subsequentemente estes intermediários são fermentados a  $CO_2$  e  $H_2O$  e ácido acético. Este ácido é o precursor do produto final destas reações: o metano.

### 2.5.5.3 Método de Lodo Ativado

O sistema de lodos ativados é bastante utilizado, em nível mundial, principalmente em situações em que se deseja uma elevada qualidade do efluente com baixos requisitos de área. No entanto, a complexidade operacional, o nível de mecanização e o consumo energético são mais elevados (SPERLING, 2005).

O processo de lodos ativados consiste na manutenção de uma massa ativa de organismos que, em presença de oxigênio, é capaz de estabilizar a matéria orgânica presente nos despejos líquidos, onde ocorre, inicialmente, a remoção dos sólidos coloidais e dos sólidos em suspensão por aglomeração física, floculação e por adsorção dentro dos flocos biológicos (METCALF e EDDY, 1991; BARROS et al., 2007). Em seguida, a matéria orgânica é então decomposta por processo de oxidação biológica, transformando-se em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, novos organismos, energia e outros produtos (BURKHEAD e MCKENNEY, 1969; ECKENFELDER e GRAU, 1992).

A matéria orgânica, em suspensão, tende a se sedimentar no corpo d'água formando o lodo de fundo. A matéria orgânica dissolvida, e suspensa, em pequenas dimensões (dificilmente sedimentável), permanece na massa líquida.

Essa oxidação corresponde ao principal fator de consumo de oxigênio. A equação simplificada de estabilização da matéria orgânica é dada pela Equação 28.



As bactérias, na presença de oxigênio, consomem e convertem a matéria orgânica a compostos simples e inertes, como água e gás carbônico. Com isto, elas tendem a crescer e se reproduzir, gerando mais bactérias, enquanto houver disponibilidade de alimento (matéria orgânica) e oxigênio dissolvido.

O sistema de aeração consiste em ar difuso – dispositivo para introduzir ar no tanque de aeração. Utilizando-se normalmente pratos, domos ou tubos cerâmicos construídos de óxido de alumínio, numa massa porosa. A eficiência é função da porosidade. O ar é fornecido por compressores e tubulações ou aeradores mecânicos.

A quantidade de oxigênio existente e/ou necessária para a redução de matéria orgânica é quantificada por meio de medidas de oxigênio dissolvido, em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Um teste utilizado para medir o conteúdo de matéria orgânica de águas residuárias e naturais é a DQO. O teste de DQO é importante na quantificação de matéria orgânica em despejos que contenham substâncias tóxicas. A DQO, em um despejo, é mais alta que a DBO, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos podem ser oxidados por via química do que por via biológica.

Neste processo, os sólidos (biomassa aglutinada) são recirculados do fundo da unidade de decantação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração. Esse processo de recirculação de sólidos se constitui no princípio básico do sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, garantindo a elevada eficiência do processo em questão. Vale ressaltar que o tempo de detenção hidráulico do líquido é da ordem de 6 a 8 horas no sistema de lodo ativados convencionais, implicando no volume reduzido do tanque de aeração (reator biológico). O tempo de retenção dos sólidos no sistema é denominado de idade do lodo, sendo da ordem de 4 a 10 dias no sistema de lodos ativados convencionais (SPERLING, 2005).

Apenas a microfauna é encontrada nesses processos, pois a turbulência não permite o desenvolvimento de organismos maiores. Segundo Sperling (2005), os microrganismos pertencem, de maneira geral, ao reino protista. A Tabela 10 apresenta uma descrição sucinta dos principais microrganismos de interesse dentro da Engenharia Ambiental.

**Tabela 10** – Principais microrganismos de interesse.

Microrganismo	Descrição
Bactérias	Organismos protistas unicelulares; apresentam-se em várias formas e tamanhos; são os principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica; algumas bactérias são patogênicas, causando principalmente doenças intestinais.
Fungos	Organismos aeróbios, multicelulares, não fotossintéticos, heterotróficos; também de grande importância na decomposição da matéria orgânica; podem crescer em condições de baixo pH.
Protozoários	Organismos unicelulares sem parede celular; a maioria é aeróbica ou facultativa; alimentam-se de bactérias, algas e outros microrganismos; são essenciais no tratamento biológico para a manutenção de um equilíbrio entre os diversos grupos; alguns são patogênicos.
Vírus	Organismos parasitas, formados pela associação de material genético (DNA ou RNA) e uma carapaça protéica; causam doenças e podem ser de difícil remoção no tratamento da água ou do esgoto.
Helmintos	Animais superiores; ovos de helmintos presentes nos esgotos podem causar doenças.

Fonte: Tchobanoglous e Schroeder (1985); Metcalf e Eddy (1991).

A turbidez do meio provoca a ausência de luz, evitando o desenvolvimento de algas. Entre a microbiota normalmente são encontrados vários tipos de bactérias, entre elas as filamentosas, formando a biomassa e, às vezes, fungos e leveduras. As bactérias são organismos sapróbicos, consumidores primários que degradam a matéria orgânica do despejo, promovendo sua estabilização (VAZOLLÉR, 1989).

As bactérias filamentosas, presentes no floco e livres, igualmente degradam a matéria orgânica, mas seu crescimento deve ser controlado, pois pode causar problemas na decantação do lodo. Como representantes da micro-fauna, encontram-se protozoários e micrometazoários.

O aspecto do lodo ao microscópio em geral pode ser descrito da seguinte forma: as bactérias se agregam formando flocos biológicos, que também congregam bactérias filamentosas. Na superfície desses flocos fixam-se os protozoários sésseis, ciliados pedunculados ou peritriquias. Há protozoários que vivem em estreita ligação com os flocos, alimentando-se destes e mantendo-se, sempre em torno deles, sem estar, porém, fisicamente a eles ligados (ciliados hipotriquias). Por último, existem os ciliados livre-natantes, que se movem nos espaços entre os flocos, os flagelados e as amebas, podendo estes dois últimos estar preferencialmente tanto na superfície do floco quanto no espaço entre eles, dependendo da espécie. Os micrometazoários (rotíferos e pequenos vermes) também se locomovem, em geral, no espaço entre os flocos (CETESB, 2002).

A natureza da microfauna presente é característica da idade do lodo, que é o tempo médio de permanência do lodo no reator. É também característica da saprobicidade, nível de qualidade da água, refletido pelas espécies que constituem a comunidade presente, de acordo com a matéria orgânica biodegradável, expressa em DBO. Assim, uma determinada comunidade é indicadora do nível sapróbico de um determinado meio.

Nos tratamentos aerados de despejos, como é o caso do processo de lodos ativados, o meio no tanque de aeração, segundo a saprobicidade, pode variar de oligosapróbica (condições excelentes de depuração, com  $DBO_5$  média em torno de  $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a polisapróbica (condições inferiores de depuração, com  $DBO_5$  média em torno de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ). As condições intermediárias de nível de qualidade de efluente que podem apresentar-se são: -mesosapróbica ( $DBO_5$  média de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e -mesosapróbica ( $DBO_5$  média em torno de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). As condições e -mesosapróbicas são as mais frequentes em tratamentos aerados.

As espécies microbianas reagem aos fatores de seleção do meio (tróficos ou físico-químicos), individualmente, segundo as suas características próprias. O fato da microfauna sofrer a ação simultânea de todos os parâmetros de processo e de subsistir em condições não ideais, torna-a um indicador extremamente sensível. A microfauna é indicadora, portanto do

conjunto de parâmetros de funcionamento do processo de lodos ativados, uma vez que sua natureza varia com o nível de depuração, com a concentração de oxigênio dissolvido, com a presença de substâncias tóxicas etc (CETESB, 2002).

### **2.5.5.3.1 Principais microrganismos**

#### **1 – Bactérias**

As bactérias unicelulares mais frequentes nos lodos ativados, além da *Zoogloea ramigera*, considerada por muito tempo como a única responsável pela floculação, pertencem aos gêneros *Achromobacterium*, *Chromobacterium*, (*Flavobacterium*) e *Pseudomonas*. São bastonetes gram-negativos, com ação proteolítica. A *Zoogloea* forma massas gelatinosas, reconhecíveis ao microscópio porque formam estruturas dendríticas.

Dentre as bactérias filamentosas, a *Sphaerotilus natans* é a mais comum em lodos ativados, caracterizando-se pela presença de bainha e ramificação falsa. São filamentos finos e, em geral, os septos celulares não são visíveis. Há outras bactérias que podem estar presentes no processo, como *Thiotrix*, *Beggiatoa* e *Nocardia*, além de outras espécies.

Um crescimento excessivo de bactérias filamentosas dificulta a decantação do lodo, causando um estado chamado intumescimento filamentoso do lodo. Por isso, é necessário um controle constante da concentração de filamentos com o prevenção para não levar à perda de sólidos em suspensão pelo efluente.

#### **2 – Fungos**

Os fungos não são muito comuns em lodo ativados e, quando presentes, em geral são Deuteromicetos (fungos imperfeitos). Com maior frequência são encontradas espécies do gênero *Geotrichum*. Quando se desenvolvem em excesso, também são passíveis de provocar intumescimento do lodo. Podem predominar em processos em que se verifique acentuada queda de pH.

### 3 – Microfauna

São frequentemente encontrados organismos de diversos gêneros, que podem ser agrupados de acordo com a Tabela 11.

**Tabela 11** – Agrupamento de organismos de diversos gêneros.

Grandes Grupos	Gêneros Frequentes
Classe Ciliata	
a) ciliados livre-natantes	<i>Paramecium, Colpidium, Litonotus, Trachelophyllum, Amphileptus, Chilodonella</i>
b) ciliados pedunculados	<i>Vorticella, Operculária, Epistylis, Charchesium</i> e as <i>suctórias Acineta e Podophrya</i>
c) ciliados livres, predadores do floco	<i>Aspidisca, Euplotes, Stylonychia, Oxytricha,</i>
Classe Mastigophora - flagelados	<i>Bodo, Cercobodo, Mona sp, Oicomona sp, Euglena sp, Cercomona sp, Peranema</i>
Classe Sarcodina - amebas	<i>Amoeba, Arcella, Actinophrys, Vahlkampfi, Astramoeba, Diffugia, Cochliopodiurn</i>
Classe Rotífera – rotíferos	<i>Philodina, Rotaria, Epiphanes</i>
Classe Nematoda - nematóides	<i>Rhabditis</i>
Filo Anelida – anelídeos	<i>Aelosoma</i>

É importante salientar que cada sistema de lodos ativados se comporta como um ecossistema único, dependendo das características do efluente, da configuração hidráulica do sistema, da idade do lodo, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido. Portanto, os valores apresentados nas tabelas a seguir podem variar a cada caso. A Tabela 12 apresenta as faixas de operação para os sistemas de lodo ativado, a Tabela 13 os microrganismos típicos existentes no sistema de lodo ativado e a Tabela 14 mostra a relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo. A Tabela 15 apresenta os principais microrganismos indicadores das condições de depuração do efluente sendo que, a presença desses microrganismos indicam as condições que se apresentam o lodo no sistema.

**Tabela 12** – Faixas de operação para os sistemas de lodos ativados.

Parâmetros	Faixa
Tempo de detenção hidráulico ( h )	2 a 12 horas
Idade do lodo ( c )	3 a 15 dias
Remoção de DQO	80 a 95 %
SSVTA	1000 a 2500 mg.L <sup>-1</sup>
IVL	50 a 700 mL.g <sup>-1</sup>
pH	6 a 7,5
Temperatura	18 a 25 °C
OD	3 a 6 mg.L <sup>-1</sup>

SSVTA – Sólidos suspensos voláteis e totais,  
 IVL – Índice volumétrico do lodo,  
 OD – Oxigênio dissolvido.

**Tabela 13** – Análise microbiana típica do lodo ativado.

Grupo	Ordem de grandeza (org.mL <sup>-1</sup> )
Ciliados livres	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>4</sup>
Ciliados pedunculados	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>4</sup>
Rizópodes	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>4</sup>
Flagelados	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>3</sup>
Rotíferos	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>3</sup>
Nematóides	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>2</sup>
Anelídeos	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>2</sup>

**Tabela 14** – Relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo.

Filamentos (bac.mL <sup>-1</sup> )	Flocos	Características
10 <sup>1</sup> a 10 <sup>2</sup>	Pequeno diâmetro (< 50 µm)	Lodo disperso ( <i>pint-point</i> )
10 <sup>2</sup> a 10 <sup>6</sup>	Pequeno diâmetro (< 50 µm)	Provável intumescimento do lodo*
	Médio a grande diâmetro (> 100 a 300 µm)	Lodo em boas condições
10 <sup>6</sup> a 10 <sup>8</sup>	Pequeno a médio diâmetro (< 100 µm)	Muito provável intumescimento do lodo
	Grande diâmetro (> 150 µm)	Provável intumescimento do lodo
>10 <sup>8</sup>	----	Intumescimento do lodo

(\*) Intumescimento do lodo ou *bulking* filamentoso.

**Tabela 15** – Microrganismos indicadores das condições de depuração.

<b>Microrganismos</b>	<b>Características do processo</b>
Predominância de flagelados e rizópodes	Lodo jovem, característico de início de operação ou $\rho_c$ baixa
Predominância de flagelados	Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica.
Predominância de ciliados pedunculados e livres	Boas condições de depuração
Presença de <i>Arcella</i> (rizópode com teca)	Boa depuração
Presença de <i>Aspidisca costata</i> (ciliado livre)	Nitrificação
Presença de <i>Trachelophyllum</i> (ciliado livre)	$\rho_c$ alta
Presença de <i>Vorticella microstoma</i> (ciliado pedunculado) e baixa concentração de ciliados livres	Efluente de má qualidade
Predominância de anelídeos do gên. <i>Aelosoma</i>	Excesso de oxigênio dissolvido
Predominância de filamentos	Intumescimento do lodo ou <i>bulking</i> filamentoso *

(\*) Para caracterizar o intumescimento do lodo é necessário avaliar os flocos.

### 3.4.5.3 Reatores Aeróbios com Biofilmes

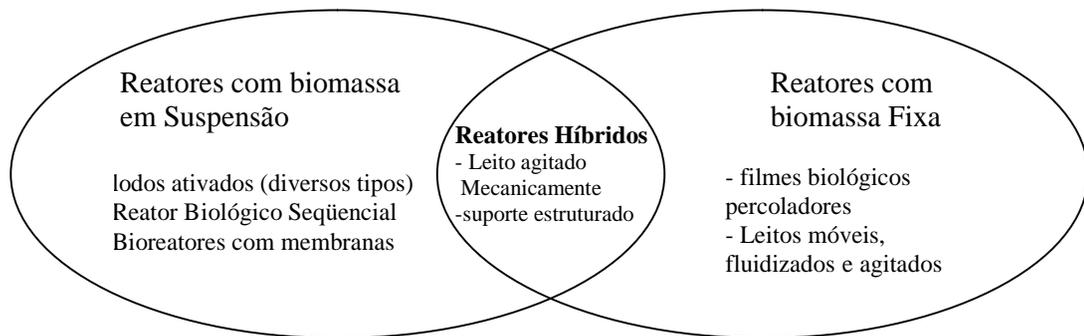
O entendimento dos mecanismos e processos envolvidos na depuração em reatores com biofilme acelerou o surgimento de novos reatores a partir dos anos 70. Melhorias no misturamento de fases, tais como a transferência de oxigênio e a separação de fases foram incorporadas aos processos, melhorando o desempenho, através do controle efetivo da espessura do biofilme e do incremento da transferência de massa.

Num amplo esforço de detalhamento dos novos tipos de reatores com biomassa fixa, Lazarova e Manem (1993) desenvolveram uma classificação alternativa, com base no estado de fixação da biomassa (Figura 10). A maior diferença com relação às antigas classificações do gênero é o aparecimento do grupo de reatores híbridos, que misturam biomassa em suspensão e biomassa fixa no mesmo volume reacional.

Os processos com biomassa em suspensão envolvem as diversas variantes de lodos ativados. Merecem citação, pelo caráter inovador, os sistemas de lodos ativados com poços profundos (Deep-shaft), os reatores biológicos seqüenciais em batelada e os sistemas de lodos ativados com clarificação por membranas filtrantes.

Dentre os processos híbridos, surgem aqueles que têm meio suporte agitado mecanicamente (OODEGARD et al., 1993) e os com suportes estruturados inseridos no tanque de aeração (BONHOMME et al., 1990). Ambos constituem-se numa variante dos

sistemas de lodos ativados, na medida em que resultam da adição do suporte no tanque de aeração.



**Figura 9** - Classificação moderna dos processos mecanizados de tratamentos aeróbicos, com relação ao estado da biomassa (adaptado de LAZAROVA e MANEM, 1993).

Os reatores com biofilme passaram a incluir, além dos filtros percoladores e biodiscos, diversos tipos de reatores com leito suporte fixo ou móvel. Os processos com leitos móveis possuem meio suporte em permanente movimento, tendo força motriz de origem hidráulica ou mecânica. Utilizam geralmente material de altíssima superfície específica, para a adesão da biomassa, podendo ser grãos de reduzido diâmetro (0,2 a 2 mm) ou material de grande porosidade (esponjas). Altas concentrações de biomassa são atingidas nestes processos (> 20 kg SST/m<sup>3</sup>), resultando numa elevada capacidade de depuração. Sua principal vantagem, com relação aos processos com leito fixo, é a ausência de colmatação do meio filtrante e suas principais desvantagens são os elevados custos operacionais (especialmente de energia) e os dispositivos sofisticados necessários à adequada distribuição de fluxo e aeração. Dentre os principais processos, destacam-se os leitos fluidizados bifásicos, contando com mais de 65 estações de tratamento em escala real operando nos EUA e na Europa (LAZAROVA e MANEM, 1993). Indicados para o tratamento de efluentes diluídos, seus custos de implantação chegam a ser 50 % menores do que o de sistemas de lodos ativados, embora os custos de operação e manutenção sejam superiores (devido à saturação em O<sub>2</sub> e bombeamento).

Em todos os reatores com biomassa fixa os processos metabólicos de conversão ocorrem no interior do biofilme. O transporte de substratos se realiza através de processos de difusão, inicialmente através do filme líquido na interface líquido/biofilme e, em seguida, através do próprio biofilme. Os produtos das reações de oxiredução são transportados no

sentido inverso, ao exterior do biofilme. Tanto o substrato doador quanto o receptor de elétrons devem penetrar no biofilme para que a reação bioquímica se processe.

Neste contexto, a quantificação das limitações à transferência de massa assume importância significativa para que se possa projetar reatores que apresentem melhor desempenho. Esse desempenho está diretamente relacionado com a minimização dessas limitações, pois a velocidade global de reação nesses sistemas heterogêneos pode ser reduzida devido à transferência de massa entre as fases (ZAIAT, 1996).

Em muitos sistemas aeróbios, a velocidade de transferência de oxigênio para as células é o fator limitante que determina a velocidade de conversão biológica. A disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da solubilidade e da transferência de massa, bem como da velocidade com que o oxigênio dissolvido é utilizado. Em reatores com biofilme, utilizados para pós-tratamento de efluentes anaeróbios, os mecanismos de transporte envolvem oxigênio e nitrogênio amoniacal ( $O_2$  e  $N-NH_4^+$ ), além de intermediário ( $N-NO_2^-$ ) e produto final ( $N-NO_3^-$ ). As principais etapas envolvidas são as seguintes:

- transferência do oxigênio da fase gasosa para o meio líquido;
- transferência do oxigênio, do nitrogênio amoniacal e do nitrato da fase líquida para o suporte de gel;
- transferência dentro do suporte do oxigênio, do nitrogênio amoniacal e do nitrito e; transferência do produto intermediário ( $N-NO_2^-$ ) e do produto final ( $N-NO_3^-$ ) para o meio líquido. As resistências consideradas nos sistemas trifásicos estão:
  - 1 - no filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás na bolha e a interface gás-líquido;
  - 2 - na interface gás-líquido;
  - 3 - no filme líquido, próximo à interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
  - 4 - no meio líquido;
  - 5 - no filme líquido, entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
  - 6 - na interface líquido-sólido;
  - 7 - na fase sólida (resistência interna);
  - 8 - nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).

A magnitude relativa dessas resistências depende da hidrodinâmica da bolha, da solubilidade do oxigênio, da temperatura, da atividade celular, da composição da solução e de fenômenos interfaciais (BAILEY e OLLIS, 1986). Portanto, a profundidade de penetração da dupla redox de substratos no biofilme é de fundamental importância na determinação da taxa

global de degradação no reator. A situação ideal corresponde a um biofilme completamente penetrado pelos dois substratos, resultando numa reação limitada exclusivamente pela taxa máxima da reação bioquímica. Entretanto, o caso mais comum no tratamento de esgotos sanitários é a penetração parcial de pelo menos um dos dois substratos em um biofilme espesso, causada por uma taxa volumétrica intrínseca de degradação elevada e uma grande resistência à difusão no biofilme. Neste caso, apenas a fina camada mais externa do biofilme será ativa com relação à reação em questão, restando biomassa inativa nas camadas mais profundas (HARREMÖES, 1982).

#### **2.4.5.4.1 Tratamento Biológico de Efluentes Utilizando Reactores de Leito Fluidizado com Células Imobilizadas**

Uma opção que permite melhores taxas de transferência de massa quando comparado aos sistemas com leito fixo, sem os inconvenientes de elevadas tensões de cisalhamento impostas ao meio em reatores STR, é o uso de biorreatores de leito fluidizado. Este tipo de biorreator representa uma inovação na tecnologia de tratamento de esgotos e apresenta, em particular, grande potencial para uso com células viáveis imobilizadas quando é necessário suprimento de oxigênio e/ou remoção de CO<sub>2</sub> (SANTOS, 2005).

A fluidização supera problemas de operação, como colmatação do leito e queda de pressão, que podem ocorrer em outros tipos de reatores.

A sua aplicação ao tratamento de esgotos passou a ter um grande desenvolvimento a partir da década de 70, principalmente na Inglaterra e nos Estados Unidos. Nesta ocasião, o reator de leito fluidizado foi considerado como o desenvolvimento mais significativo no tratamento de esgotos, nos últimos cinquenta anos.

Os reatores químicos de leito fluidizado já vinham sendo empregados desde a década de 30 e tiveram um desenvolvimento maior a partir do entendimento da cinética do processo, ao passo que os reatores biológicos tiveram semelhante desenvolvimento somente a partir da década de 40. A década de 50 foi marcada pelo melhor entendimento da hidrodinâmica nesses reatores. Os avanços, entretanto, estavam mais relacionados com o setor ligado à indústria de purificação de água, através do seu uso em clarificadores ou sedimentadores e em unidades de abrandamento da água. Para o tratamento de água, com fins de saúde pública, era importante a remoção de amônia e nitrato. Para tanto, o processo se desenvolveu, na Inglaterra, através do emprego de reatores biológicos de leito fluidizado.

Um dos primeiros usos desses reatores nos Estados Unidos foi na década de 70 (JERIS et al., 1981). Três unidades piloto para vazões de 132 a 264 m<sup>3</sup>/dia foram operadas com sucesso para o tratamento de esgotos domésticos no condado de Nassau, Nova York. As unidades foram instaladas para a remoção da DBO carbonácea, nitrificação e desnitrificação. No início dos anos 80, em função dos resultados em outra unidade piloto, foi projetada uma estação em escala real, com reator de leito fluidizado aeróbio, com capacidade para 265000 m<sup>3</sup>/dia, no mesmo local.

Switzenbaum (1982) creditou a Cooper e Wheeldon, como sendo os primeiros responsáveis pelo renovado interesse pelo uso desses reatores, com o objetivo de tratamento de esgotos. O seu uso na época tinha sido voltado para a desnitrificação, para a oxidação aeróbia de matéria orgânica, para a nitrificação e para a fermentação anaeróbia. O próprio Switzenbaum, juntamente com Jewell e outros, foram alguns dos pioneiros no desenvolvimento de reatores anaeróbios de leito fluidizado e expandido para o tratamento de esgotos domésticos. No Brasil, Campos e Akutsu (1984) iniciaram estudos em escala piloto com um reator de leito fluidizado anaeróbio no tratamento de despejos líquidos de indústrias de conservas, mostrando a viabilidade técnica do seu emprego para efluentes de indústrias agro-alimentares.

De acordo com Iza (1991), o desenvolvimento desses reatores em escala real e a nível industrial, envolve muitos equipamentos e acessórios patenteados. De qualquer maneira, reconhece-se que hoje já existem muitas aplicações operadas em condições aeróbias (CAMPOS e PEREIRA, 1999). Encontram-se em operação, atualmente na França, cerca de quinze estações de tratamento (com população equivalente de 15000 a 200000 habitantes), como, por exemplo, a estação localizada em Sahurs, próxima a cidade de Rouen, que combina dois reatores de biomassa fixa em suporte móvel, um anaeróbio (para desnitrificação) e outro aeróbio (remoção do carbono e nitrificação). Esta ETE necessita de apenas 70 m<sup>2</sup> de área para tratar uma vazão afluyente de 180 m<sup>3</sup>/dia, produzindo um efluente dentro dos padrões de lançamento estipulados pela Legislação da Europa (MARIET, 1997). Cerca de 40 unidades operam no Japão, onde o processo é utilizado para tratamento de despejos industriais, preferencialmente. Tanaka et al. (2001) apresentam estudos com leitos fluidizados, em escala piloto, para remoção em contínuo de algas do Lago Kasumigaura .

Na América do Norte, há cerca de uma dezena destas estações de tratamento (HOLST et al., 1997), tendo sido os leitos fluidizados trifásicos os escolhidos para ampliação de uma série de ETEs na baía do rio Hudson, em Nova York (SEMONO et al., 1997; ADAMSKI et

al., 1999). No Brasil, sua aplicação encontra-se ainda em nível de pesquisas (SILVA et al., 1999; HEIN DE CAMPOS, 2001).

Porém, sabe-se que na cidade de Betim, situada a 25 km ao sul de Belo Horizonte, a FIAT, um dos maiores fabricantes de automóveis do país, possui um sistema de tratamento onde destaca-se a maior instalação de leitos fluidizados aeróbios do mundo, com duas séries de 4 reatores (sendo 1 de reserva), cada um com 8 m de altura, seção transversal de 35 m<sup>2</sup> e volume de 1400 m<sup>3</sup>. O meio suporte utilizado é a areia. Uma das séries (linha 1) trata uma carga de 3.900 kg DQO/dia. A outra série (linha 2) trata uma carga de 2.600 kg DQO/dia. As duas séries produzem efluentes com menos de 90 mg DQO solúvel/L, estando dentro dos padrões de lançamento. Outro exemplo instalado é o reator de leito fluidizado de pequena escala, com 12 metros de altura, do Campus da USP em São Carlos (SP), para o tratamento de esgotos domésticos (CAMPOS e PEREIRA, 1999).

O princípio de funcionamento dos reatores de leitos fluidizados, para o tratamento de efluentes líquidos envolve a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos pelos microrganismos imobilizados na superfície das partículas sólidas, formando uma película de biomassa, denominada por biofilme (ONG, et al. 2008). A presença de sólidos inertes no reator aumenta o teor de biomassa ativa em relação aos processos convencionais, promovendo taxas de degradação mais elevadas e proporcionando uma significativa redução na área necessária à implantação dos processos.

Outras vantagens importantes em sistemas com reatores de leito fluidizado são: facilidade de controle de parâmetros do processo (pH e oxigênio dissolvido); facilidade de retirada de amostra de partículas e troca de frações ativas, muitas vezes durante a operação; possibilidade de utilização de partículas com diferentes áreas superficiais específicas (SANTOS, 2005).

O reator biológico de leito fluidizado é uma inovação recente na tecnologia de tratamento de águas residuárias. A imobilização dos microrganismos formando biofilmes em pequenos suportes fluidizados, possibilitam ao reator biológico:

- ♦ Reter uma grande concentração de biomassa no seu interior devido a maior área superficial;
- ♦ Melhorar o contato da biomassa com o substrato;
- ♦ Operar em tempos de retenção hidráulica significativamente reduzidos;
- ♦ Melhorar a eficiência na remoção da DQO;
- ♦ Diminuir a produção do lodo e reduzir a área necessária;
- ♦ Reduzir a área necessária para as reações biológicas.

A fluidização supera problemas de operação como colmatação do leito e queda de pressão, que poderão ocorrer se suportes muito pequenos forem empregados em reatores de leito fixo. Estudos apontam que a condução de processos em reator de leito fluidizado utilizando células imobilizadas seria uma forma fácil de contornar os problemas encontrados no reator de mistura.

O correto estudo desses e de outros parâmetros que influenciam em uma melhor eficiência do processo de tratamento de resíduos têxteis por via microbiana é fundamental para que seja alcançado o principal objetivo dos trabalhos de pesquisa atualmente em fase de desenvolvimento, ou seja, maior porcentagem de mineralização de resíduos industriais, diminuindo assim a carga orgânica lançada em corpos receptores e o próprio reuso da água pelas indústrias gerando uma economia e poupando o meio ambiente de danos irreparáveis. Além disso, outras estratégias também começam a ser utilizadas, como é o caso das técnicas de imobilização de células, um dos enfoques deste projeto.

A imobilização de células é um método efetivo para melhorar a eficiência na utilização do substrato e a produtividade de vários processos fermentativos (SANTOS, 2005; CANILHA et al., 2006). O interesse no uso de processos com células imobilizadas pode ser justificado, tendo em vista as vantagens que estes podem oferecer em comparação com o uso de processos com células livres. Para exemplificar tais vantagens, pode-se afirmar que o uso de células imobilizadas permite a obtenção de elevadas densidades celulares no reator, o que costumeiramente traz como consequência o aumento de produtividade e eficiência em bioprocessos; facilita a recuperação das células utilizadas, o que indica este sistema em processos com aproveitamento do inóculo; é adequado à utilização em processos contínuos (com a consequente eliminação dos “tempos mortos” dos processos). A operação em sistemas contínuos também é facilitada, permitindo-se o uso de elevadas vazões específicas de alimentação sem que ocorra a “lavagem do biorreator”; permite melhor controle das propriedades reológicas do meio, o que pode ser útil no cultivo de organismos filamentosos.

As células do lodo ativado, como todos os microorganismos apresentam a característica de aderirem firmemente a praticamente qualquer superfície em ambiente aquoso. As células assim imobilizadas crescem, reproduzem-se e geram polissacarídeos que, freqüentemente, formam uma matriz de fibras sobre a qual novas células se aderem, formando uma estrutura porosa chamada biofilme (CHARACKLIS e MARSHALL, 1990). Esta estrutura permite o fluxo de meio líquido através de canais e, consequentemente, as limitações para difusão de oxigênio criam zonas propícias para o cultivo de microrganismos aeróbios e anaeróbios. O

biofilme é, portanto, um ambiente heterogêneo, com presença de processos fermentativos aeróbios e anaeróbios, o que o distingue de outros sistemas microbiológicos .

#### **2.4.5.4.2 Princípio de Funcionamento**

Em se tratando de processo biológico, seja aeróbio ou anaeróbio, pode -se afirmar que todos os aspectos correspondentes devem ser considerados para atender essencialmente a dois requisitos no reator: retenção de uma biomassa ativa e a adequada agitação e mistura, para promover o contato entre os substratos e os microrganismos. Os reatores tipo leito fluidizado e similares podem satisfazer muito bem a esses dois requisitos essenciais. Reatores similares são o de leito expandido e o de leito de lodo granular (anaeróbio) expandido, conhecido pela sua sigla em inglês EGSB (*expanded granular sludge bed*).

Os dois reatores, fluidizado e expandido (aeróbio ou anaeróbio), bem como o EGSB (somente anaeróbio), têm configurações e funcionamento bem semelhantes, ficando a primeira diferença na fluidização e expansão, que correspondem ao grau de expansão ou grau de fluidização do leito de lodo, que por sua vez traduzem as condições hidrodinâmicas no interior do reator. A segunda diferença se refere ao tipo de agregação ou imobilização da biomassa. Nos reatores de leito fluidizado e de leito expandido, a biomassa se desenvolve aderida a um meio suporte inerte. Em geral partículas de pequenas dimensões e poros, com grande superfície específica e, portanto, resultando em maior adesão e agregação de microrganismos (suportes de areia, plástico, carvão, etc), ao passo que, no reator EGSB, a biomassa se encontra agregada sem meio suporte, na forma de grânulos, que se mantêm em suspensão no leito de lodo. Em geral, esses grânulos são provenientes de um reator anaeróbio tipo UASB. De qualquer forma, pode-se dizer que esses reatores encontram características similares nas áreas da Engenharia Química e da Fermentação, uma vez que o emprego da tecnologia da fluidização e da imobilização de microrganismos, principalmente sobre superfícies, já era comum em diferentes processos industriais.

O reator típico consiste de um tanque, em geral de formato cilíndrico e com geometria que favorece uma relação altura-diâmetro elevada, para provocar a aplicação de altas velocidades ascensionais do líquido, de até 10 m/h ou superior. Portanto, se trata de um reator de fluxo ascendente, com altura elevada, às vezes superior a 10 m, em que se aplica a recirculação do efluente, quando necessária, para a obtenção, junto com a vazão afluente, da velocidade ascensional desejada.

Um reator fluidizado ou similar, em seu estado estacionário inicial consta de um leito bifásico (sólido e líquido), que, à medida que inicia a sua operação, seja com a introdução de oxigênio (reator aeróbio) ou pela formação de biogás (reator anaeróbio), forma um sistema trifásico (sólido, líquido e gás), no qual:

- *a fase sólida* é composta de material inerte ou granular, permitindo a retenção de sólidos suspensos e fixação da biomassa;
- *a fase líquida* é onde o material sólido é imerso e é renovada continuamente pelo suprimento do efluente;
- *a fase gasosa* é criada pela entrada de ar no reator (aeróbio), ou pela geração interna de biogás (reator anaeróbio).

A fluidização consiste em colocar partículas sólidas em expansão, por intermédio de uma corrente ascendente líquida ou gasosa, que permite melhor transferência de oxigênio (reator aeróbio) 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, conforme Lazarova e Manem (1993) e Sagberg et al. (1992).

O comportamento das partículas do leito é uma função da velocidade do líquido (sistema bifásico) e do líquido e do gás (sistema trifásico). O regime de escoamento de um leito fluidizado bifásico é admitido como um escoamento pistão, e em leito trifásico, o regime é bastante próximo da mistura completa. As condições hidrodinâmicas no reator podem ser traduzidas pela relação linear existente entre a perda de carga e a velocidade ascensional do líquido aplicada. À medida que a velocidade aumenta, o leito de lodo vai se expandindo gradualmente. A fluidização do leito ocorre a partir de um valor da velocidade ascensional, quando a perda de carga no reator se torna constante. Neste estado de fluidização, o peso de uma partícula no leito se iguala à força de arraste, devido à velocidade ascensional e, em consequência, o seu movimento é independente das demais. Este fenômeno caracteriza o reator de leito fluidizado. Se a expansão do leito não for suficiente para se atingir a fluidização, o reator é denominado de leito expandido. O grau de expansão pode ser medido em relação à altura do leito, quando estacionário. Uma expansão de 20 a 30 % pode ser suficiente para se considerar o leito fluidizado.

Pode-se explicar o efeito da velocidade ascensional do líquido no reator cilíndrico em leito fluidizado bifásico pelos seguintes fenômenos (COSTA, 1989):

- leito compacto: com velocidade ascensional nula do líquido ( $U_1 = 0$ ) e disposição aleatória das partículas na base do reator;

- leito fixo ou pré-fluidizado: a velocidade ascensional do líquido é inferior ao mínimo de fluidização ( $U_1 < U_{mf}$ ) e a disposição das partículas é caracterizada por uma interface horizontal entre o leito de partículas e o líquido. A altura do leito é independente da velocidade ascensional;

- leito fluidizado: as velocidades ascensionais estão compreendidas entre o mínimo e o máximo de fluidização ( $U_{mf} < U_1 < U_{máx}$ ) e as partículas sólidas são afastadas umas das outras, estimuladas por movimentos desordenados. A altura do leito é função do crescimento da velocidade ascensional;

- transporte hidráulico: as velocidades ascensionais são superiores ao máximo de fluidização ( $U_1 > U_{máx}$ ) e as partículas sólidas são levadas para fora do reator. A altura do leito é considerada como nula.

A evolução da altura do leito é função da velocidade ascensional do líquido, assim que há o declínio da queda de pressão ou perda de carga, medida entre a base e a altura do leito, devido à presença de partículas sólidas (PONCELET et al., 1985). No caso de leito fluidizado trifásico, pode-se fazer uma analogia com o escoamento das bolhas de gás num sistema bifásico gás/líquido (no caso líquido + sólido = líquido viscoso) (COSTA, 1989).

A expansão do reator biológico de leito fluidizado, contendo o suporte coberto pelo biofilme, depende de características físicas da fase líquida, velocidade superficial e espessura do biofilme. A expansão do leito é observada, via de regra, quando se empregam partículas de densidades baixas, independentemente das vazões do gás e do líquido (TAVARES, 1992). A formação do biofilme e seu crescimento é um aspecto complexo na operação de reatores de leito fluidizado. O controle da espessura do biofilme é reconhecido como um dos mais importantes parâmetros que influenciam a eficiência e o desempenho do processo. Está demonstrado que os reatores trifásicos asseguram o aumento das reações biológicas e um controle mais efetivo do biofilme, que os reatores bifásicos (COSTA, 1989).

De qualquer maneira, é importante ressaltar que, com a expansão do leito de biopartículas, seja parcial ou que resulte em fluidização, pode-se obter melhoria significativa do requisito de melhor contato entre substratos e microrganismos, devido à agitação e mistura no reator. Com essa configuração do reator, problemas como entupimentos, zonas mortas, fluxos preferenciais e curto-circuitos hidráulicos, comuns em reatores de leito fixo ou estacionário, podem ser superados.

Se os dispositivos de retenção de lodo forem adequados, uma das vantagens características desses reatores é o menor tempo de detenção hidráulica necessário, uma vez que o contato é mais favorecido pela hidrodinâmica própria. Conseqüentemente, o volume do

reator pode ser reduzido. O melhor contato, aliado com as melhores propriedades de transferência de massa, típico nesses reatores, são essenciais para efluentes diluídos, com menores concentrações de substrato disponíveis, favorecendo, portanto, a indicação desses reatores para o pós-tratamento, para a remoção de DQO remanescente de etapas anteriores. O melhor contato ainda é considerado essencial para um eficiente desempenho, em caso de operação de reatores biológicos em temperaturas mais baixas.

Como, em geral, se obtém uma elevada concentração de biomassa ativa nesses reatores, altas cargas orgânicas podem ser aplicadas. A característica de reator com maior altura, para um mesmo volume, significa menor área da base, o que pode ser interessante para a sua aplicabilidade em muitos casos, quando a disponibilidade de terreno for um fator limitante para a construção. Outra aplicabilidade potencial para esses reatores, de uma maneira combinada entre si ou com outros tipos de configurações, aeróbias e anaeróbias, seria para a remoção, com reatores em série, da matéria orgânica e de nitrogênio. A aplicação se estende para o tratamento ou pós-tratamento de efluentes de várias naturezas, com concentrações até 2000 mg.L<sup>-1</sup> de DQO ou mais. As cargas orgânicas que podem ser aplicadas em reatores de escala real têm sido relatadas entre 30 a 60 kg DQO/m<sup>3</sup> dia.

Além da baixa produção de lodo, para cargas orgânicas aplicadas superiores àquelas dos processos convencionais, os leitos fluidizados podem também dispensar a etapa de clarificação secundária, quando bem operados. Algumas desvantagens associadas a esses tipos de reatores se referem ao maior custo de energia, devido à necessidade, em geral, de bombeamento do afluente e do efluente recirculado, para manter um grande fluxo ascensional do líquido, além da maior dificuldade no seu controle operacional, que requer maiores cuidados e pessoal mais qualificado, como relatam Bosander e Westlund (1999).

#### **2.4.5.4.3 Aspectos Operacionais do Reator de Leito Fluidizado**

A operação de um reator biológico sempre se constitui de duas fases, a da partida e da operação em regime permanente. Durante a partida, o leito de partículas se comportará como um sistema em regime não-permanente, sendo que apenas no início da partida as partículas de suporte terão as características físicas, químicas e biológicas mantidas. À medida que se desenvolve o biofilme nas partículas, aquelas características vão se alterando e o leito de biopartículas vai passando de um sistema bifásico para trifásico, em função da produção de

gás em sistema anaeróbio ou da injeção de ar em sistema aeróbio. Assim, as condições operacionais vão se alterando. Para a partida em si, Campos e Pereira (1999) recomendam:

- a utilização ou não de inóculo;
- adaptação prévia do meio suporte ao inóculo ou ao efluente;
- aumento gradual ou imediato da vazão do afluente, que dependerá da quantidade e qualidade do inóculo;
- aumento gradual ou imediato da vazão de recirculação.

O controle da velocidade ascensional é importante para que as forças de cisalhamento resultantes não provoquem o arraste e perda de biomassa com o efluente do reator. O controle da velocidade pode ser efetuado, na prática, através do uso de inversores ou variadores de frequência da rotação das bombas do afluente e da recirculação do efluente, que, em última análise, controlam as vazões.

Outros controles operacionais recomendados por Campos e Pereira (1999) são:

- percentual de expansão do leito;
- perda de carga na zona de reação;
- taxa de recirculação;
- produção de biogás e percentagem de metano (no caso de reator anaeróbio);
- quantidade de lodo de excesso;
- consumo de energia através de dados de voltagem, amperagem e horímetros.

Recomenda-se, ainda, o monitoramento laboratorial para o desempenho do reator .

#### **2.4.5.4.4 Suporte de Imobilização**

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio) (LUZ, 1994). A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com os poros que são muito pequenos quando comparados ao tamanho das células, permitindo imobilização apenas na superfície externa das esferas. Informações da literatura indicam que os poros das zeólitas possuem tamanho da ordem de 3 a 20 nm (ESCOBAR et al., 2000). Esta característica tende a

diferenciar bastante as condições de transferência de substratos, nutrientes e produtos com relação às células imobilizadas em outros suportes.

Segundo Engin et al. (2008), as zeólitas têm sido largamente utilizadas em tratamento de esgoto nos últimos anos para a adsorção de amônia, metais pesados e corantes reativos em reatores operando em batelada e leito fixo. Esses autores comprovaram a eficiência no uso de zeólitas no processo de remoção da cor de efluente têxtil em reator de leito fixo.

## 2.5 Remoção de Cor

Em princípio, a descoloração consegue-se usando um ou vários dos seguintes sistemas combinados: adsorção, filtração, precipitação, degradação química, fotodegradação, biodegradação. Teffrey e Goatley (SOARES et al., 2001) propuseram uma classificação de corantes agrupando-os segundo as suas características de solubilidade e carga da molécula em solução, relacionando esses grupos com os processos de remoção da cor normalmente utilizados para os efluentes da indústria têxtil (Tabela 16).

**Tabela 16** – Classificação de corantes tipo, carga/solubilidade e processo a aplicar.

Classificação	Corante	Carga/solubilidade	Processo
Grupo I	Disperso/ Azóico/ Cuba /Sulfuroso	Carga negativa coloidal	Coagulação Membrana Oxidação
Grupo A	Ácido/ Reativo/ Direto A mordente/ Complexo metálico	Aniônico Solúvel	Adsorção Troca iônica Membrana
Grupo C	Básico	Catiônico Solúvel	Oxidação

(Soares et al., 2001).

Os processos químicos ou físico-químicos são normalmente caros, pois produzem resíduos que terão que ser submetidos a tratamentos posteriores e, muitas vezes são poucos eficientes e de aplicação limitada. Ledakowicz et al. (2006) estudaram um processo integrado de tratamento de águas residuais têxteis (pré-tratamento + O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + biológico) e analisaram a influência do pré-tratamento físico-químico, tendo concluído que este pré-tratamento podia ser inibidor do crescimento e desempenho dos microrganismos.

## 2.5 Planejamento de Experimentos

Foi feito o levantamento estatístico pelo método do Projeto Robusto , desenvolvido por Genichi Taguchi na década de 60.

O método de Taguchi é uma aplicação sistemática de planejamento de experimentos. Esta técnica de Genichi Taguchi, que foi projetada visando especificamente aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós -guerra, em conjunto com a análise de variância (ANOVA), tem sido extremamente bem sucedida. Pode ser utilizada para otimizar qualquer processo complexo (PHADKE, 1989; RAJ e QUEN, 2005; ROSA, et al., 2009). Se comparado com as técnicas convencionais utilizadas, é um método relativamente simples de ser executado e reduz extremamente o número de experimentos necessários. O delineamento de experimentos é realizado usando arranjos ortogonais. Na análise dos resultados utiliza -se a técnica de ANOVA, que pode ser encontrada na maioria dos softwares atuais de estatística (CARNEIRO, et al. 2007). A técnica necessita alguns conhecimentos do sistema que está sendo otimizado e desenvolve em cima disto a análise dos efeitos das variáveis de controle do processo de uma maneira específica.

Designa-se por “Projeto de Experimentos”, o ramo do conhecimento que procura dar um tratamento científico ao assunto (PHADKE, 1989). A ferramenta imprescindível no estudo conceitual do Projeto de Experimento é a Estatística, que fornece o suporte necessário ao desenvolvimento do mesmo.

Se considerarmos a redução da DQO do efluente como um “ produto final” que será obtido através da ação de inúmeras variáveis presentes no tratamento, poderemos ter uma idéia do grande número de experimentos necessários para se estudar a influência das variáveis de processo de tratamento nas características finais do efluente.

Numa condição onde o número de variáveis de processo seja oito, operando cada uma delas a dois níveis, teríamos, numa situação de fatorial completo,  $2^8=256$  experimentos, o que torna quase inviável uma investigação nestas condições. Se optássemos por uma operação a três níveis teríamos  $3^8 = 6561$  experimentos.

Uma forma de se minimizar este inconveniente do elevado número de experimentos, é optar por uma condição de uso de um fatorial fracionário com um número de experimentos compatível com a disponibilidade de recursos e mantendo a confiabilidade dos resultados.

O planejamento de experimentos vem sendo utilizado em todas as áreas de conhecimento, como uma ferramenta para verificar o funcionamento de sistemas ou processos

produtivos, permitindo melhorias destes, redução na variabilidade e conformidade próximas do resultado desejado, além de redução no tempo de processo e nos custos operacionais.

### **2.6.1 O Método do Projeto Robusto (TAGUCHI)**

O Projeto Robusto, desenvolvido por Genichi Taguchi na década de 60 é uma modalidade de aplicação do Projeto de Experimentos.

Grande parte da pesquisa e desenvolvimento do Projeto Robusto tem como objetivo em todas as partes de projetos de engenharia, desenvolvimento e produção, produzir desenhos, especificações necessárias a todas as etapas de um processo de fabricação. De uma maneira geral, um esforço enorme é consumido com experiências que visam gerar as informações necessárias, para orientar as decisões a serem tomadas pela engenharia. Projeto Robusto é uma metodologia da engenharia para a melhoria da produtividade, que aplicada durante a pesquisa e o desenvolvimento, visa produzir produtos ou processos com alta qualidade e baixo custo. Pode ser aplicado a uma grande variedade de problemas. Sua aplicação na eletrônica, automóveis, fotografia e muitas outras indústrias tem sido um fator importante para o rápido crescimento industrial e, conseqüentemente, a dominação do mercado internacional pelas indústrias japonesas.

O Projeto Robusto se baseia em muitas idéias do projeto de experimentos para planejar experiências, a fim de obter informações confiáveis sobre as variáveis envolvidas no processo. A ciência do projeto experimentos estatístico, tem suas origens com os trabalhos de Sir Ronald Fisher na Inglaterra, em 1920. Fisher, fundador do princípio básico do projeto de experimentos e que, associando a técnica de análise de dados chamada Análise de Variância (ANOVA), aplicou-a quando se esforçava para melhorar a produção de uma safra agrícola.

A teoria e aplicação do projeto de experimentos e o relacionamento com a metodologia das superfícies de resposta, foi desenvolvida por muitos pesquisadores estatísticos. Vários tipos de matrizes são usadas nos projetos de experimentos com a finalidade de estudar as variáveis significativas, que ocorrem ao mesmo tempo. Projeto Robusto usa arranjos ortogonais, apresenta uma nova dimensão aos experimentos estatisticamente projetados, que podem ser aplicados a processos e produtos.

## 2.6.2 Aplicações do Planejamento de Experimentos

O Planejamento de Experimentos tem sido usado em várias áreas e, suas aplicações têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento de processos e garantido previsibilidade nos resultados com menores custos e maior produtividade.

Planejamento de Experimentos é uma ferramenta científica importante para pessoas envolvidas em melhorias de processos produtivos e desenvolvimento de novos processos. A utilização deste método pode trazer inúmeros benefícios, tais como: melhoria no processo; redução na variabilidade dos produtos e maior aproximação com os requisitos exigidos pelo cliente do processo; maior controle dos processos; redução no tempo de desenvolvimento de um projeto; redução significativa dos custos; avaliação de materiais alternativos; seleção de parâmetros para que o processo desenvolva bem, sob uma tolerância menor, tornando os produtos robustos.

## 2.6.3 Etapas do Planejamento de Experimentos

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma idéia clara do objetivo do estudo, de forma a realizar uma coleta de dados apropriados para posterior análise. O cumprimento de 4 etapas é de fundamental importância: planejamento; execução dos experimentos; análise dos dados e conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo de variáveis resposta específicas num processo analítico e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis consideradas mais importantes.
  - Escolha dos fatores e dos níveis.
  - Seleção da Variável Resposta: Neste trabalho, a variável resposta estudada foi a redução da DQO do efluente.

Na etapa da execução do experimento, faz-se a aplicação de todos os procedimentos e premissas propostas, monitorando a sua aplicação para verificar se não estão ocorrendo erros que invalidarão o experimento. Na análise dos dados são utilizados métodos estatísticos que permitirão maior objetividade à tomada de decisão. Na conclusão, a utilização de gráficos permite uma melhor apresentação dos resultados.

### 2.6.3.1 Análise de Variância (ANOVA)

A Análise de Variância pode ser aplicada em situações experimentais específicas e em qualquer série de dados que possua estrutura.

Segundo Ross (1991): “Visto que a variação abrange grande parte da discussão referente à qualidade, um método estatístico que pode ser utilizado para interpretar dados experimentais e tomar decisões necessárias é o da análise de variância. Este método foi desenvolvido por Ronald Fisher, em 1930, como um modo de interpretar os resultados das experiências agrícolas. ANOVA não é um método complicado e possui muita beleza matemática ligada a ele. É uma ferramenta de decisão estatisticamente formulada para detectar quaisquer diferenças no desempenho médio de uma série de testes. A decisão, longe de considerar somente o julgamento, leva em consideração a variação”.

Análise de variância consiste numa técnica matemática que decompõe origens que justificam a variação total; a variação total é decomposta em seus componentes apropriados. ANOVA reduz a variação total a apenas dois componentes:

- Variação da média de todos os valores observados referentes a zero.
- Variação dos valores observados individuais em torno da média (tradicionalmente designada como erro experimental).

A Análise de Variância é utilizada para definir quais são as variáveis mais importantes. Algumas observações são necessárias para demonstrar o método de cálculo:

$y$  = observação, efeito, resultado, dados

$N$  = número total de observações

$T$  = somatória de todas as observações

Média = média de todas as observações =  $T/N$

Feito o cálculo da média, o próximo passo é calcular a soma dos quadrados dos efeitos (SQF) de cada fator (Equação 29):

$$SQF_x = 6(R_1 - Média)^2 + 6(R_2 - Média)^2 + 6(R_3 - Média)^2 \quad (29)$$

onde:  $x$  = fator;

$R_1, R_2, R_3$  = média das observações dos níveis 1, 2 e 3, respectivamente, referentes a cada fator.

Em seguida, calcula-se a soma média quadrática dos fatores através da Equação 30:

$$SMQF = SQF_{\text{fator}}/GL \quad (30)$$

GL= grau de liberdade, definido como sendo o número de níveis do fator menos um.

Para o cálculo do fator F utiliza-se a Equação 31:

$$F = \text{SMQF}_{\text{fatores}} / \text{SMQF}_{\text{(erro)}} \quad (31)$$

Segundo Phadke (1989), um valor maior que 2 da estatística F é considerado como um efeito (fator) significativo.

### 2.6.3.2 Razão Sinal-Ruído

Os fatores de controle que contribuem na redução de variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados observando o quanto de variação aparece como resposta. Taguchi idealizou uma transformação dos dados da repetição em outro valor, que representa a medição da variação existente. A transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R). A razão S/R combina diversas repetições (exigem-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto de variação está presente. Existem diversas razões S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica; menor-é-melhor (meM), nominal-é-melhor (noM) e maior-é-melhor (MeM).

A razão S/R, que concentra os múltiplos valores observados dentro de um ensaio, depende do tipo de característica que estiver sendo avaliada. As Equações (32), (33), e (34) e (35) mostram o cálculo das razões S/R:

$$\text{Menor-é-Melhor} \quad S / R_{meM} = -10 \log \left( \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_i^2 \right) \quad (32)$$

onde r = número de repetições num ensaio (independente dos níveis do ruído).

$$\text{Nominal-é-Melhor} \quad S / R_{NeM1} = -10 \log V_e \quad (33)$$

$$\boxed{S / R_{NeM2} = 10 \log \left( \frac{V_m - V_e}{r V_e} \right)} \quad (34)$$

Maior-é-Melhor

$$S / R_{Mem} = -10 \log \left( \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (35)$$

A razão S/R é tratada como resultado do experimento, que constitui uma medida da variação dentro de um ensaio quando os fatores de ruído estão presentes. Se um arranjo externo é empregado, a variação de ruído é estimulada num experimento; porém, com repetições simples (sem arranjo externo), a variação de ruído não sofre estímulo. A relação S/R consiste num resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído num único valor observado. A ANOVA padrão pode ser realizada de acordo com a relação S/R, que identificará fatores significativos para aumento do valor médio de S/R e, subsequentemente, redução da variação.

Greaves; Churchley; Hutchings; Phillips e Taylor (2000) aplicaram uma correlação e análises de regressão linear múltipla para entender a bioeliminação de 103 ânions presentes em tinturas solúveis em água por uma biomassa em tratamento de água residual. Relações contendo aminas aromáticas primárias e núcleos de naftaleno não sulfonado e também álcoois de alifáticos tiveram níveis superiores de bio-eliminação.

Oliveira (2004) elaborou um estudo estatístico utilizando o método de Taguchi para designar o experimento fatorial e análise dos resultados na degradação ambiental de resíduos orgânicos gerados em laboratórios de ensino. Uma experiência com três níveis foi usada para determinar os fatores com efeitos significantes.

Carneiro (2007) utilizou o método de Taguchi em uma matriz  $L_{16}$  como ferramenta estatística para selecionar os fatores mais significantes para a degradação do efluente de resina poliéster por processos oxidativos avançados. Concluiu que as variáveis de maior influencia segundo os resultados obtidos pelo método de Taguchi foram as concentrações iniciais de  $Fe^{2+}$ , peróxido de hidrogênio e radiação UV, sendo, portanto, o processo Foto-Fenton o mais eficaz na redução de DQO do efluente resina poliéster.

### 3 OBJETIVOS

#### *Gerais*

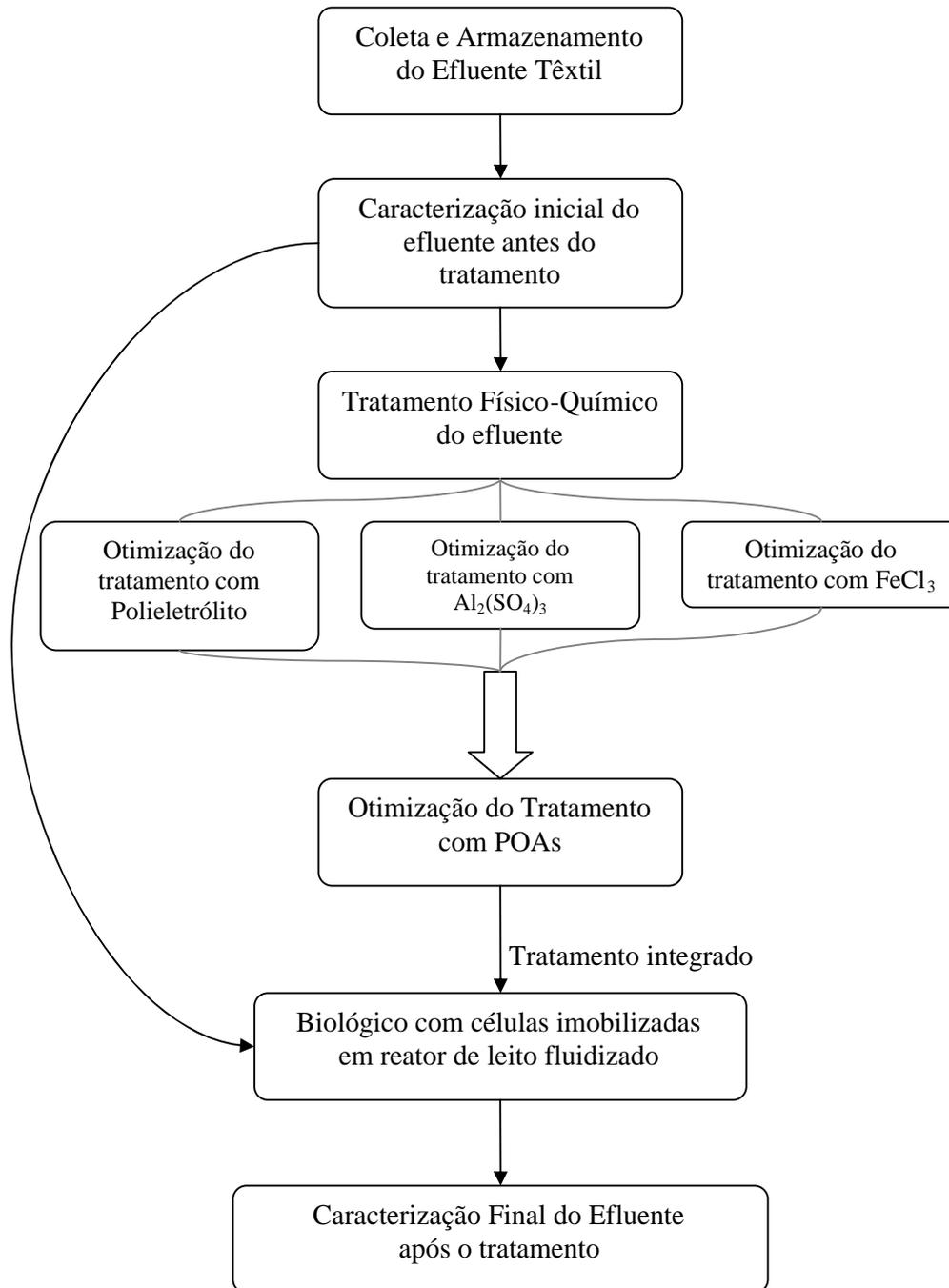
- ♦ O principal objetivo deste trabalho é verificar a potencialidade da associação de diferentes processos na mineralização da matéria orgânica presente em efluentes têxteis .
- ♦ Contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia economicamente viável para a o tratamento de resíduos da indústria têxtil
- ♦ Contribuir na formação de recursos humanos em áreas estratégicas como a biotecnologia.

#### *Específicos*

- ♦ Caracterização físico-química do efluente têxtil, antes e após tratamento;
- ♦ Estudos de otimização dos processos físico-químico, oxidativo avançado e biológico, empregados na degradação do efluente;
- ♦ Tratamento oxidativo avançado integrado ao sistema de lodos ativados;
- ♦ Determinar, por planejamento fatorial a influência dos parâmetros operacionais do tratamento como: vazão de ozônio, concentração de reagente de Fenton, uso de UV, pH, temperatura, a vazão de aeração em reator de leito fluidizado, velocidade de recirculação do meio no reator e a presença ou ausência de pré-tratamento com POAs;
- ♦ Determinar a influência das variáveis na eficiência de imobilização das células;
- ♦ Elaborar modelo estatístico que expresse a porcentagem de redução da DQO , do COT, cor e turbidez do efluente, em função das variáveis estudadas na execução do planejamento estatístico e utilizar o modelo para a otimização do processo .

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em função dos objetivos citados, o procedimento experimental executado é mostrado na Figura 10.



**Figura 10** – Organograma de execução das principais atividades realizadas no tratamento do efluente têxtil.

## **5 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1 Efluente**

O efluente utilizado foi proveniente de uma indústria têxtil da região de Juiz de Fora (MG). Proveniente da etapa final de produção (Descarte Final) e das etapas de lavagens após engomagem e tingimento.

O efluente gerado foi isolado de forma que o volume de amostragem retirado para os estudos fosse representativo. O volume de amostragem foi armazenado em recipientes plásticos e estocados em uma câmara fria a 4 °C. Para cada experimento realizado, a quantidade da amostra necessária foi coletada no mesmo dia, evitando assim possíveis alterações físico-químicas na amostra.

### **5.2 Tratamento Físico-Químico**

#### **5.2.1 Reagentes**

Solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), solução saturada de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  10 % m/m), polieletrólito não iônico (1 % m/m cedido pela empresa BASF de Guaratinguetá), hidróxido de sódio (NaOH, 97 %), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98 %).

#### **5.2.2 Procedimento**

O procedimento para determinar a quantidade otimizada entre os três agentes precipitantes e/ou floculantes e o melhor valor de pH foi o seguinte: mediu-se 250 mL da amostra em uma proveta de mesmo volume, transferindo-a para um bequer de 400 mL. Utilizando agitação mecânica sobre uma placa de aquecimento/agitação, ajustou-se o pH da solução para 8,0 com solução de NaOH ( $5,0 \text{ eq.L}^{-1}$ ) e adicionou-se 10 mL da solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , agitando-se por 3 minutos. A mistura foi transferida para uma proveta para teste de sedimentação, durante 60 minutos. Repetiu-se esta metodologia, combinando-se um a um as variáveis de quantidade de agente precipitante (10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL e 50 mL) e valores de pH (9,0 e 10,0).

Após o tempo de sedimentação, uma alíquota de 40 mL do produto obtido foi filtrado e armazenado sob refrigeração para posterior análise de DQO, cor e turbidez. O mesmo procedimento foi feito com o  $\text{FeCl}_3$  e o polieletrólito não iônico, utilizando-se as mesmas quantidades e os valores de pH igual a 7,0; 8,0 e 9,0.

### 5.3 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados

#### 5.3.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , solução aquosa 30 % m/m), sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ), hidróxido de sódio (NaOH, 97 %), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98 %), metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $1,0 \text{ eq.L}^{-1}$ ), solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{O}_4$  concentrada), biftalato de potássio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ), tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ), fenantrolina monoidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

#### 5.3.2 Equipamentos

Os experimentos na etapa do tratamento com processos oxidativos avançados foram realizados em um reator fotoquímico tubular (modelo G PJ-463/1) com volume útil de aproximadamente 1 L e com lâmpada de mercúrio de baixa pressão do tipo GPH-463T5L emitindo UV em 254 nm e com potência 28 W. O reator é mostrado conforme a Figura 11. Para todos os experimentos foram usados 3,0 litros do efluente.



**Figura 11** – Reator de desinfecção tubular.

A temperatura do líquido foi controlada por meio de um banho termostático UNITEMP (Mod. 112D Fanem). A circulação entre o reator e o tanque foi realizada por meio de uma bomba centrífuga. O ozônio foi gerado pela conversão de  $O_2$  em  $O_3$  por meio do equipamento marca AUJE, Modelo MV 01 (Figura 12), pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 220 V, potência máxima de 60 W e pressão de trabalho abaixo de 2 bar. A alimentação do gerador de ozônio foi feita através de cilindro de oxigênio, marca AGA, com pureza nominal de 99,99 %.



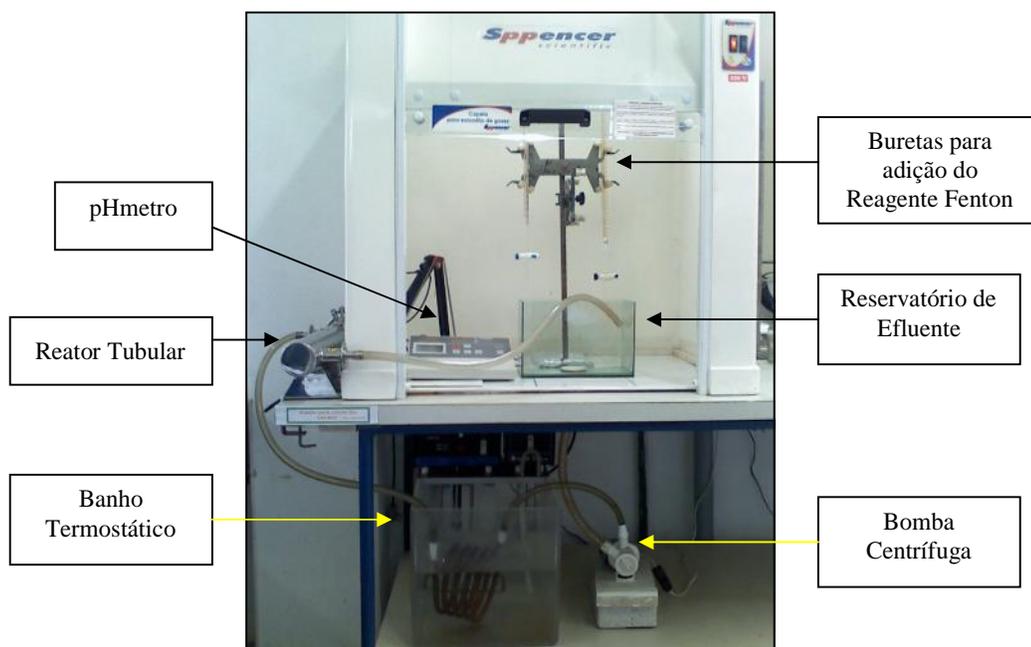
**Figura 12** – Gerador de  $O_3$ , vazão medida por rotâmetro, cilindro de oxigênio introduzindo o gás pela mangueira superior, saída da mistura gasosa  $O_2$ - $O_3$  pela mangueira na parte inferior.

O reator foi operado em batelada. Para o reagente Fenton, o volume dos reagentes ( $H_2O_2$  a 30 % v/v e  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  a  $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi adicionado no sistema usando buretas, da seguinte forma: primeiro adicionou-se gotejando o  $H_2O_2$  e em seguida o  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . A Figura 13 apresenta o esquema completo para o tratamento com POAs.

As etapas do procedimento foram as seguintes:

- 1° - Ligou-se o banho termostático e a bomba de recirculação;
- 2° - Ajustou-se a temperatura conforme planilha de experimentos;
- 3° - Adicionou-se o reagente Fenton, o pH inicial da amostra estava básico assim que se adicionou esse reagente, o pH baixou bruscamente sendo então ajustado com  $NaOH$  ( $5,0 \text{ eq.L}^{-1}$ ) para o pH desejado;
- 4° - Ligou-se o reator para dar início a emissão da radiação UV;
- 5° - Ligou-se o ozonizador para dar início a injeção do  $O_3$  no meio.
- 6° - Coletou-se a amostra 0.

Após o ajuste de todos os parâmetros, começou-se a contagem do tempo de 2,0 horas, e procedeu-se a retirada de alíquotas a cada 10 minutos. Estas alíquotas foram antes ajustadas a pH entre 7,0 e 8,0 para precipitação dos sais de ferro e depois submetidas as análises de DQO, cor, turbidez, interferência de  $H_2O_2$  e COT.



**Figura 13** – Layout do esquema para a etapa de tratamento com POAs .

### 5.3.3 Determinação de Cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Visível (modelo Bel Photonics), fazendo-se a leitura de absorbância no comprimento de onda de absorção máxima da amostra. As análises de cor foram realizadas pela leitura de absorbância no comprimento de onda 400 nm de acordo com o método padrão platina -cobalto expressa em  $mg.L^{-1}PtCo$  (APHA, 1995).

### 5.3.4 Medida de Turbidez

O teste de turbidez é usado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas utilizou-se um turbidímetro da

TECNOPON, modelo TB 1000 com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. Para a análise do efluente bruto diluiu-se 5 vezes com água deionizada e tomando 20 mL da amostra.

### 5.3.5 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, em um aparelho modelo PH21 pH/mV HANNA.

### 5.3.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseia-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido contendo catalisador, à temperatura elevada, e posterior leitura de absorbância no comprimento de onda 620 nm (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é aquecida por 2 horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Os reagentes utilizados também contém íons prata e mercúrio. Prata é um catalisador, e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Para determinar a exatidão do método, utilizou-se como amostra uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg/L, que deve apresentar um resultado de 1065 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> (SALAZAR et al., 2008).

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela 17 e representa o esquema de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

**Tabela 17** - Relação de reagentes para o preparo dos frascos para determinação de DQO.

Reagentes	DQO (Alto Teor)
HgSO <sub>4</sub>	40 mg
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 mL
H <sub>2</sub> O (deionizada)	0,3 mL
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1,0 eq.L <sup>-1</sup>	0,5 mL
Amostra	2,0 mL

Em frascos de digestão foram adicionados 2,0 mL da amostra, 0,5 mL da solução digestora e 2,5 mL da solução catalítica. A mistura foi aquecida à 150 °C por 2 horas. Após

esfriar à temperatura ambiente, foi realizada leitura da absorbância a 620 nm. A concentração de  $O_2$  da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com a solução-padrão de biftalato de potássio ( $HOOC C_6H_4COOK$ ). Foram preparados padrões de solução-padrão com valores de DQO de 20 a 1065  $mgO_2$ . Em caso de amostras com DQO superior a 1065  $mg.L^{-1}O_2$  foram utilizadas alíquotas diluídas.

### **5.3.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)**

A DBO<sub>5</sub> de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. A DBO<sub>5</sub> é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO<sub>5</sub> (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006). Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotou-se os procedimentos reportados a seguir.

#### **5.3.7.1 Aferição da solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,025 mol.L<sup>-1</sup>**

A aferição do padrão secundário  $Na_2S_2O_3$  0,025 mol.L<sup>-1</sup> foi feita por iodometria clássica, utilizando-se como padrão primário  $K_2Cr_2O_7$  0,0042 mol.L<sup>-1</sup>.

#### **5.3.7.2 Preparação e condicionamento da água de diluição**

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da Incubadora).

#### **5.3.7.3 Preparação da solução contendo os nutrientes**

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico (0,25  $mg.L^{-1}$ ), cloreto de cálcio (36,42  $mg.L^{-1}$ ), sulfato de magnésio (22,5  $mg.L^{-1}$ ) e

tampão fosfato pH 7,2 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  /  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada para preparar a amostra em branco da determinação de DBO<sub>5</sub>.

#### **5.3.7.4 Preparação da solução *SEED***

Para a preparação do *seed* (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do *Seed*. Agitou-se a solução durante 1 hora.

#### **5.3.7.5 Procedimento para incubar o “branco”**

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

#### **5.3.7.6 Procedimento para incubar o “seed”**

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução *seed*, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções *seed* (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

#### **5.3.7.7 Preparo das amostras**

Primeiramente preparou-se uma solução diluída contendo 10,0 mL do efluente bruto em 1000,0 mL de água deionizada. Em frascos específicos de DBO foram adicionados

alíquotas da amostra diluída, cujos volumes foram de 25,0 mL, 50,0 mL, 75,0 mL e 100,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

### 5.3.7.8 Quantificação após 5 dias

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a  $36,40 \text{ g.L}^{-1}$  e 2,0 mL de azida de sódio (NaOH / NaI /  $NaN_3$ , 50:14:1), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio  $0,025 \text{ eq.L}^{-1}$  e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarela. Em seguida, adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) utilizou-se a expressão abaixo (Equação 36).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{\text{frasco}} \times dil}{V_{\text{aliqu}}}$$
 (36)

Onde: *DBO*: demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ );

*V<sub>0</sub>*: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

*V<sub>f</sub>*: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que foi incubado por 5 dias (mL);

*B<sub>c</sub>*: volume de branco a ser descontado (mL);

*V<sub>frasco</sub>*: volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

*dil*: fator de diluição adotado (*dil* = 100, neste caso);

*Valiq*: volume de amostra utilizada para os testes (mL);

Para o cálculo de *B<sub>c</sub>* utilizou-se da expressão abaixo (Equação 37):

$$B_c = B_0 - \frac{\sum B}{n} \quad S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (37)$$

Onde: *S.T.*: sólidos fixos (mg.L<sup>-1</sup>);

*M*: massa da cápsula de porcelana com amostra após secura a 105 °C (g);

*M<sub>0</sub>*: massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

*f*: fator de conversão de unidades (106 neste caso);

*V*: volume de amostra (mL);

### 5.3.8 Razão de Biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO)

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000, 2002a; REUSCHENBACH et al., 2003; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Chun e Yizhong (1999) e Jardim e Canela (2004):

DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,2 - Não biodegradável

0,2 < DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,4 - Passível de biodegradação

DBO<sub>5</sub>/DQO > 0,4 - Biodegradável

### 5.3.9 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH (Figura 14), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão

de biftalato de potássio, cobrindo a faixa de 0 - 500 mg.L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico (CI) a curva foi preparada com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, na faixa compreendida entre 0 e 500 mg.L<sup>-1</sup>. O limite de detecção inferior do método é de 2 mg.L<sup>-1</sup> e o desvio médio estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (0,45 mm) e diluída a 25 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C) contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO<sub>2</sub> foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI segundo a expressão (Equação 38):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (38)$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total  
CT = Carbono Total  
CI = Carbono Inorgânico

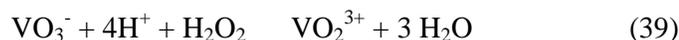


**Figura 14** – Aparelho para análise do carbono orgânico total.

### 5.3.10 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método de adição de metavanadato de amônio. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada

espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio com máximo de absorção em 450 nm, formado pela reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) (Equação 39), (OLIVEIRA et al., 2001; GUIMARÃES et al., 2007).



Uma alíquota de 2,0 mL da amostra foi adicionada em balão volumétrico (V = 10mL) com 1,0 mL de metavanadato de amônio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em meio ácido, sendo em seguida realizada a leitura da absorbância a 450 nm em espectrofotômetro modelo Bel Photonics. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com a solução-padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram preparadas soluções-padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concentrações de 3 a 1500 mg.L<sup>-1</sup>. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1500 mg.L<sup>-1</sup> foram utilizadas alíquotas diluídas. Os resultados foram expresso em mg.L<sup>-1</sup>.

### 5.3.11 Determinação de Fe<sup>+2</sup>

A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão à norma 3500-Fe A. *Phenanthroline Method* do *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Três moléculas de fenantrolina formam quelatos com cada íon de ferro, formando complexo de cor laranja-avermelhado. A intensidade de cor da solução é independente do pH na faixa de 3 a 9. Um pH entre 2,9 e 3,5 garante um desenvolvimento rápido de cor na presença de excesso de fenantrolina. Os padrões coloridos são estáveis ao menos por 6 meses.

Preparo das soluções:

- 1) Solução tampão de acetato de amônio: dissolveu-se 250 g de acetato de amônio (NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) em 150 mL de água deionizada. Adicionou-se 700 mL de ácido acético (concentrado).
- 2) Solução de fenantrolina: dissolveu-se 100 mg de 1,10-fenantrolina monoidratada, em 100 mL de água deionizada com agitação e aquecimento a 80 °C (sem ebulição).

Primeiramente, as amostras foram acidificadas com 1 mL HCl concentrado para cada 50 mL de amostra. Em seguida, sobre 50 mL de amostra acidificada foi adicionado 20 mL da solução de fenantrolina e 10 mL da solução tampão de acetato de amônio. Em seguida, a solução foi vigorosamente agitada e o volume completado a 100 mL com água deionizada, em

balão volumétrico. Deixou-se desenvolver a coloração por 10 min e mediu-se a absorvância da solução a 510 nm. O resultado de ferro solúvel foi calculado segundo uma curva de calibração, utilizando-se como padrão analítico uma solução de sulfato ferroso heptaidratado padronizada.

### **5.3.13 Determinação de Fenol**

Esta metodologia analítica de determinação espectrofotométrica, no visível, consiste na determinação de fenol ou de compostos com grupos fenólicos com médio ou baixo pesos moleculares, formando um complexo com o reagente de Folin, de coloração azul.

Para o preparo do reagente de Folin seguiu-se o seguinte procedimento: limpeza do balão volumétrico com refluxo, por 3 h, utilizando 30 mL de HCl concentrado e 15 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado. Após o tempo de refluxo, lavou-se o balão volumétrico com água deionizada e deixou-se secar a vidraria. Terminada a etapa de limpeza, pesaram-se, diretamente no balão volumétrico, 10 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e 2,5 g de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Adicionou-se 70 mL de água destilada e agitou-se a mistura até a sua solubilização completa. Em seguida, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e 5 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado. Deixou-se, então, reagir em refluxo por 10 h. Completado o tempo de refluxo, adicionaram-se 15 g de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O e completou-se com água para 100 mL. Manteve-se a solução em frasco âmbar vedado e refrigerado.

O procedimento analítico para a determinação de fenol consistiu na formação do complexo em um balão volumétrico de 25 mL, onde colocaram-se 1 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 15 % m/v, 50 µL da amostra e 0,3 mL do reagente de Folin. Agitou-se a mistura e deixou-se reagir por 15 min. Em seguida, completou-se o volume do balão com água deionizada e procedeu-se a medida espectrofotométrica em 760 nm. O resultado de fenol foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear ( $R > 0,99$ ), utilizando-se como padrão analítico a valinina.

### **5.3.14 Determinação de sólidos totais**

O teor de sólidos no efluente foi determinado através de metodologia padrão (APHA, 1998), o qual consistiu na pesagem da massa resultante da evaporação do efluente em estufa, a temperatura de aproximadamente 100 °C.

### 5.3.15 Determinação de cloretos

A determinação dos íons cloretos foi realizada conforme metodologia padrão APHA - AWWA, 1998, fundamentada na reação dos íons cloreto com íons  $Ag^+$ , empregando como solução indicadora o cromato de potássio.

## 5.4 Tratamento Biológico

### 5.4.1 Reagentes

Meios nutrientes, fontes de carbono e nitrogênio utilizados na manutenção preliminar do lodo: cloreto de amônio (1,0 g  $NH_4Cl$ ), fosfato monoácido de potássio (1,0 g  $K_2HPO_4$ ), sulfato de magnésio (0,2 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), sulfato de ferro II (0,01 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), cloreto de cálcio (0,02 g  $CaCl_2$ ), cloreto manganoso (0,002 g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ), molibdato de sódio (0,001 g  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ), fonte de glicose (0,5 g açúcar). Outros sais, ácidos e bases de grau analítico foram utilizados.

### 5.4.2 Reator biológico para aclimação

O reator utilizado no processo de aclimação dos lodos ativados com capacidade de 10 L é apresentado na Figura 15. Difusores de ar circulares foram acoplados em sua base e ligados a uma bomba de ar comprimido.

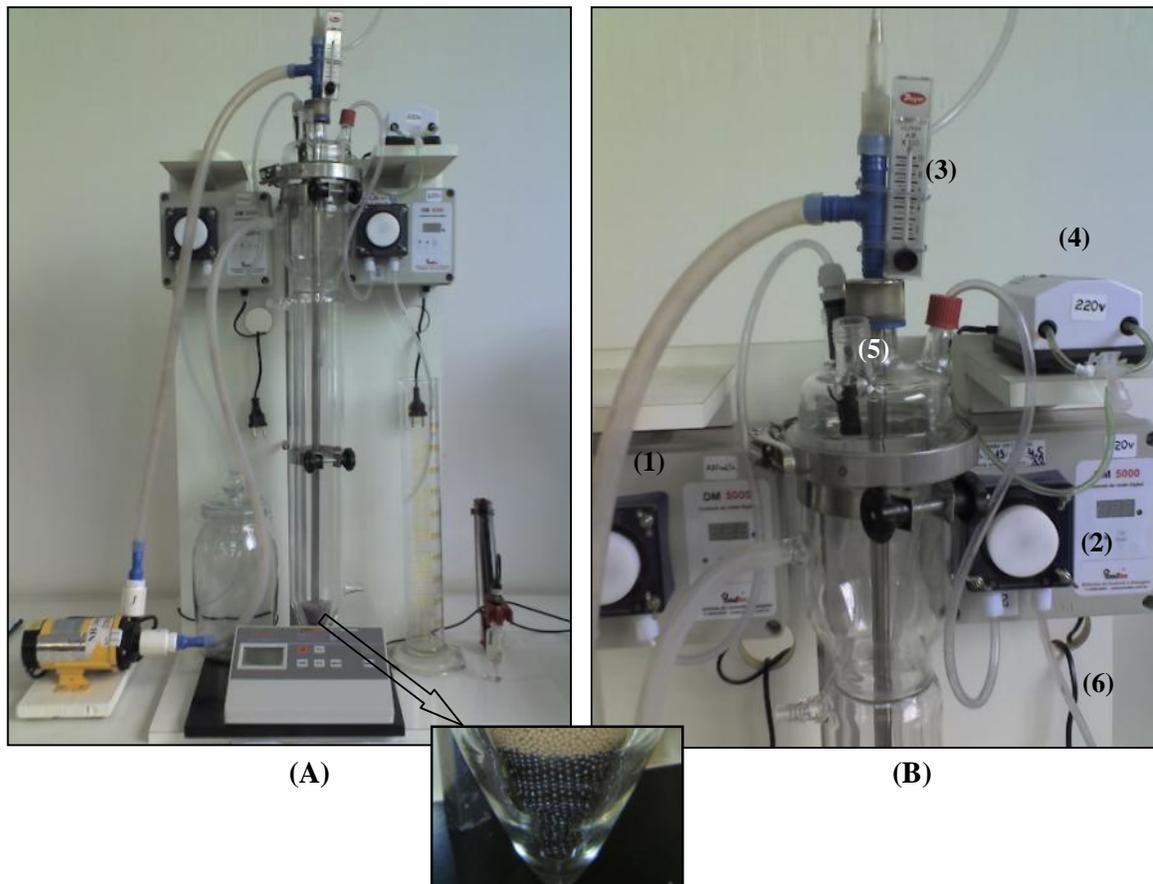


**Figura 15** – Reator biológico para aclimação do lodo ativado .

### 5.4.3 Reator biológico para o tratamento do efluente

#### 5.4.3.1 Biorreator de Leito Fluidizado

O biorreator utilizado no tratamento biológico com lodo ativado foi de leito fluidizado construído similarmente ao da Bioengineering (Wald, Suíça) marca PID Fermenter A WS, com capacidade nominal de 2,2 litros. Na Figura 16 é apresentado um esquema simplificado do reator. O tratamento foi controlado utilizando sensores apropriados no recipiente principal do reator para monitorar variáveis como temperatura, pH inicial, taxa de diluição, vazão de aeração, com e sem pré-tratamento com POAs.



**Figura 16** – (A) Foto do biorreator de leito fluidizado, (B) visualização da parte superior do reator, onde é observado o sistema de controle do processo: 1) bomba dosadora de entrada, 2) bomba dosadora de saída, 3) medidor de vazão de ar, 4) bomba de ar comprimido, 5) saída para monitoramento da temperatura e controle de pH, 6) recipiente de coleta de amostra .

Primeiramente o reator aeróbio foi enchido com 100 g de esferas de aço inoxidável (conforme detalhe da Figura 16A), as quais tinham a função de “quebrar” as bolhas de ar para uma melhor dissolução de oxigênio no meio, 300 g de suporte, 2 L de efluente e o inóculo proveniente do tanque de aeração da ETE da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Em seguida os parâmetros operacionais foram ajustados para temperatura de 30 °C, mantida pela própria bomba de recirculação (Figura 16A), pH, de vazão de alimentação e vazão de ar específico para cada experimento. O reator foi mantido durante 5 a 12 horas com baixa aeração (1/3 da vazão de ar), de modo a conduzir os microrganismos à fixação no meio suporte. Em seguida, o reator foi alimentado gradativamente com o efluente, por um período de 12 a 24 horas, até chegar à vazão afluente desejada, após o que, em apenas 24 horas de seu funcionamento, o reator já se encontrava em regime permanente quanto à degradação do substrato.

O processo contínuo foi conduzido até atingir o estado estacionário, com retiradas periódicas de amostras para a quantificação das variáveis -respostas do processo. Foram determinadas as concentrações de células livres no meio e ao final do processo foi determinada a massa total de células imobilizadas no suporte, para a determinação da eficiência de imobilização.

#### **5.4.4 Lodo Biológico**

O lodo ativado utilizado nos experimentos foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). O lodo coletado foi mantido sob aeração por 24 horas, até o início da aclimação.

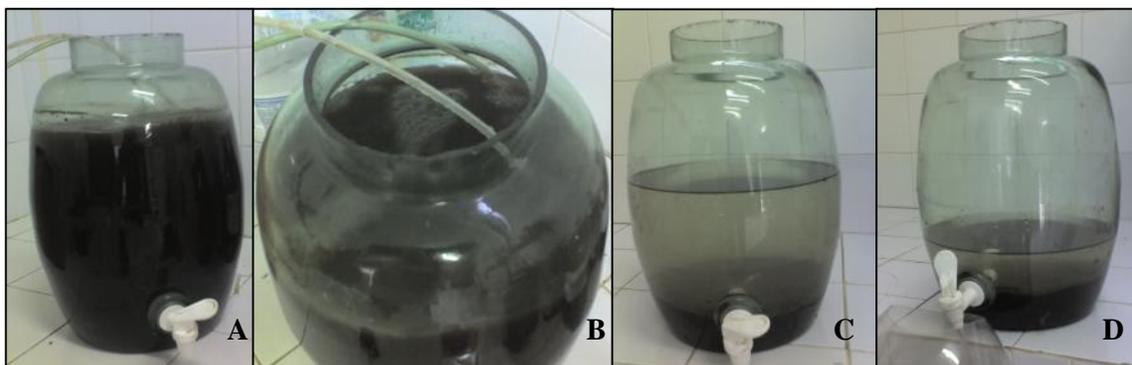
##### **5.4.4.1 Aclimação do Lodo Biológico**

A adaptação dos microrganismos aos compostos orgânicos presentes no efluente é uma fase muito importante para o processo, especialmente para compostos considerados de difícil biodegradação. O período de adaptação pode variar de poucas horas a várias semanas ou meses e é dependente da quantidade e qualidade do inóculo utilizado, bem como das condições que a adaptação é conduzida.

A aclimação do lodo foi feita a princípio com a adição gradativa do meio sintético (fonte de carbono e nutrientes) (Tabela 18) e esgoto sanitário em ciclo de operação de 24

horas por 10 dias, com monitoramento constante da evolução dos microrganismos (Tabela 19), temperatura ( $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e pH (6,5-7,0). Após esse período começou-se a adicionar de forma gradativa o efluente têxtil juntamente com esgoto sanitário, com o monitoramento constante dos microrganismos, até atingir um nível satisfatório com a presença de ciliados, bactérias e rotíferos. Ao final de cada ciclo de adaptação o lodo foi analisado microscopicamente e o impacto da substituição à comunidade microbiana foi avaliado. Quando constatado algum impacto negativo sobre os microrganismos bioindicadores, com o aumento da concentração de efluente, esta foi mantida constante até a recuperação do sistema. Quando o lodo estava adaptado somente com efluente têxtil deu-se início ao planejamento de experimentos no reator de leito fluidizado. O volume total de lodo trabalhado variou entre 1,5 L no início e ao final, após a aclimatação, foi de 3,5 L.

O ciclo de operação do reator biológico para aclimatação do lodo feito a cada 24 horas, está apresentado na Figura 17 onde são exemplificadas as etapas envolvidas no reator durante esse período.



**Figura 17** – Etapas envolvidas na operação do reator para aclimatação do lodo (A) enchimento, (B) aeração (21 h), (C) sedimentação (3 h) e (D) retirada do sobrenadante.

**Tabela 18** – Meio sintético utilizado como fonte de carbono e nitrogênio para manutenção do lodo ativado, formulação feita para 1 L de água.

Reagentes	Quantidade
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,0 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	1,0 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
$\text{CaCl}_2$	0,02 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,002 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,001 g
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	0,5 g

**Tabela 19** – Evolução dos microrganismos no processo de aclimação do lodo ativado com o efluente têxtil.

Aclimação	Substrato			Microrganismos presentes
	Meio Sintético (mL)	Esgoto Sanitário (mL)	Efluente têxtil (mL)	
Coleta inicial	-	-	-	Baixa concentração de ciliados e rotíferos
Alimentação 1	1000	200	Zero	Baixa concentração de ciliados e rotíferos
Alimentação 2	800	400	Zero	Presença de muitos ciliados
Alimentação 3	600	600	Zero	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 4	400	800	Zero	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 5	200	1000	Zero	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 6	200	1000	400	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 7	Zero	1000	800	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 8	Zero	500	1000	Rico em ciliados e presença de bactérias
Alimentação 8	Zero	Zero	2000	Rico em ciliados e presença de bactérias, poucos protozoários
Alimentação 8	Zero	Zero	2000	Rico em ciliados e presença de bactérias poucos protozoários
Alimentação 8	Zero	Zero	2000	Rico em ciliados, bactérias, poucos protozoários
Alimentação 9	Zero	Zero	2500	Presença de bactérias filamentosas ciliados livres e fixos, rotíferos
Alimentação 10	Zero	Zero	3000	Presença de bactérias filamentosas ciliados livres e fixos, rotíferos e protozoários

Alimentação 1 a Alimentação 5 – corresponde ao período de 10 dias.

Alimentação 6 a Alimentação 10 – corresponde ao período de 25 dias.

#### 5.4.4.2 Tratamento por Lodo Ativado

Após o procedimento de aclimação, o lodo foi deixado em repouso por 2 horas para sedimentação e posterior coleta do volume utilizado no tratamento do efluente têxtil no reator de leito fluidizado com células imobilizadas, correspondendo a 10 % do volume do reator.

#### **5.4.4.3 Análises microscópicas de lodos ativados**

Foi utilizado Microscópio ótico Bioval com câmera fotográfica acoplada (Figura 18), lâminas, e lamínulas de preparo simples.



**Figura 18** – Microscópio ótico Bioval usado nas análises microscópicas do lodo.

Procedimento: sob a lâmina foi adicionado 1 a 2 gotas de amostra de lodo homogeneizado e a lamínula foi sobreposta. A visualização da amostra foi realizada em aumento 100X e 400X. Com a realização dessa movimentação foram escolhidos cinco pontos bem distribuídos para observação mais detalhada.

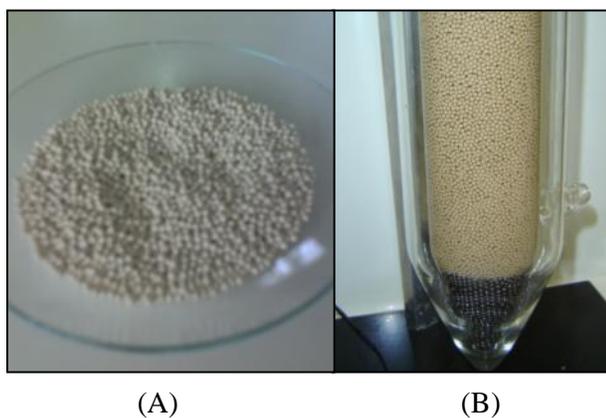
#### **5.4.4.4 Determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST)**

Representa a porção dos sólidos totais que se encontra em suspensão e/ou precipitado, que fica retido ao filtrá-lo em um filtro de papel previamente tarado. O procedimento consiste, primeiramente, na taragem do papel de filtro em estufa a 80 °C por 1 hora, e posterior filtração de 25 mL de amostra (por ação da gravidade ou vácuo). O material retido é, então, levado novamente à estufa nas mesmas condições citadas anteriormente e, por fim, condicionado em dessecador até temperatura ambiente, pesando-se em seguida.

#### **5.4.5 Suporte de Imobilização**

Foi usado como suporte esferas de zeólita tipo NaX adquiridas da empresa Plury Química S.A. (Diadema/SP), cuja granulometria é dada por esferas com cerca de 44 % da

massa total com diâmetro médio de 2,58 mm e 44 % com diâmetro médio de 2,17 mm (Figura 19). Visando à remoção de compostos previamente adsorvidos no suporte, as zeólitas foram submetidas, antes de serem utilizadas, a um pré-tratamento no qual se colocaram as esferas em um Erlenmyer com uma solução de ácido clorídrico 0,5 % na proporção de 1:5 (massa de esferas: volume de solução) e mantiveram-se as mesmas sob agitação durante 4 h. Após, as zeólitas foram lavadas com uma corrente de água destilada durante 24 h e secas em estufa sob temperatura de 105 °C.



**Figura 19** – (A) Suporte de imobilização esferas de zeólitas (B) esferas de zeólita após o tratamento para neutralização .

#### **5.4.6 Imobilização das Células de Cultura Mista de Microrganismos**

As células foram imobilizadas *in situ* no suporte por adsorção natural, contato direto do inóculo com o suporte no início do processo de tratamento.

#### **5.4.7 Cálculo da Concentração de Células livres e Quantidade de Células imobilizadas**

A concentração de células livres no meio de fermentação foi correlacionada com a massa seca de células ( $\text{g.L}^{-1}$ ) por meio de uma curva de calibração. A quantidade de células imobilizadas no suporte foi determinada por diferença da massa seca de fermentação foi determinada pela leitura da absorbância a 640 nm em espectrofotômetro BEL PHOTONICS e o suporte antes e depois do contato com as células no meio de fermentação. A pesagem em ambos casos foi feita após secagem em estufa a 100 °C até massa constante.

#### 5.4.8 Eficiência de imobilização ( $i_{\text{imob}}$ %)

$$i_{\text{imob}} = ((m_{\text{imob}})/(m_{\text{imob}} + m_{\text{liv}})) \times 100$$

onde:  $m_{\text{imob}}$  = massa total de células imobilizadas no suporte no instante  $t$ .

$m_{\text{liv}}$  = massa total de células livres no meio no instante  $t$ .

### 5.5 Delineamento Experimental

#### 5.5.1 Estudo com POAs - Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal $L_{18}$ )

Para a otimização dos parâmetros a serem testados (variáveis dependentes), foi realizado o planejamento estatístico fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi  $L_{18}$ , para o qual as variáveis respostas foram DQO, cor, turbidez e COT (Carbono Orgânico Total). As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram : pH, temperatura, concentração de Fenton, presença ou ausência de UV e vazão de ozônio.

As Tabelas 20 e 21 apresentam o níveis escolhidos para cada variável e o arranjo ortogonal  $L_{18}$ , respectivamente, no tratamento com POAs. Os níveis referentes a cada fator foram selecionados baseados em dados disponíveis na literatura e respeitando os limites físicos que permitiram a sua preparação.

Para as análises estatísticas foram utilizados os *softwares* STATISTICA 8.0, MINITAB 14, Origin 6.0 e planilha Excel (Windows 2003) (RIBEIRO e FERREIRA, 2008).

**Tabela 20** – Fatores de controle e níveis para o tratamento com POAs.

Variáveis de Controle (Fatores)	Níveis		
	1	2	3
A – UV (27 W/ $\lambda = 254$ nm)	Sem	Com	-
B – pH	2	3	4
C – Temperatura (°C)	25	30	35
D – Concentração de Fenton (mL.L <sup>-1</sup> )	0	7,5*	10**
E – Vazão de Ozônio (L.min <sup>-1</sup> )	0	2	4
F – Coluna Vazia	-	-	-
G – Coluna Vazia	-	-	-
H – Coluna Vazia	-	-	-

\*Concentração: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 7,5 mL.L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup>= 8,5 mL.L<sup>-1</sup>.

\*\*Concentração: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 mL.L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup>=11 mL.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 21** – Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>18</sub> para o tratamento com POAs.

Exp n°	A UV	B pH	C Tempe ratura	D Conc Fenton	E Vazão de O <sub>3</sub>	F Coluna Vazia	G Coluna Vazia	H Coluna Vazia
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3
13	2	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3
15	2	2	3	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2
17	2	3	2	1	3	1	2	3
18	2	3	3	2	1	2	3	1

**5.5.2 Tratamento Biológico - Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L<sub>4</sub>)**

As Tabelas 22 e 23 apresentam os fatores e níveis escolhidos para o tratamento biológico com células imobilizadas e o arranjo ortogonal L<sub>4</sub>, operando em dois níveis com três fatores, respectivamente.

**Tabela 22** – Fatores de controle e níveis para o tratamento biológico .

Variáveis de Controle (Fatores)	Níveis	
	1	2
A – Pré-tratamento com POAs	Sem	Com
B – Vazão de Aeração (mL.min <sup>-1</sup> )	100	300
C – Taxa de diluição (h <sup>-1</sup> )	0,01	0,08

**Tabela 23** – Arranjo Ortogonal de Taguchi L<sub>4</sub> para o tratamento biológico.

Exp n°	A	B	C
	Pré-Tratamento POAs	Vazão de aeração	Taxa de diluição
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Características do Efluente

A caracterização do efluente têxtil foi realizada segundo os aspectos físico-químicos mais relevantes, como pH, cor, DQO, DBO<sub>5</sub>, turbidez, sólidos totais, fixos e dissolvidos, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, razão entre DBO<sub>5</sub>/DQO. A Tabela 24 apresenta a caracterização física e química do efluente têxtil “in natura” de acordo com parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05. A razão DBO<sub>5</sub>/DQO inferior a 0,2 (0,13) indicou que grande parte da matéria orgânica presente no efluente é resistente à oxidação biológica, sugerindo, portanto, a necessidade de empregar processos de pré-tratamentos para remover os compostos biorefratários e/ou tóxicos ou promover sua degradação parcial a fim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos remanescentes (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006). As análises de cor e turbidez demonstram que o efluente é altamente colorido.

**Tabela 24** – Características físico-químicas do efluente têxtil *in natura*.

Parâmetros	Características	Padrões de Lançamento*
Cor verdadeira (Pt Co)	604,62	Ausência
Turbidez (NTU)	83,9	Ausência
pH	7 – 8	5 – 9
Odor	Irritante	-
DQO (mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	900 – 1200	8
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	109,31	60
DBO/DQO	0,13	-
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	181,70	-
Sólidos Suspensos/Fixos/Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )	60 / 30 / 30	-
Sólidos Dissolvidos/Fixos/Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )	1860 / 640 / 1220	-
Sólidos Totais/Fixos/Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )	1920 / 670 / 1250	-
Sólidos Sedimentáveis (mg.L <sup>-1</sup> )	10	20
Óleos e graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	< 1	150
Alcalinidade Total (mg.L <sup>-1</sup> como CaCO <sub>3</sub> )	300	-

\*Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos – Anexo A e B, Artigo 18 CESTESB e resolução CONAMA 357/05 respectivamente. (-) Não Determinado.

A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos das análises de inorgânicos presentes no efluente. Vários compostos inorgânicos identificados não são previstos na legislação. De acordo com a legislação federal para lançamento de efluentes em corpos d'água - Artigo 34: Resolução 357/05, todos os parâmetros estão dentro dos limites aceitáveis.

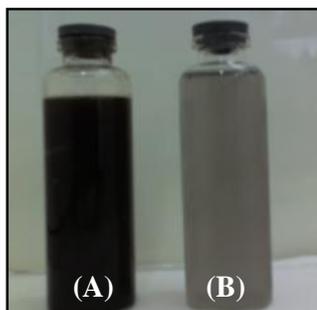
**Tabela 25** – Resultados das análises de compostos inorgânicos presente no efluente têxtil *in natura* determinados por Absorção Atômica.

Parâmetros	Resultado para o efluente (mg.L <sup>-1</sup> )	Padrões de Lançamento* (mg.L <sup>-1</sup> )
Cálcio	18,8	-
Cloro	0,1	-
Cobre	0,06	1,0
Cromo	< 0,13	0,1
Cádmio	0,013	0,2
Ferro	5,3	15,0
Chumbo	< 0,4	0,5
Zinco	0,2	5,0
Níquel	0,1	2,0
Estanho	< 0,70	4,0
Fósforo	25,6	-
Fenol	0,21	0,5
Sulfeto	< 0,04	1,0
Sulfato	612,0	-
Cloreto	763,3	-
Sódio	543,5	-
Enxofre	184,3	-

\*Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos – Anexo A e B, Artigo 18 CETESB e resolução CONAMA 357/05 respectivamente. (-) Não Determinado.

A análise da Tabela 25 indica que alguns parâmetros de caracterização do efluente têxtil apresentam-se com elevado grau de concentração. Apesar do fósforo não estar representado pelo artigo 18 da CETESB e artigo 34 do CONAMA 357/05, sua concentração é representativa no efluente e em altos teores influencia significativamente em processos de eutrofização da biota aquática, visto que esse é o principal elemento utilizado no controle da eutrofização (SPERLING, 2005). Nota-se ainda a presença elevada de cloreto, sódio e sulfato elementos esses característicos do processo e corantes utilizados.

A Figura 20(A) apresenta o aspecto do efluente bruto sem filtrar e a Figura 20(B) apresenta o aspecto do efluente após a filtragem para a remoção dos sólidos.



**Figura 20** – (A) Efluente bruto sem filtragem prévia. (B) Efluente após a filtragem.

## 6.2 Otimização do Tratamento Físico-Químico

O efluente, *in natura* e sem filtração, foi submetido a três tipos de agentes precipitantes e os resultados de DQO, cor e turbidez nas diversas concentrações e valores de pH testados quando se usou o cloreto férrico, solução saturada de sulfato de alumínio e polieletrólito não iônico são mostrados nas Tabelas 26, 27 e 28 respectivamente. Os gráficos de DQO, cor e turbidez para os diferentes agentes e pH testados são mostrados nas Figuras 21 (A), (B) e (C), 22(A), (B) e (C) e 23(A), (B) e (C) respectivamente.

A Tabela 29 apresenta os resultados de volume de precipitado gerado para todos os agentes empregados nos diferentes pH.

**Tabela 26** – Resultados de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para o efluente tratado com os três agentes precipitantes e/ou floculantes em diferentes pH.

Vol (mL)	FeCl <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (10 % m/m)			Polieletrólito (1 % m/m)		
	pH			pH			pH		
	7,0	8,0	9,0	8,0	9,0	10,0	7,0	8,0	9,0
10	488,25	462,35	646,82	451,03	510,90	488,25	918,24	979,73	1300,13
20	313,49	442,94	643,58	449,41	506,05	478,53	1083,30	1267,75	1429,56
30	297,31	433,23	506,05	410,57	455,88	434,80	1513,71	1442,51	1678,77
40	350,71	468,83	483,39	412,20	478,54	429,99	1604,32	1830,86	1853,52
50	<b>263,33</b>	455,88	478,54	<b>384,69</b>	455,88	428,37	1597,85	2083,28	2290,40

**Tabela 27** – Resultados de Cor (Pt Co) para o efluente tratado com os três agentes precipitantes e/ou floculantes em diferentes pH.

Vol (mL)	FeCl <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (10 % m/m)			Polieletrólito (1 % m/m)		
	pH			pH			pH		
	7,0	8,0	9,0	8,0	9,0	10,0	7,0	8,0	9,0
10	728,92	593,75	630,14	405,12	513,87	608,30	1056,50	1020,08	1114,70
20	215,24	328,06	335,34	328,06	419,05	502,76	1005,52	1020,08	1114,70
30	207,96	266,20	313,51	288,03	331,70	499,12	1005,52	932,73	1143,82
40	178,84	207,96	419,05	291,67	386,30	451,81	1005,52	925,45	998,24
50	<b>153,37</b>	320,78	415,41	<b>288,03</b>	309,87	462,72	969,12	852,88	983,68

**Tabela 28** – Resultados de Turbidez (NTU) para o efluente tratado com os três agentes precipitantes e/ou floculantes em diferentes pH.

Vol (mL)	FeCl <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (10 % m/m)			Poli-eletrólito (1 % m/m)		
	pH			pH			pH		
	7,0	8,0	9,0	8,0	9,0	10,0	7,0	8,0	9,0
10	351,50	89,50	125,75	91,55	85,25	173,75	224,50	233,50	298,50
20	54,75	34,50	43,50	30,50	78,75	43,25	213,50	190,00	184,00
30	15,68	56,75	28,50	43,00	73,75	48,75	187,50	156,50	163,00
40	12,30	60,25	28,75	40,00	59,50	46,25	159,00	163,00	152,50
50	<b>12,85</b>	97,50	28,50	<b>44,50</b>	37,25	45,00	162,50	153,00	176,50

**Tabela 29** – Resultados de volume de precipitado gerado para todos os agentes empregados nos diferentes pH.

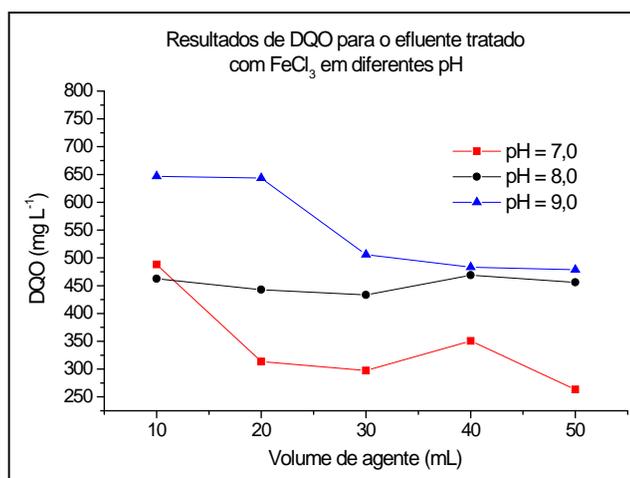
Volume Agente (mL)	FeCl <sub>3</sub>			Solução Saturada Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			Poli-eletrólito não iônico		
	Volume de Precipitado (mL)			Volume de Precipitado (mL)			Volume de Precipitado (mL)		
	pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 7	pH = 8	pH = 9
10	12	10	12	220	130	130	NP	NP	NP
20	21	22	24	242	246	>250	NP	NP	NP
30	30	30	32	>250	>250	>250	NP	NP	NP
40	38	38	38	>250	>250	>250	NP	NP	NP
50	48	52	44	>250	>250	>250	NP	NP	NP

NP – Não Precipitou.

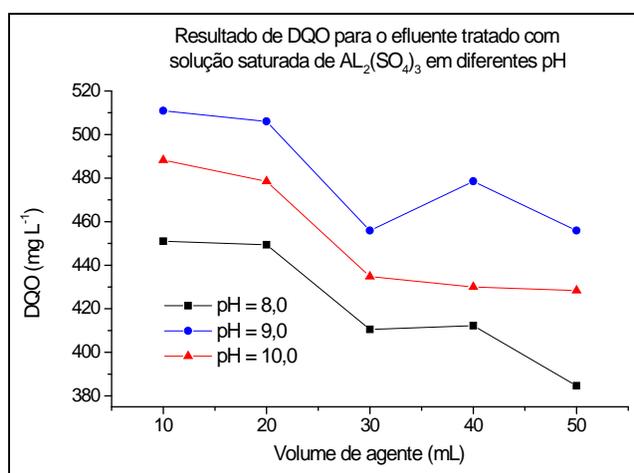
A Figura 21 apresenta os resultados de DQO para o efluente tratado com os diferentes agentes precipitantes e diferentes pH. Observou-se claramente que houve um decréscimo no valor da DQO quando se empregou o cloreto férrico (Figura 21(A)) e a solução saturada de sulfato de alumínio (Figura 21(B)), sendo que para tanto foi necessário 50 mL de desses agentes. Para o cloreto férrico notou-se que o valor de pH = 7,0 apresentou o melhor resultado na redução da DQO com relação ao efluente *in natura* (77 %) sendo esse valor de pH otimizado para todo o tratamento seguinte. Para a solução saturada de sulfato de alumínio o pH ideal foi 8,0, apresentando uma porcentagem de redução da DQO da ordem de 66 %.

Segundo Metcalf; Eddy, 1991 o uso de sulfato de alumínio e cloreto férrico como agentes precipitantes permite obter efluentes bastante clarificados. O grau de clarificação do efluente final depende da quantidade utilizada de coagulante. Remoções de 80 a 90 % de sólidos suspensos totais, de 40 a 70 % de DBO<sub>5</sub> e 30 a 70 % de DQO, podem ser alcançadas por meio da precipitação química seguida de remoção dos flocos.

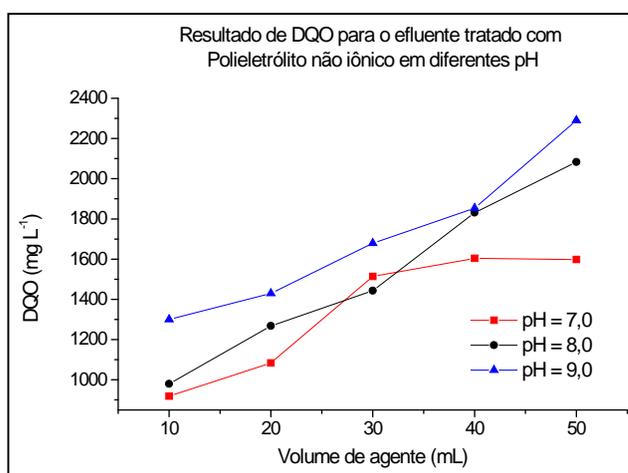
Como se pode notar na Tabela 26 o polieletrólito (1 % m/m) não apresentou bom desempenho quanto à redução da matéria orgânica expressa na análise de DQO. Pelo contrário, de uma forma gradativa ocorreu o aumento de matéria orgânica no sistema à medida que se aumentava o volume deste agente. Isso nos indica que este agente não atuou no sistema como precipitante e/ou floculante. Na Figura 21(C) é possível observar que o aumento do pH e o aumento do volume de polieletrólito caracterizaram também o aumento da DQO do efluente, sendo que no pH 7,0 observou-se uma aparente estabilização a partir da adição de 30 mL de polieletrólito, conforme pode ser observado na Tabela 29, não houve a formação de precipitado em nenhuma das situações empregadas.



(A)



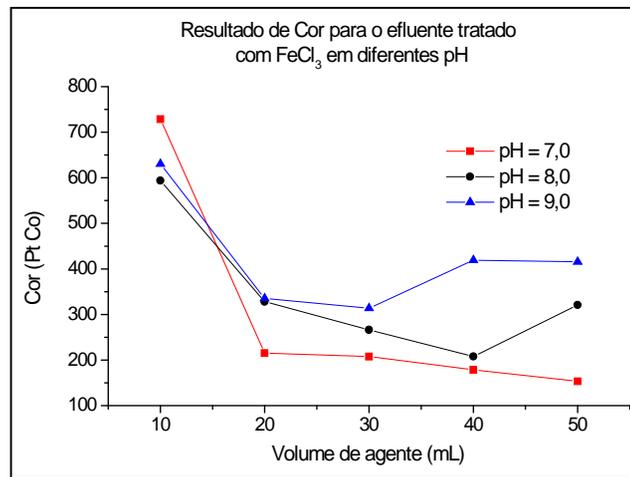
(B)



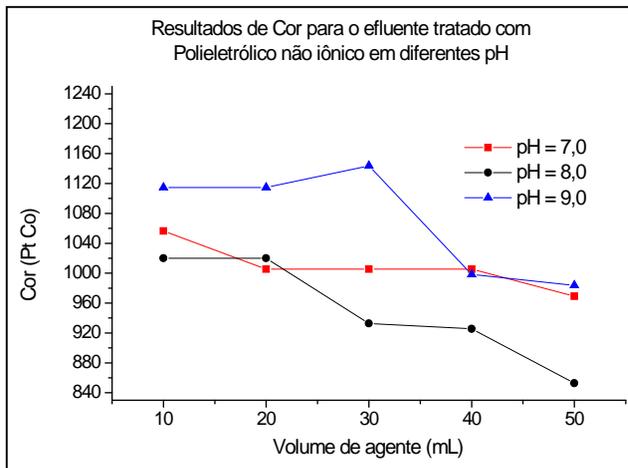
(C)

**Figura 21** - Resultados de DQO para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: (A) tratamento com FeCl<sub>3</sub>, (B) tratamento com solução saturada de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e (C) tratamento com polieletrólito não iônico.

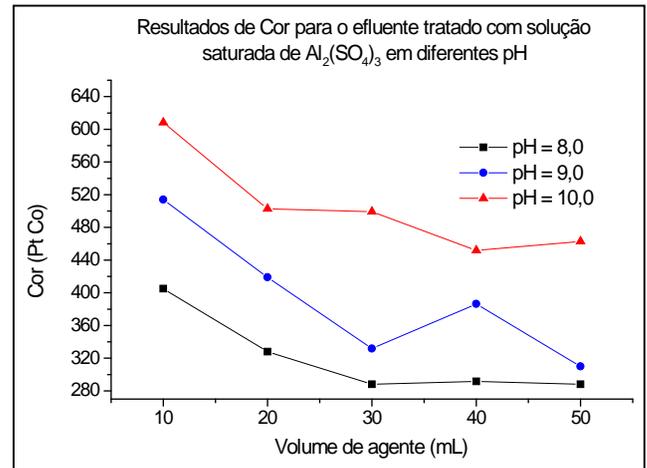
Quanto à cor e turbidez houve uma queda gradativa em alguns casos, conforme pode ser observado nas Figuras 22(A), (B) e (C) e nas Figuras 23(A), (B) e (C). Segundo Hassemer et al., (2006) se a remoção da cor com determinado tipo de agente for insuficiente, é resultado de uma fraca floculação (Tabela 29) devido a certos tipos de corantes, o que se pode visivelmente notar, pois em nenhum dos casos houve formação de precipitado ou flocos que pudesse comprovar sua ação.



(A)



(B)

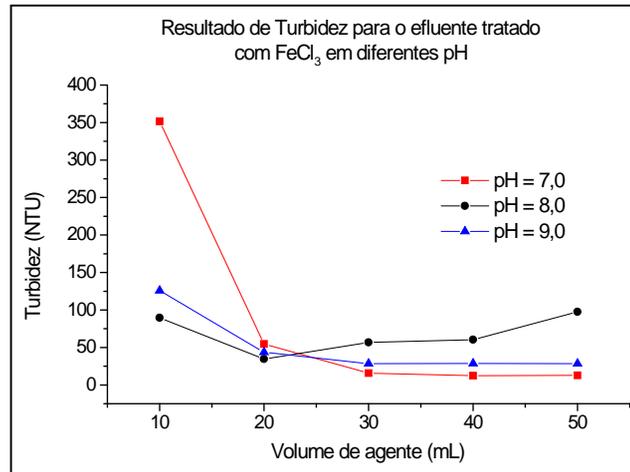


(C)

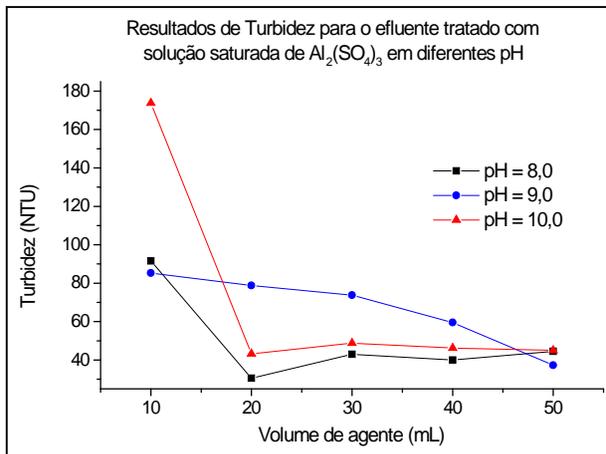
**Figura 22** – Resultados de cor (Pt Co) para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: (a) tratamento com  $\text{FeCl}_3$ , (b) tratamento com solução saturada de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e (c) tratamento com polieletrólito não iônico.

Embora o cloreto férrico tenha apresentado melhores resultados de precipitação e de remoção da cor, a possível presença de ferro solúvel na amostra após a filtragem pode

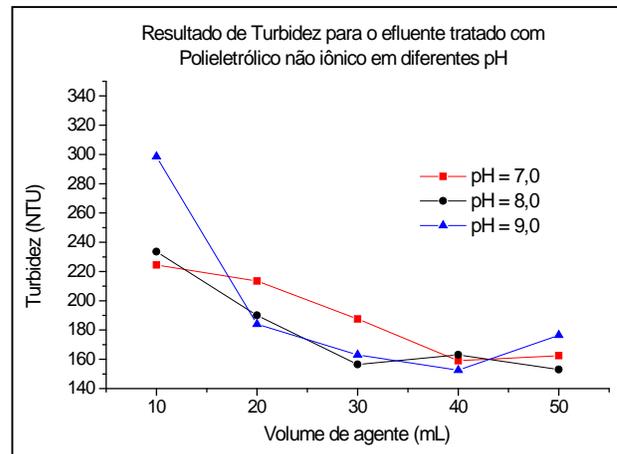
também ter comprometido a melhor remoção da cor e turbidez do efluente conforme pode ser observado na Figura 23(A).



(A)



(B)



(C)

**Figura 23** – Resultados de Turbidez (NTU) para o tratamento físico-químico do efluente com os diferentes agentes precipitantes em diferentes pH, onde: ( A) tratamento com FeCl<sub>3</sub>, (B) tratamento com solução saturada de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e (C) tratamento com polieletrólito não iônico.

Como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico apresentaram resultados próximos decidiu-se efetuar as próximas etapas (estudo dos POAs) empregando estes dois agentes precipitantes para analisar suas contribuições para o sistema como um todo. É evidente que a aplicação de uma única tecnologia não necessariamente proporciona um bom tratamento para os diferentes tipos de efluentes produzidos. Um sistema híbrido, com tecnologias integradas, pode levar a excelentes resultados de remoção de poluentes. Nos Anexos C, D e E é possível

verificar os efeitos principais em relação à média para % de redução da DQO, o modelo linear, a análise de variância e o gráfico de contorno para o tratamento físico-químico com o emprego dos três agentes precipitantes propostos.

### 6.3 Processos Oxidativos Avançados

Para dar início ao estudo com os POAs na planilha L<sub>18</sub> proposta, fez-se a aferição do peróxido de hidrogênio e efetuaram-se os procedimentos para obtenção das curvas de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (curva 1) e absorvância interferente (Curva 2) para a análise da interferência do peróxido de hidrogênio conforme procedimento descrito no capítulo 5. Obteve-se como resultados as curvas de calibração, conforme mostrado a seguir.

1. Curva de calibração para o metavanadato de amônio (Curva 1)

$$[H_2O_2]_{\mu g} = (Abs_{meta} + 0,02336) / 8,49334 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0,9993$$

2. Curva de DQO sendo a amostra = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BV 100mL) (Curva 2)

$$Abs_{interf} = -0,00111 + (74,2568 * [H_2O_2]g) \quad R^2 = 0,9995$$

3. Curva de DQO (padrão Biftalato de Potássio - segundo o Standard Methods 20ª Edition)

$$DQO = (Abs - 0,00199) / 3,11095 * 10^{-4} \quad R^2 = 0,9998$$

O efluente, como dito anteriormente, foi submetido a agentes precipitantes e/ou floculantes e os resultados otimizados de volume de sedimentação, DQO, cor e turbidez nas melhores concentrações e valores de pH testados para o sulfato de alumínio e o cloreto férrico estão representados nas Tabelas 30 e 31 respectivamente. Esses são os valores utilizados como pré-tratamento do efluente para a etapa com os POAs.

A seleção de fatores que influenciaram na degradação do efluente por POAs (Fenton, foto-Fenton e estes processos combinados com ozonização) foi realizada através do método estatístico de Taguchi. Todos os experimentos foram realizados em reator tubular, usando 3 L

de efluente. O tempo de reação dos experimentos foi de duas horas, sendo que alíquotas para determinações analíticas foram retiradas a cada 10 minutos durante os experimentos.

**Tabela 30** – Resultados das análises com  $\text{FeCl}_3$  em  $\text{pH} = 7,0$ .

<b>Volume Agente (mL)</b>	<b>Volume Precip (mL)</b>	<b>DQO <math>\text{mgO}_2/\text{L}</math></b>	<b>Cor PtCo</b>	<b>Turbidez NTU</b>
50	48	263,33	153,37	12,85

**Tabela 31** – Resultados das análises com solução saturada de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em  $\text{pH} = 8,0$ .

<b>Volume Agente (mL)</b>	<b>Volume Precip (mL)</b>	<b>DQO <math>\text{mgO}_2/\text{L}</math></b>	<b>Cor PtCo</b>	<b>Turbidez NTU</b>
50	>250	384,69	288,03	44,50

O efluente foi tratado previamente com os agentes precipitantes e em seguida foi executada a matriz  $L_{18}$  proposta e ao final desta etapa viu-se a necessidade, mediante os resultados obtidos, de executar uma nova matriz  $L_{18}$  sem o pré-tratamento físico-químico para verificar o comportamento do efluente. Os valores de DQO para as três matrizes realizadas já foram corrigidos quanto às interferências da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cloretos e íons ferro.

### 6.3.1 Efluente Pré-Tratado com a Solução Saturada de $Al_2(SO_4)_3$

A Tabela 32 apresenta os resultados para DQO da matriz L<sub>18</sub> quando se empregaram os POAs após pré-tratamento com o agente precipitante sulfato de alumínio.

**Tabela 32** – Resultados de % de redução da DQO e do COT quando se usou a solução saturada de  $Al_2(SO_4)_3$  como pré-tratamento para os POAs.

Ensaio	DQO pós POAs	**% redução	**% redução	***% redução	DQO pós POAs	**% redução	**% redução	***% redução	****% redução
	1ª Batelada*	pós Fís-quí	pós POA	pós Fís-quí/POA	(2ª Batelada)*	pós Fisquí	pós POA	pós Fisquí/POA	do COT
1	242,69	66,89	78,73	15,03	247,54	71,54	78,30	8,64	66,66
2	224,74	71,68	80,30	10,73	223,44	69,85	80,42	13,14	71,06
3	170,88	70,98	85,02	16,52	163,97	70,13	85,63	18,09	68,88
4	173,88	72,39	84,76	14,60	170,4	72,10	85,07	15,24	73,17
5	188,84	79,15	83,45	5,15	175,31	78,59	84,64	7,15	71,80
6	218,75	75,21	80,83	6,96	207,36	72,67	81,83	11,19	70,42
7	275,59	71,40	75,85	5,86	266,11	70,98	76,68	7,43	68,02
8	140,97	71,40	87,65	18,53	135,54	70,98	88,12	19,45	67,41
9	197,81	68,02	82,66	17,71	200,94	68,16	82,39	17,27	68,63
10	206,79	69,85	81,88	14,69	218,61	68,44	80,84	15,33	73,17
11	173,88	72,39	84,76	14,60	176,83	69,85	84,50	17,34	65,87
12	152,93	71,40	86,60	17,55	146,29	72,11	87,18	17,29	65,56
<b>13</b>	<b>126,01</b>	<b>64,08</b>	<b>88,96</b>	<b>27,97</b>	<b>111,73</b>	<b>64,22</b>	<b>90,21</b>	<b>28,81</b>	<b>72,06</b>
14	164,90	73,37	85,55	14,23	165,58	74,64	85,49	12,69	66,60
15	191,83	68,02	83,19	18,23	191,29	68,44	83,23	17,77	69,66
16	185,84	69,85	83,71	16,56	172,92	70,70	84,84	16,67	71,84
17	206,79	66,47	81,88	18,81	217,01	66,47	80,98	17,92	56,11
18	161,91	71,68	85,81	16,46	151,11	70,98	86,76	18,18	70,74

\* resultado de DQO corrigida em relação à interferência do  $H_2O_2$ , cloretos e ferro.

\*\* Porcentagem de redução em relação a DQO *in natura*.

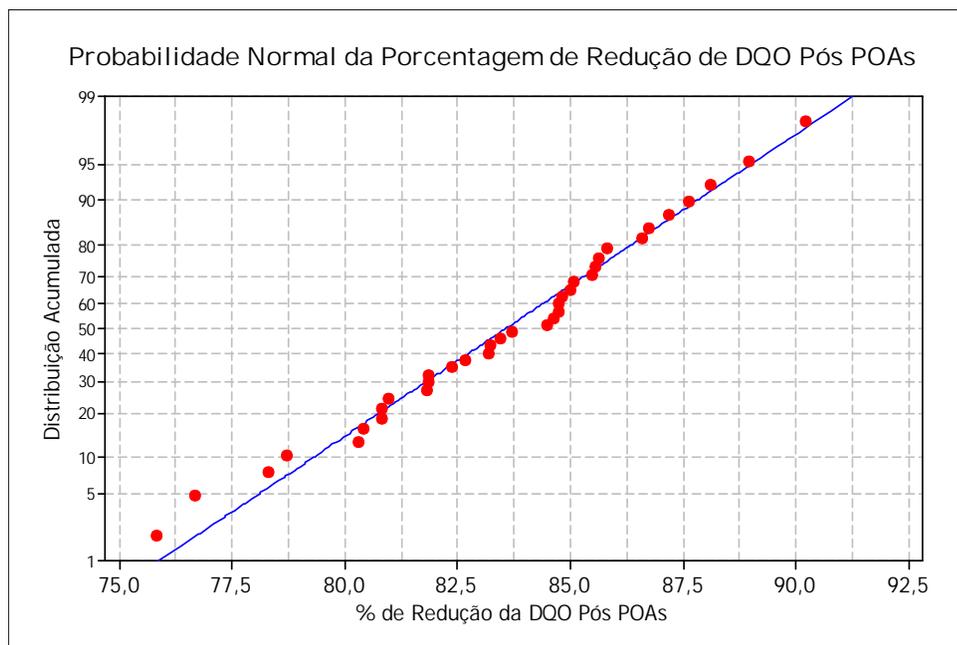
\*\*\* Porcentagem de redução entre o tratamento físico-químico e POAs.

\*\*\*\* Porcentagem de redução do COT com relação ao valor inicial (para o efluente *in natura*).

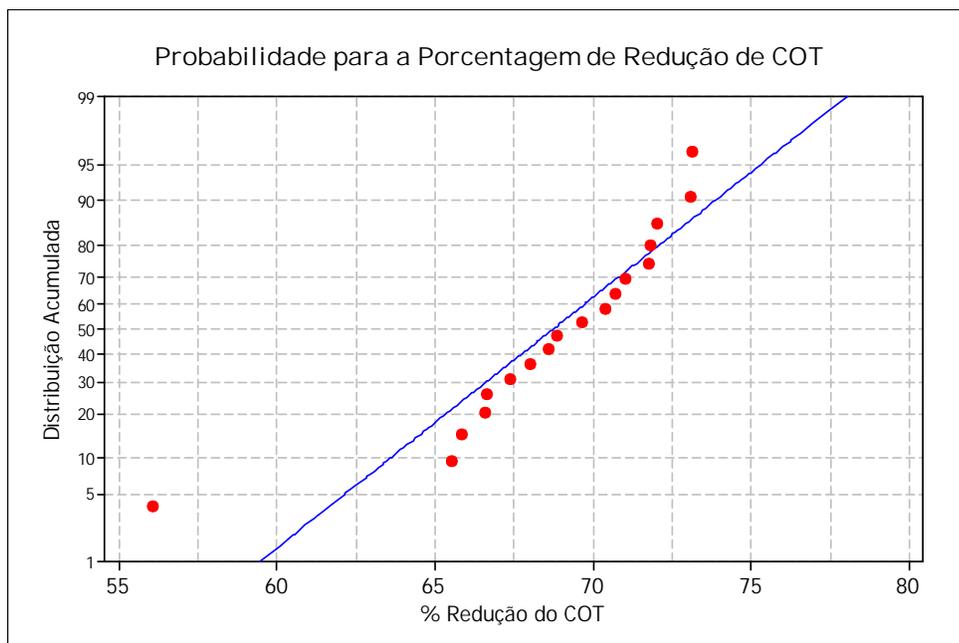
A condição experimental na qual se observou a maior porcentagem de redução de DQO (da ordem de 90 %) do efluente têxtil após os dois processos de tratamento propostos, foi o experimento 13 (Tabela 32), no qual os volumes adicionados de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  (11 mL e 10 mL, respectivamente), estiveram no nível médio, o que indica uma possível influência positiva na menor concentração destes reagentes sobre a redução de DQO. Também, observou-se nesse ensaio, que a porcentagem de redução do COT apresentou valor elevado da

ordem de 72 % nas condições experimentais propostos pela configuração de Taguchi L<sub>18</sub>, com utilização do tempo total de reação igual a 120 min.

As Figuras 24 e 25 apresentam os gráficos de probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de DQO e COT respectivamente, no estudo exploratório de tratamento do efluente têxtil. Pela Figura 24 pode-se verificar que os 36 pontos experimentais obtidos pela matriz L<sub>18</sub> de Taguchi estão ordenados de modo normal. Em virtude do erro experimental, ocorre uma dispersão natural das medidas. Em um gráfico de probabilidade normal percentual, pontos que se encontram fora da reta devem ser descartados, o que acontece com os pontos notados no gráfico de probabilidade normal para resposta da porcentagem de redução do COT da Figura 25.



**Figura 24** – Resultado de porcentagem de Redução da DQO para o efluente pré-tratado com  $Al_2(SO_4)_3$  e POAs.



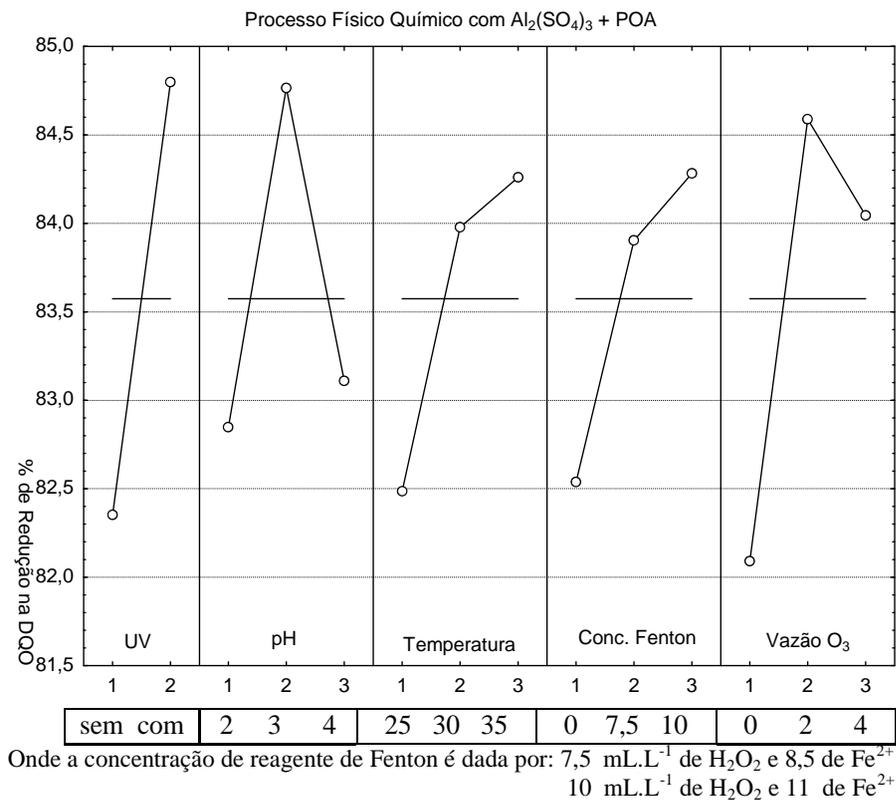
**Figura 25** – Resultado de porcentagem de Redução do COT para o efluente pré-tratado com  $Al_2(SO_4)_3$  e POAs.

A Tabela 33 mostra a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil com solução saturada de sulfato de alumínio e pós POAs.

**Tabela 33** – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de DQO, para o efluente pré-tratado com  $Al_2(SO_4)_3$  e pós POAs.

Fatores	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Soma da Média dos Quadrados	F	p
UV	1	53,878	53,878	6,39	0,018
pH	2	25,966	12,983	1,54	0,233
Temperatura	2	21,827	10,913	1,29	0,291
Conc. de Fenton	2	20,188	10,094	1,19	0,318
Vazão de $O_3$	2	41,447	20,723	2,46	0,105
Erro	26	218,951	8,421		

Pela análise de variância da Tabela 33, verifica-se que o fator mais significativo no processo estudado na matriz  $L_{18}$  é a presença de UV, com F igual a 6,39 e p-valor igual a 0,018 (com 98,2 % de confiança). Os demais fatores não se demonstraram estatisticamente significativos ao processo de tratamento do efluente têxtil, nas condições experimentais adotadas na matriz de Taguchi  $L_{18}$ . A Figura 26 apresenta o gráfico dos efeitos principais em relação ao percentual de redução da DQO para o efluente pré-tratado com solução saturada de  $Al_2(SO_4)_3$  e pós tratado com POAs.



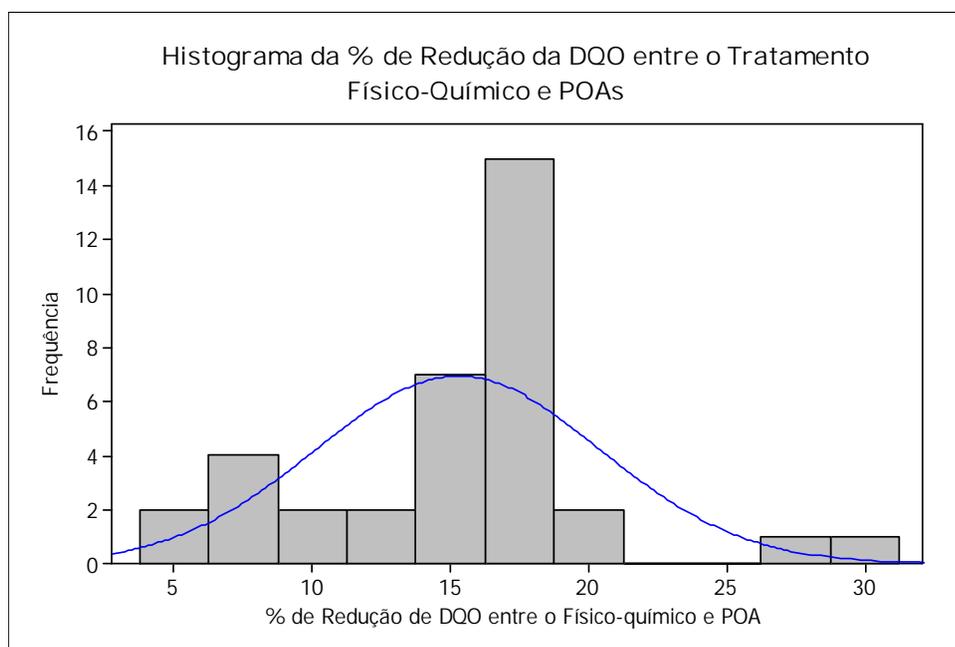
**Figura 26** – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução da DQO para o efluente pré-tratado com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e pós POAs.

Nota-se na Figura 26 que foram conseguidos resultados bastante elevados de porcentagem de redução de DQO com valores da ordem de 85 % e que os níveis mais significativos dos efeitos de cada parâmetro analisado foram a presença de UV, pH = 3,0, temperatura de 35 °C, reagente de Fenton no nível 3 mas com pouca diferença com relação ao nível 2 e vazão de ozônio no nível 2 correspondendo a 2,0 mL.L<sup>-1</sup>.

Importante salientar que o pH novamente mostrou-se como um fator de grande importância para estes processos. Visto que, como já conhecido na literatura, o pH = 3,0 é indicado como sendo o melhor valor para se obter o melhor rendimento do reagente Fenton, como é constatado neste trabalho. Conforme pode ainda ser verificado na Figura 26 os efeitos dos fatores Ozônio e Fenton foram menores quando ambos estão ajustados no nível 1 (ausência dos mesmos no meio reacional). Deve-se ressaltar que estes efeitos são calculados como a média das cinco condições experimentais em que cada fator esteve ajustado no respectivo nível e desta forma, há experimentos nos quais um dos fatores esteve ausente, mas o outro não. Das dezoito condições totais experimentadas, nas seis condições em que ambos (Ozônio e Fenton) foram ajustados no nível baixo, as únicas em que ambos estão ausentes

simultaneamente são as condições 1 e 11 do arranjo ortogonal. Face à sistemática adotada de análise dos resultados via efeito médio de cada fator, pode -se verificar que as influências dos dois fatores foram maiores quando estiveram ajustados no nível 2 (ozônio: 2 L.min<sup>-1</sup> e reagente Fenton: 7,5 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 de Fe<sup>2+</sup>) e 3 (ozônio: 4 L.min<sup>-1</sup>, reagente Fenton: 10 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 11 mL.L<sup>-1</sup>).

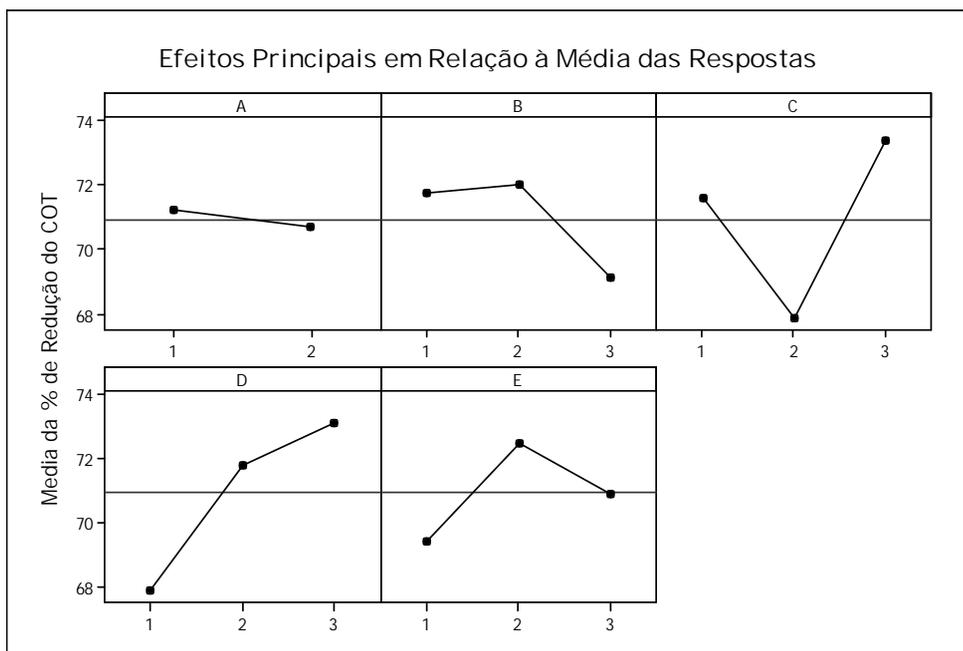
A Figura 27 mostra o histograma da porcentagem de redução da DQO entre os tratamentos físico-químico e POAs, segundo do arranjo ortogonal L<sub>18</sub>. Nota-se que a porcentagem média de redução da DQO do efluente foi da ordem de 15 % mostrando que os POAs contribuíram pouco para a redução da matéria orgânica quando associados aos processos tradicionais de precipitação. Porém é conveniente salientar que os POAs são tecnologias limpas, ou seja, não geram subprodutos como o s processos de precipitação onde ocorre somente uma troca de fase. Quando aplicados sozinhos, esses processos mostram-se bastante eficientes na redução da matéria orgânica, com será visto adiante.



**Figura 27** – Histograma para a porcentagem de redução da DQO entre o tratamento físico-químico com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e POAs, segundo o arranjo L<sub>18</sub>.

A Figura 28 mostra os principais efeitos dos fatores analisados em relação a porcentagem de redução do COT, conforme mostrado na Tabela 32, para o efluente submetido aos tratamentos físico-químico com a solução saturada de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e POAs, segundo a matriz L<sub>18</sub>.

As seguintes configurações dos fatores estudados devem ser adotadas para o melhor entendimento da Figura 28: A associado a presença ou ausência de UV ; B pH (2,0; 3,0 e 4,0); C temperaturas (25, 30 e 35 °C); D a concentração de Reagente Fenton (0; 7,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 mL de Fe<sup>2+</sup>; 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 11 mL de Fe<sup>2+</sup>) e E as vazões de ozônio (0; 2 e 4 L.min<sup>-1</sup>).



**Figura 28** - Resultado de % de Redução do COT para o efluente pré tratado com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e pós POAs.

A porcentagem máxima de remoção de COT foi da ordem de 73 %, como pode ser notado na Tabela 32. Os experimentos 10 e 13 apresentaram comportamento similar de degradação, sendo a porcentagem máxima de remoção maior no experimento 10 (73,17 %), provavelmente devido à maior concentração de reagente Fenton usada. Visto que esse foi o único diferencial entre os dois experimentos, além do valor de pH, como pode ser notado na Tabela 34 extraída da planilha L<sub>18</sub> representada no item 5.5.1 do capítulo 5.

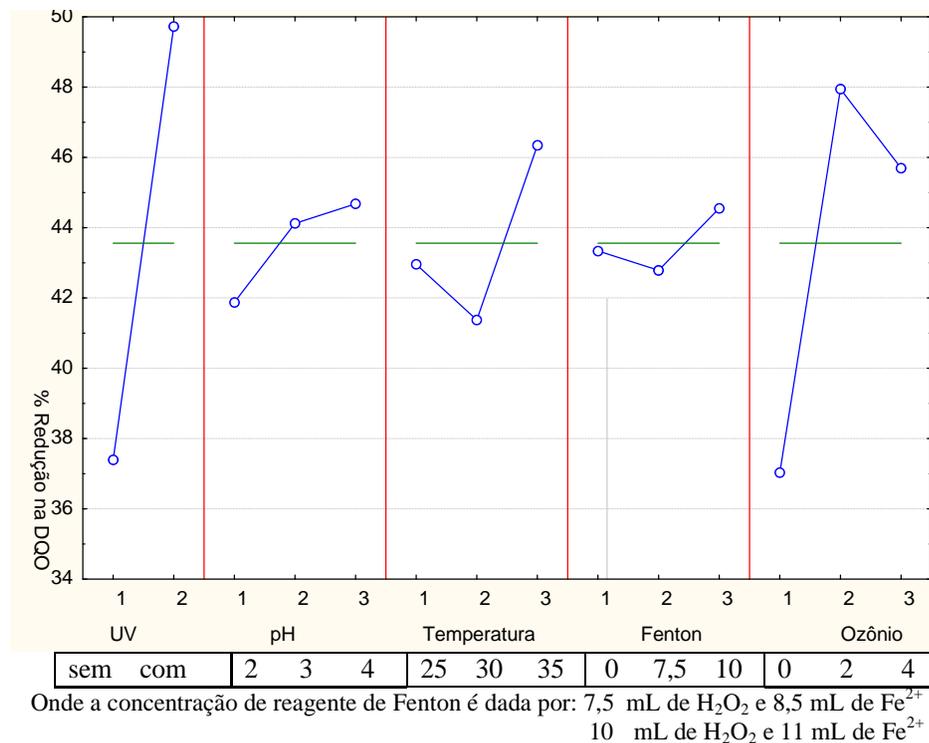
**Tabela 34** – Fatores e níveis para os ensaios 10 e 13 da planilha de experimentos L<sub>18</sub>.

Exp	UV	pH	Temperatura °C	Concentração Fenton (mL.L <sup>-1</sup> )	Vazão de O <sub>3</sub> (L.min <sup>-1</sup> )
10	com	2	25	3	4
13	com	3	25	2	4

A concentração de reagente de Fenton é dada por:  
nível 2 = 7,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 mL de Fe<sup>2+</sup>  
nível 3 = 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 11 mL de Fe<sup>2+</sup>

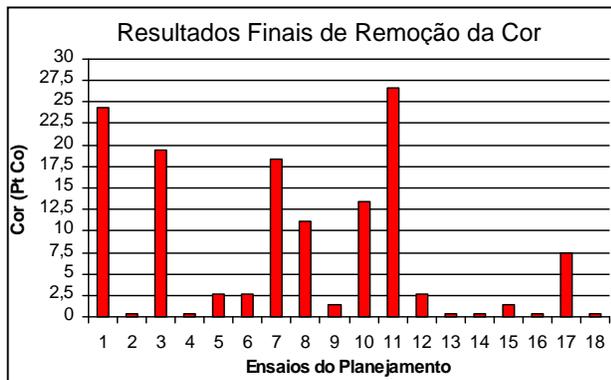
A Figura 29 apresenta o resultado de porcentagem de redução da DQO entre as etapas de tratamento físico-químico e pós POAs. Nota-se que, ao analisar a partir desta etapa os efeitos dos fatores dos POAs obtêm-se resultados em torno de 43 % de redução da DQO do efluente. Os resultados da Tabela 32 mostram que a etapa de pré-tratamento físico-químico foi a que melhor contribuiu para a queda da DQO do efluente. Posteriormente será visto que isto também acontece quando se usou o  $\text{FeCl}_3$ . Na Figura 26 pode-se observar ainda que a presença do UV e ozônio foi o que melhor contribuiu para a redução de DQO do sistema.

Por estar relacionado com a concentração dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), o pH influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular. Em situações que uma pequena concentração do íon hidroxila está presente ( $\text{pH} < 3$ ) a decomposição do ozônio é pouco afetada e dentre os inúmeros radicais livres, o formado pela decomposição do ozônio em meio alcalino, constitui um dos mais poderosos agentes oxidantes podendo ser mais efetivo na degradação de compostos recalcitrantes (ASSALIN e DURAN, 2007).

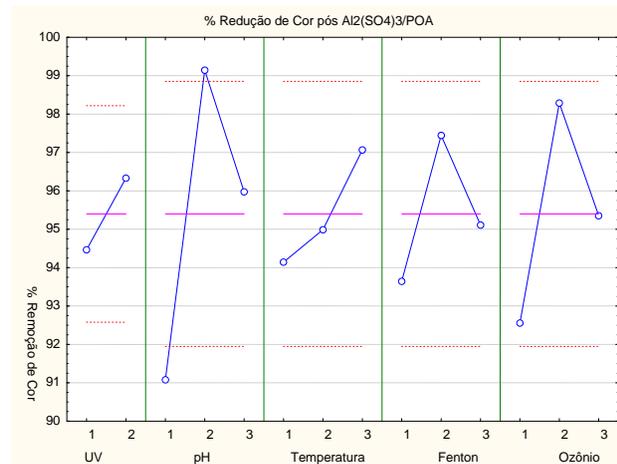


**Figura 29** – Porcentagem de redução na DQO com relação a etapa de pré-tratamento físico-químico e tratamento com POAs.

Como mostrado na Figura 30(A) e 31(A) respectivamente, este experimento apresentou resultados finais de cor (0,40 Pt Co, 99,94 % de redução) e turbidez (0,10 NTU, 100 % de redução) bastantes satisfatórios.

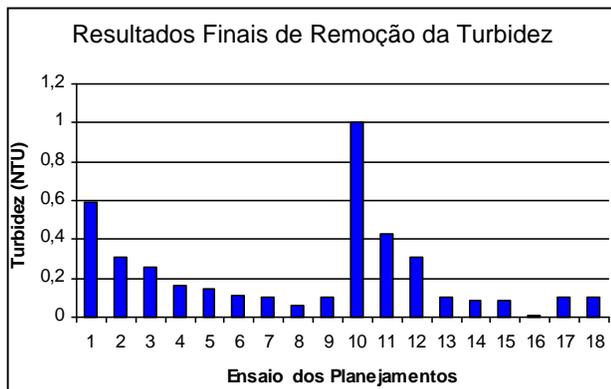


(A)

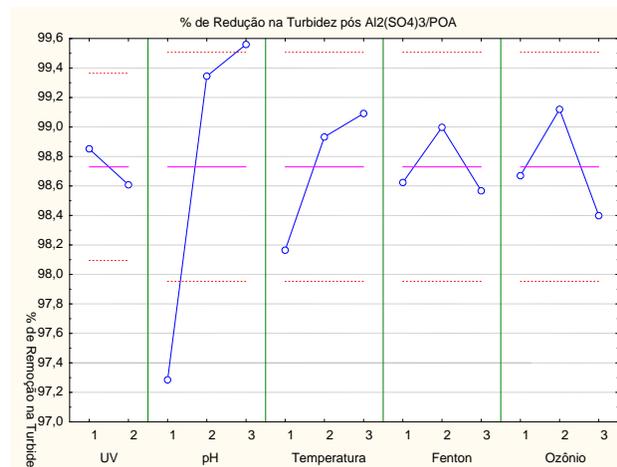


(B)

**Figura 30** – (A) Resultado final de cor, em relação ao efluente “in natura” para a matriz L<sub>18</sub> quando se empregou o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs. (B) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor



(A)



(B)

**Figura 31** – (A) Resultado final de Turbidez, em relação ao efluente “in natura” para a matriz L<sub>18</sub> quando se empregou o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs. (B) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de Turbidez

Os gráficos dos efeitos mostrados nas Figuras 30(B) e 31(B) mostram que o pH foi o fator de maior influência, sendo que o ponto de melhor eficiência em ambos os parâmetros analisados foi de pH = 3,0 (nível 2) para a cor e pH = 4,0 (nível 3) para turbidez. O valor de pH = 3,0 para a maioria dos casos, é considerado ótimo, já em pH > 4 a eficiência da reação é reduzida, pois a quantidade de cátions ferro livre diminui devido à precipitação do hidróxido de

ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (LIN e PENG, 1997), a qual afeta conseqüentemente a regeneração do íon ferroso, diminuindo também o potencial de oxidação com o aumento do valor de pH ( KWON et al., 1999).

Para acarretar a precipitação do hidróxido de ferro formado durante o emprego dos POAs devido a presença do reagente de Fenton, e a conseqüente diminuição da cor e turbidez, fez-se uma correção de pH com valores entre 7,0 – 8,0 obtendo valores bastante baixos destes parâmetros. Nota-se ainda que, no gráfico da Figura 31(B) o ozônio foi o segundo parâmetro que apresentou melhor efeito no aumento do percentual de remoção da cor. Vale ressaltar que o ozônio é considerado eficiente na remoção de cor por oxidar a matéria orgânica dissolvida e formas coloidais presentes nos corantes.

### 6.3.2 Efluente Pré-Tratado com FeCl<sub>3</sub>

A Tabela 35 apresenta os resultados da matriz L<sub>18</sub> quando se empregaram os processos oxidativos após pré-tratamento com o agente precipitante cloreto férrico.

A condição experimental na qual se observou a maior redução de DQO (86,50 %) com relação à DQO inicial do efluente foi o experimento 5 (Tabela 35). Este experimento foi realizado na ausência de irradiação UV, concentração de reagente Fenton de 7,5 mL.L<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 7,5mL e Fe<sup>2+</sup>: 8,5 mL), presença de ozônio (4,0 L.min<sup>-1</sup>), em pH 3,0 e T de 30 °C.

**Tabela 35** – Resultados de % de redução da DQO quando se usou FeCl<sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs.

Ensaio	*DQO pós POAs 1ª Batelada	**% redução pós Fis-qui	***% redução pós POA	****% redução entre Fisqui/POAs	DQO pós POAs 2ª Batelada	**% redução pós Fis-qui	***% redução entre Fis-qui e POAs	****% redução pos POA+ Fis-qui	*****% redução do COT
1	221,74	64,22	80,57	45,69	233,08	63,60	42,91	79,57	58,62
2	206,79	64,22	81,88	49,35	205,76	63,60	49,60	81,97	72,30
3	278,59	59,57	75,58	39,61	271,65	58,34	41,11	76,19	71,98
4	167,89	64,22	85,29	58,88	154,33	63,60	62,20	84,47	66,06
<b>5</b>	<b>155,93</b>	<b>59,57</b>	<b>86,33</b>	<b>66,20</b>	<b>156,3</b>	<b>58,34</b>	<b>66,12</b>	<b>86,50</b>	<b>71,60</b>
6	227,73	61,12	80,04	48,67	202,54	62,35	54,34	82,25	69,30
7	218,75	64,22	80,83	46,42	212,68	63,60	47,91	81,36	59,68
8	200,80	61,12	82,40	54,74	205,44	62,35	53,69	81,99	66,12
9	218,75	63,80	80,83	47,04	213,8	64,10	48,24	81,26	58,45
10	296,54	59,57	74,01	35,72	310,23	58,34	32,75	72,81	64,20
11	209,78	64,22	81,61	48,62	196,11	63,60	51,97	82,81	62,37
12	209,78	59,57	81,61	54,53	196,11	58,34	57,49	82,81	73,85
13	236,70	61,12	79,25	46,64	223,44	62,35	49,63	80,42	72,10
14	242,69	61,12	78,73	45,30	253,97	62,35	42,75	77,74	73,55
15	227,73	63,80	80,04	44,87	210,58	64,10	49,02	81,54	61,30
16	239,69	60,13	78,99	47,31	240,76	60,56	47,07	78,90	73,00
17	224,74	59,57	80,30	51,28	218,61	58,34	52,61	80,84	67,85
18	182,85	64,22	83,97	55,21	191,7	63,60	53,05	83,20	73,10

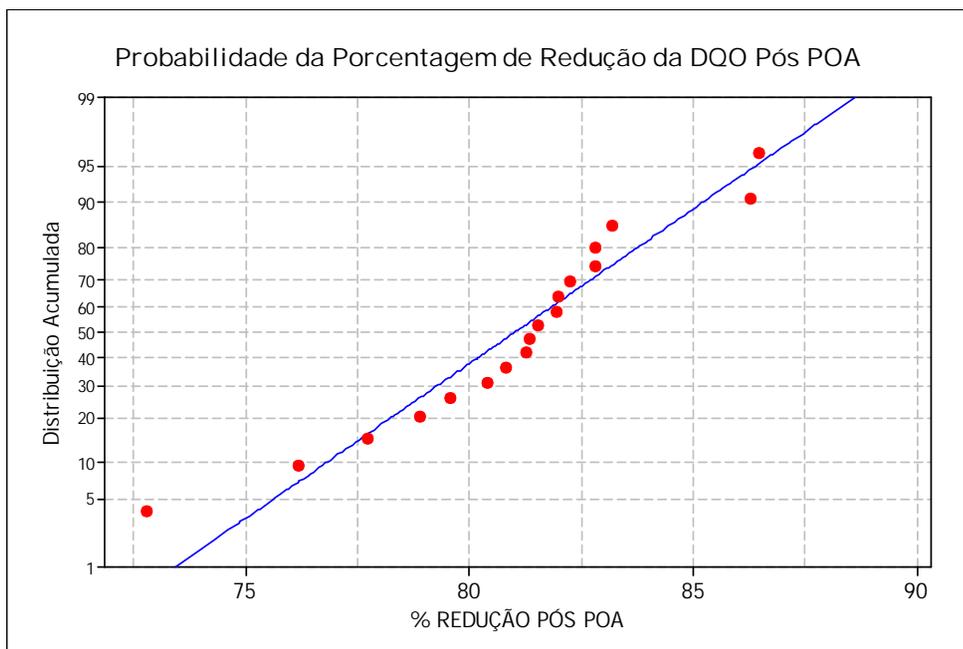
\* resultado de DQO corrigida em relação à interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cloretos e ferro.

\*\* Porcentagem de redução em relação a DQO *in natura*.

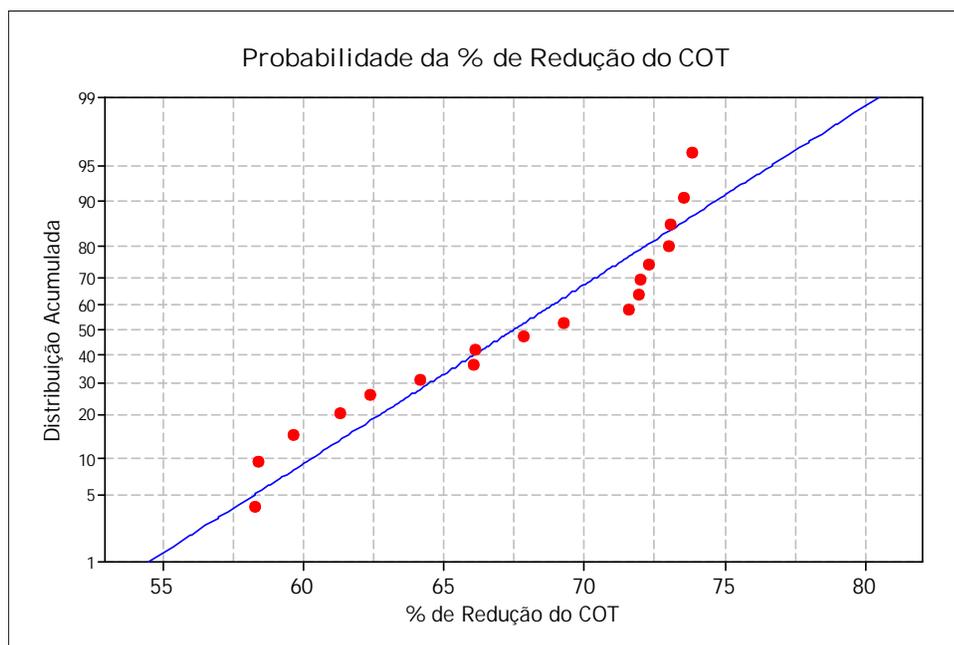
\*\*\* Porcentagem de redução entre o tratamento físico-químico e POAs.

\*\*\*\* Porcentagem de redução do COT com relação ao valor inicial.

As Figuras 32 e 33 mostram a análise de resíduos dos resultados de redução percentual de DQO e COT para o efluente pré tratado com cloreto férrico e pós tratado com POAs.



**Figura 32** – Resultado de porcentagem de Redução da DQO para o efluente pré-tratado com  $\text{FeCl}_3$  e POAs.



**Figura 33** – Resultado de porcentagem de Redução do COT para o efluente pré-tratado com  $\text{FeCl}_3$  e POAs.

Observando as Figuras 32 e 33 verifica-se que os resíduos dos pontos experimentais, DQO e COT respectivamente, obtidos no tratamento do efluente têxtil, conforme Tag uchi  $L_{18}$ ,

seguem comportamento normal, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos (Tabela 35).

A Tabela 36 mostra a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil.

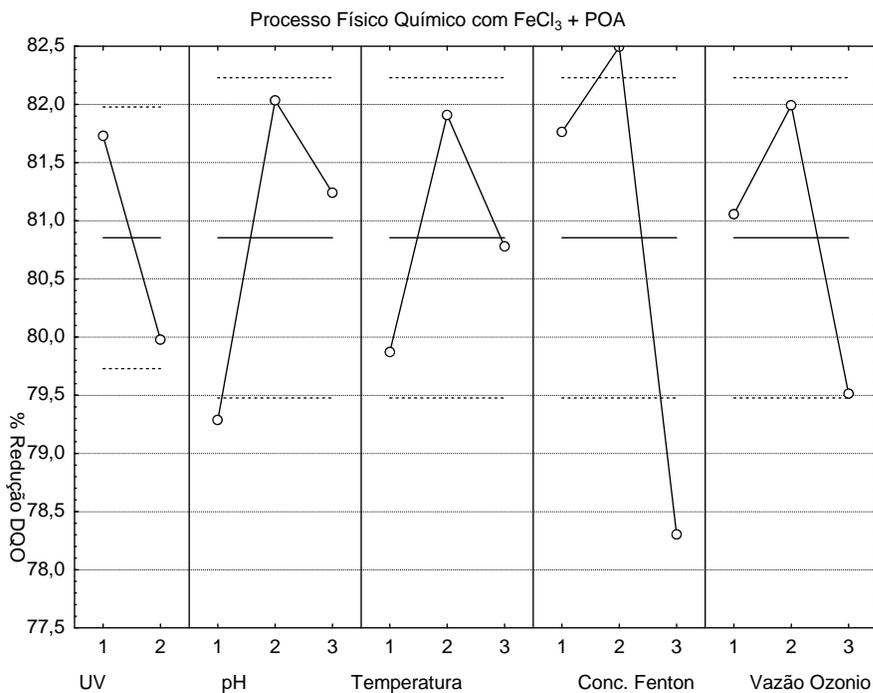
**Tabela 36** – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de DQO, para o efluente pré-tratado com FeCl<sub>3</sub> e pós POAs.

Fatores	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Soma da Média dos Quadrados	F	p
UV	1	27,568	27,567	9,693	0,0045
pH	2	48,046	24,009	8,442	0,0015
Temperatura	2	25,004	12,502	4,396	0,0227
Conc. de Fenton	2	120,241	60,121	21,140	4x10 <sup>-6</sup>
Vazão de O <sub>3</sub>	2	37,660	18,830	6,621	0,0047
Erro	26	73,944	2,844		

Pela análise de variância da Tabela 36, verifica-se que o fator mais significativo no processo estudado na matriz L<sub>18</sub> é a concentração do reagente Fenton, com F igual a 21,14 e p-valor 4x10<sup>-6</sup>. De fato, podemos observar na Tabela 35 que os experimentos em que foram empregados a concentração no nível 2 do reagente Fenton (experimentos 2, 5, 7, 12, 13 e 18) correspondente a 7,5 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 mL.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> apresentou uma média de 83 % de remoção da matéria orgânica. Sendo que o experimento 5 teve uma porcentagem de redução maior, correspondendo a 86,5 % na DQO e 71,6 % do COT. Também são significativos o pH (3,0), a ausência de UV, apesar de notar-se que a diferença entre presença ou ausência de UV não foi tão significativa para o sistema, e a vazão de ozônio no nível 2 correspondendo a 2 L.min<sup>-1</sup> (experimentos 2, 4, 8, 12, 15 e 16) apresentando porcentagem de redução de DQO e COT ordem de 82 % e 72 % respectivamente.

A Figura 34 apresenta o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas de redução percentual da DQO.

As informações presentes na Figura 34 reforçam os dados da ANOVA (Tabela 36), quando os fatores foram ajustados no nível 2, correspondendo a o nível intermediário, exceto o UV, apresentaram-se as melhores respostas de porcentagem da matéria orgânica.



**Figura 34** – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução da DQO para o efluente pré-tratado com  $\text{FeCl}_3$  e POAs.

Os efeitos com relação a porcentagem de redução da DQO do efluente após todas as etapas de tratamento (físico-químico e POAs) apresentaram-se da seguinte forma:

UV: ausência (1) ou presença (2) de UV – A análise da Figura 34 nos mostra que a ausência ou a presença de UV no processo não influenciou significativamente na redução da DQO, visto que a diferença entre os níveis 1 e 2 foi de 0,02 %. Provavelmente é possível esse fato seja devido a presença de ferro solúvel na solução, que deixa a amostra com cor escura, dificultando a penetração da luz UV no sistema.

pH: nos níveis: 1 (2,0), 2 (3,0) e 3 (4,0). Nota-se que o pH em 3,0 favoreceu o sistema. O pH = 3,0; como já discutido anteriormente, é considerado a faixa de trabalho ótima para tratamento com reagente de Fenton pois favorece a reação de formação dos radicais hidroxila, responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no efluente.

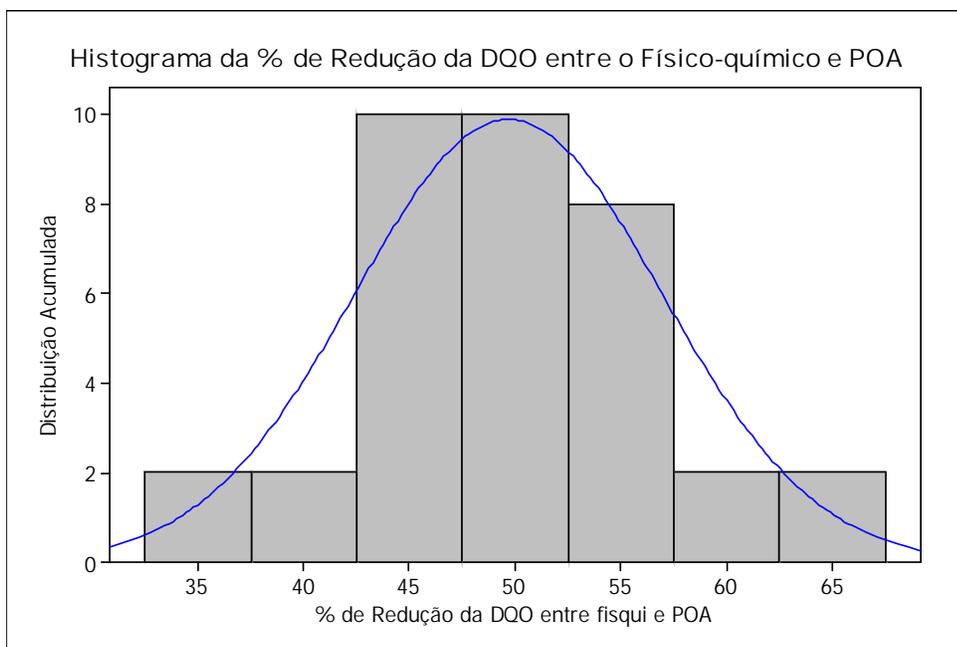
Temperatura: 25; 30 e 35 °C, trabalhando com 30°C favoreceu o sistema a uma taxa maior de redução da DQO, como pode ser notado na Figura 36.

Concentração de reagente Fenton: nível 1 = 0; nível 2 = 7,5 mL.L<sup>-1</sup> (correspondendo a 7,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 mL de Fe<sup>+2</sup>) e nível 3 = 10 mL.L<sup>-1</sup> (correspondendo a 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 11 mL de Fe<sup>+2</sup>). É possível verificar que a concentração do reagente Fenton no nível intermediário favoreceu na porcentagem de redução da DQO. Enquanto que quando

adicionado em maior volume no sistema, sua eficiência foi diminuída, provavelmente justificada pela ocorrência de reações intermediárias que possam impedir sua melhor atuação.

Vazão de ozônio: nível 1 = 0, nível 2 = 2 L.min<sup>-1</sup> e nível 3 = 4 L.min<sup>-1</sup>. Observa-se que esse fator influenciou no sistema quando adicionado uma razão de 2 L.min<sup>-1</sup>.

A Figura 35 mostra o histograma da porcentagem de redução da DQO entre os tratamentos físico-químico e POAs, segundo do arranjo ortogonal L<sub>18</sub>.

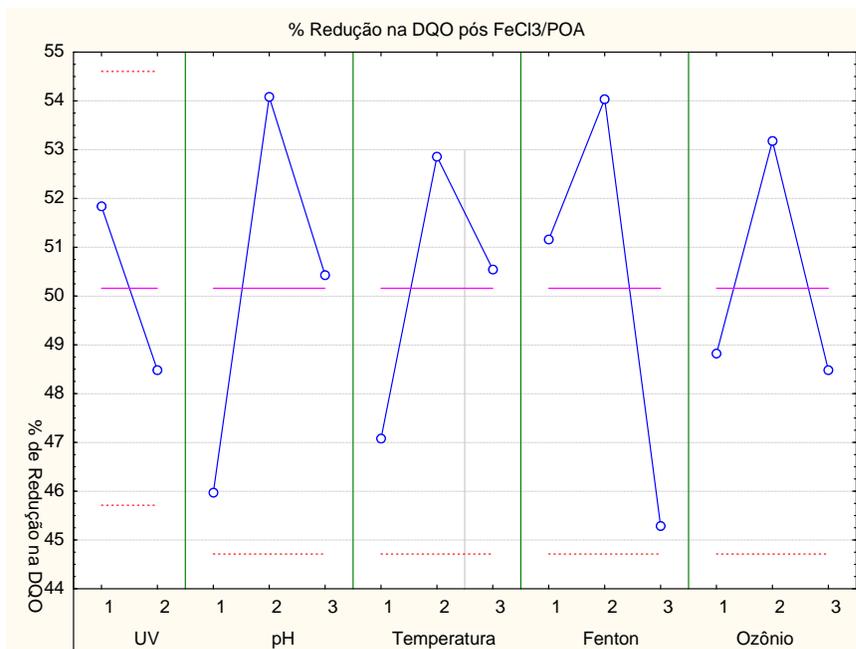


**Figura 35** – Histograma para a porcentagem de redução da DQO entre o tratamento físico-químico com FeCl<sub>3</sub> e POAs, segundo o arranjo L<sub>18</sub>.

Nota-se, pela Tabela 35, que a porcentagem média de redução da DQO do efluente foi da ordem de 50 % mostrando que os POAs contribuíram significativamente para a redução da matéria orgânica quando associados aos processos tradicionais de precipitação com o cloreto férrico. Quando comparado com a solução de sulfato de alumínio, é possível verificar pela Figura 27, que a contribuição dos POAs no tratamento do efluente apresentou-se bem inferior (15 %). Sendo provavelmente explicada pela eficiência maior do cloreto férrico no processo de precipitação do efluente.

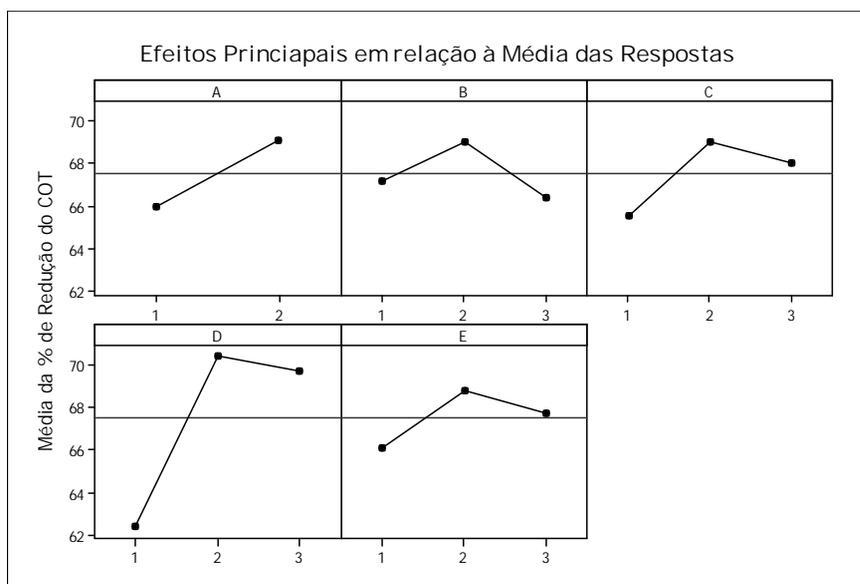
A Figura 36 mostra o efeito de cada parâmetro dos POAs aplicados após a etapa de tratamento físico-químico com FeCl<sub>3</sub>. Nota-se, pela Tabela 35, que a condição experimental n° 5 apresentou os melhores resultados de porcentagem de redução na DQO de 56,47 %,

sendo que pH (3,0) e reagente Fenton ( $\text{Fe}^{2+} = 7,5 \text{ mL}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 = 8,5 \text{ mL}$ ) favoreceram para a melhor porcentagem de redução.



**Figura 36** – Porcentagem de redução na DQO com relação a etapa de pré-tratamento físico-químico e tratamento com POA.

A Figura 37 apresenta o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas de redução percentual do COT.

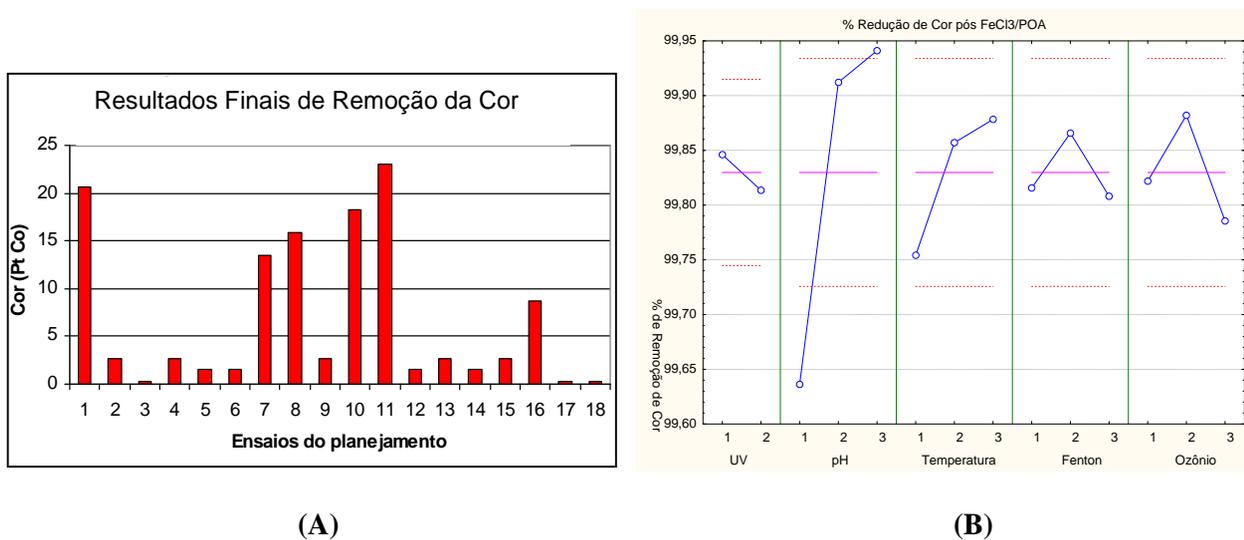


**Figura 37** – Efeitos dos parâmetros analisados na % de redução do COT para o efluente pré-tratado com  $\text{FeCl}_3$  e POAs.

Pode-se verificar que, quando nos níveis, intermediários, exceto o UV, prevaleceram para a remoção do COT. Como visto anteriormente o mesmo ocorreu para a DQO.

Os resultados de cor e turbidez para a condição experimental nº 5 foram também bastantes satisfatórios, pois conseguiu-se uma total descoloração do efluente apresentando pequenos valores de cor da ordem de 0,15 Pt Co e turbidez da ordem de 0,15 NTU, e uma porcentagem de redução em ambos os parâmetros da ordem de 100 %.

Pode-se observar nas Figuras 38(A) e 39(B) o perfil do resultado de cor para todos os experimentos da matriz L<sub>18</sub>. Nota-se que a grande maioria dos resultados de porcentagem de descoloração obtidos estão abaixo de 2,5 Pt Co, indicando que este processo evidencia uma cinética de descoloração bastante favorável, o que permite observar índices de descoloração da ordem de 99,9 % após o tempo de reação de 120 min.

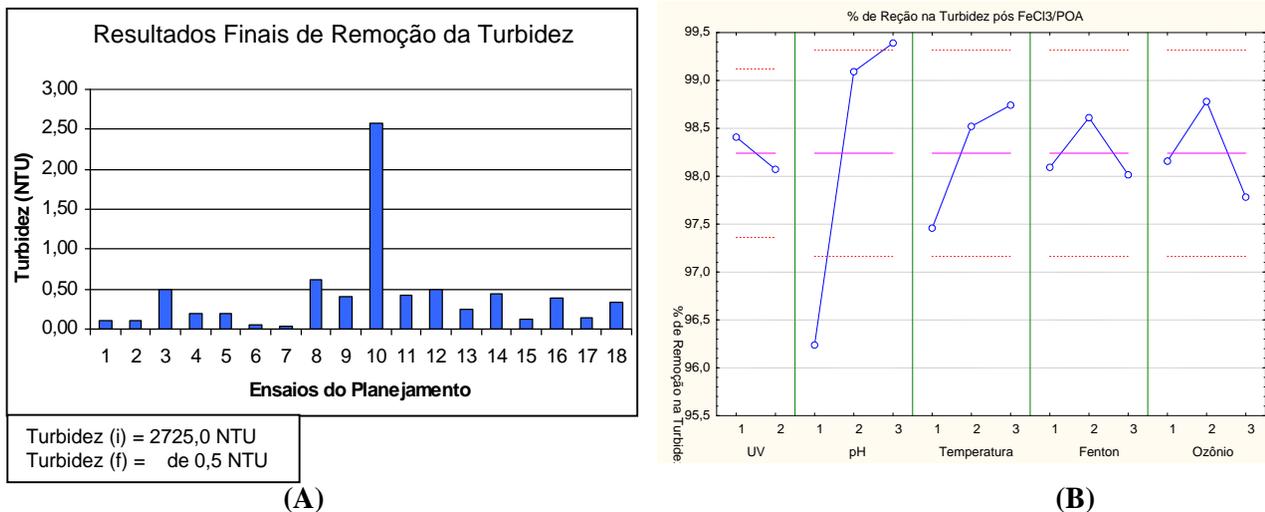


**Figura 38** – (A) Resultado final de cor para a matriz L<sub>18</sub> quando se empregou o FeCl<sub>3</sub> como pré-tratamento para os POAs. (B) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor.

Verifica-se nas Figuras 30(B) e 38(B) um comportamento contrário do fator UV, sendo a presença de UV (nível alto) favorável na remoção de cor (Fig 30(B)) pré-tratado com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e sua ausência (nível baixo) favorável na remoção de cor (Fig 30(B)) pré-tratado com FeCl<sub>3</sub>. Esses efeitos contrários podem ser negligenciados, pois como pode se verificar nas figuras, a faixa de alteração da variável resposta é muito pequena (99,81 para 99,85 na Fig. 38(B)) quando os níveis do UV são alterados e de forma similar na Fig 30(B) com uma amplitude um pouco maior. Essa mudança é estatisticamente não significante, podendo se

concluir que na remoção de cor, a presença ou ausência de UV não exerce influência no processo. Com relação ao pH verifica-se que o comportamento é o mesmo nos dois casos, quando o pH está ajustado no nível baixo e intermediário. A diferença acontece quando o pH está no nível alto. Uma análise da Figura 38(B) (com pré-tratamento de  $\text{FeCl}_3$ ) mostra que quando o pH é alterado do nível intermediário para alto a resposta se altera de 99,92 para 99,94, ou seja nessa faixa de trabalho a alteração do pH praticamente não causa mudança significativa na resposta, ou seja, pode-se considerar que o melhor desempenho ocorre quando o pH está no nível intermediário quando pré-tratado com  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Pode-se ainda verificar que o pré-tratamento não interfere no comportamento da remoção de cor.

Os resultados de turbidez para os ensaios da matriz  $L_{18}$  são mostrados na Figura 39(A) e o perfil dos efeitos dos parâmetros referentes aos POAs são mostrados conforme a Figura 39(B). Pode-se observar que o perfil de redução da turbidez teve índices da ordem de 100 % (de aproximadamente 2725 NTU para abaixo de 0,5 NTU), mostrando a eficiência do processo para este parâmetro analisado.



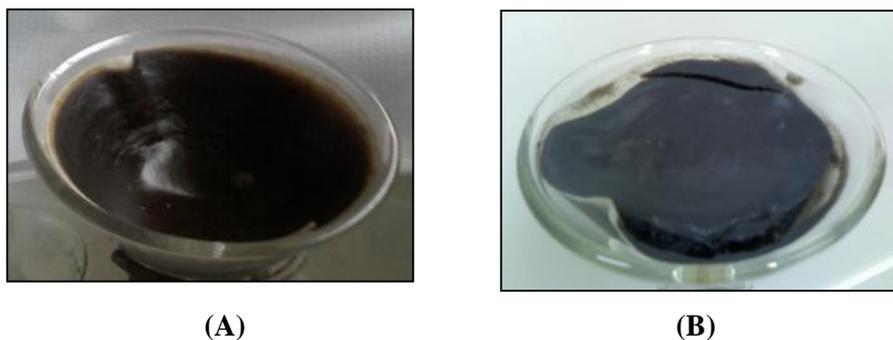
**Figura 39** – (A) Resultado final de turbidez para a matriz  $L_{18}$  quando se empregou o  $\text{FeCl}_3$  como pré-tratamento para os POAs. (B) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de turbidez.

Pelos resultados obtidos com o pré-tratamento do efluente com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{FeCl}_3$  e a etapa posterior de tratamento com POAs, verificou-se que o rendimento foi bastante elevado chegando a níveis da ordem de 90 % de remoção de DQO, mas com grande geração de precipitado da etapa de pré-tratamento. Desta forma decidiu-se efetuar uma matriz de

experimentos (L<sub>18</sub>) sem a etapa de pré-tratamento (coagulação/precipitação), a fim de avaliar-se o comportamento do efluente em questão quando submetido somente aos POAs e desta forma a possível eliminação da etapa inicial de pré-tratamento proposta.

Vários dos processos utilizados no tratamento de efluentes industriais, como processos físico-químicos, envolvem adição de insumos, gerando, em muitos casos, lodo ao seu final. Estes resíduos gerados terão que ser submetidos a tratamentos posteriores ou disposição. A maioria das indústrias têxteis é equipada com tratamento que combina processos biológico e físico-químico. É notório que este método viabiliza apenas a transferência da carga poluente para uma outra fase. A possibilidade de adoção de “tecnologias limpas” para o tratamento de efluentes industriais é a nova tendência mundial, e os POAs são assim considerados, pois podem produzir como subprodutos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e compostos inorgânicos.

No caso do efluente em questão, com ambas as substâncias utilizadas foi observada uma substancial produção de lodo, da ordem de 20,86 g para 1,0 L como mostrado na Figura 40.



**Figura 40** – Quantidade de resíduo gerado na etapa otimizada do tratamento físico-químico (1,0 L de efluente para 200 mL do agente precipitante) (A) FeCl<sub>3</sub> e (B) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Ledakowicz et al. (2006), estudaram um processo integrado de tratamento de águas residuais têxteis e analisaram a influência do pré-tratamento físico-químico. Nomeadamente a oxidação com O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no tratamento biológico subsequente, tendo concluído que este pré-tratamento podia ser inibidor do crescimento e desempenho dos micr organismos, tendo optado pela não utilização do pré-tratamento.

### 6.3.3 Efluente *in natura* Filtrado

A Tabela 37 apresenta os resultados da matriz L<sub>18</sub> quando se empregou os processos oxidativos após filtragem do efluente *in natura*.

O efluente *in natura* filtrado ao ser submetido ao tratamento com POAs apresentou a condição experimental de maior redução de DQO (84,22 %) do efluente têxtil no experimento 12 (Tabela 37), no qual os volumes adicionados de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7,5 mL e 8,5 mL, respectivamente), estiveram no nível médio, presença de irradiação UV, presença de ozônio (2,0 L.min<sup>-1</sup>), em pH 2,0 e T = 35 °C.

**Tabela 37** – Resultados de % de redução da DQO para o efluente *in natura* filtrado.

Ensaio	DQO pós POAs	* % de redução pós	** % de redução após POA	*** % de redução após POA	DQO pós POAs 2ª	* % de redução pós Filtragem	** % de redução após POA	*** % de redução após POA	****% de Redução de COT
	1ª Batelada	Filtragem	após POA	após POA	Batelada	Filtragem	após POA	após POA	
1	321,48	32,24	58,42	71,82	312,00	33,68	58,77	72,66	58,51
2	133,43	32,24	82,74	88,31	158,09	33,68	79,11	86,14	69,00
3	173,61	32,24	77,54	84,78	189,50	33,68	74,96	83,39	68,13
4	181,65	23,79	79,11	84,08	198,92	28,05	75,77	82,57	59,92
5	176,83	31,12	77,50	84,50	186,36	30,04	76,65	83,67	68,35
6	217,01	21,96	75,63	80,98	211,48	23,05	75,91	81,47	62,98
7	206,43	23,79	76,26	81,91	214,62	28,05	73,86	81,19	62,95
8	291,14	17,88	68,93	74,48	308,85	16,01	67,77	72,93	55,63
9	143,08	24,50	83,39	87,46	145,52	25,96	82,77	87,25	57,42
10	250,76	17,88	73,24	78,02	249,18	16,01	74,00	78,16	63,40
11	208,97	17,88	77,70	81,69	205,20	16,01	78,59	82,02	57,07
12	138,25	23,23	84,22	87,88	151,80	25,03	82,25	86,70	70,73
<b>13</b>	<b>109,32</b>	<b>47,17</b>	<b>81,86</b>	<b>90,42</b>	<b>120,39</b>	<b>40,91</b>	<b>82,14</b>	<b>89,45</b>	<b>67,72</b>
14	191,29	24,21	77,88	83,23	202,06	26,83	75,80	82,29	64,51
15	176,83	24,50	79,47	84,50	164,37	25,96	80,54	85,59	58,75
16	196,97	23,79	77,35	82,74	211,48	28,05	74,24	81,47	60,47
17	196,11	22,52	77,82	82,81	186,36	24,26	78,44	83,67	58,75
18	179,19	23,09	79,58	84,30	180,07	22,08	79,75	84,22	65,60

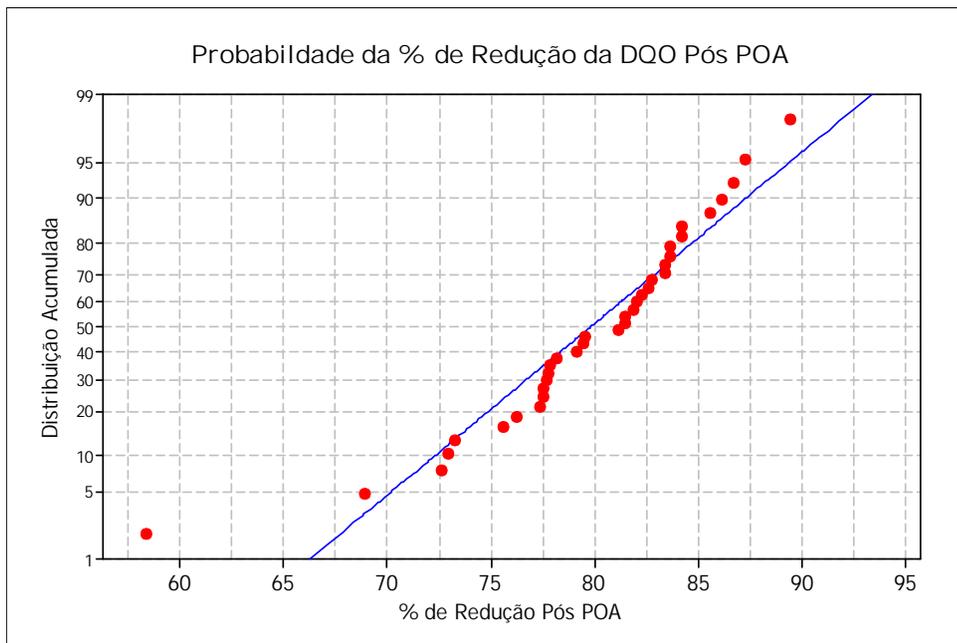
• resultado em relação a DQO *in natura*

\*\* resultado em relação a DQO pós-filtragem

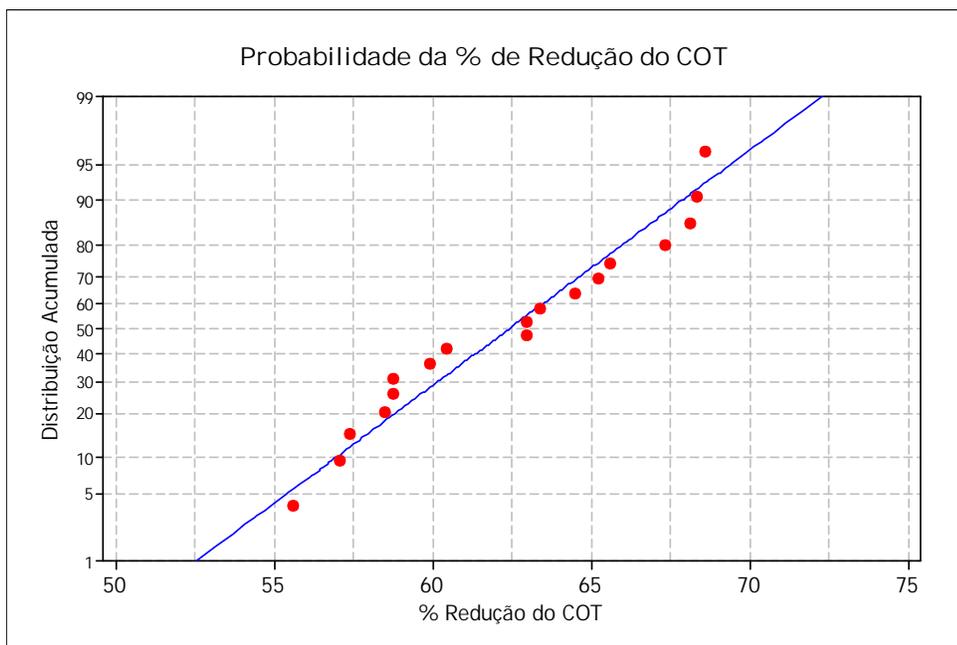
\*\*\* resultado em relação a DQO *in natura*

\*\*\*\* Porcentagem de redução do COT com relação ao valor inicial

As Figuras 41 e 42 mostram a análise de resíduos dos resultados de redução percentual de DQO e COT para o efluente *in natura* filtrado e pós tratado com POAs.



**Figura 41** – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de DQO dos experimentos realizados com o efluente *in natura* pré-filtrado e tratado com POAs.



**Figura 42** – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de COT dos experimentos realizados com o efluente *in natura* pré-filtrado e tratado com POAs.

Observa-se nas Figuras 41 e 42 que os resíduos dos pontos experimentais, DQO e COT respectivamente, obtidos no tratamento do efluente têxtil, conforme Taguchi L<sub>18</sub>, seguem comportamento normal, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos (Tabela 34).

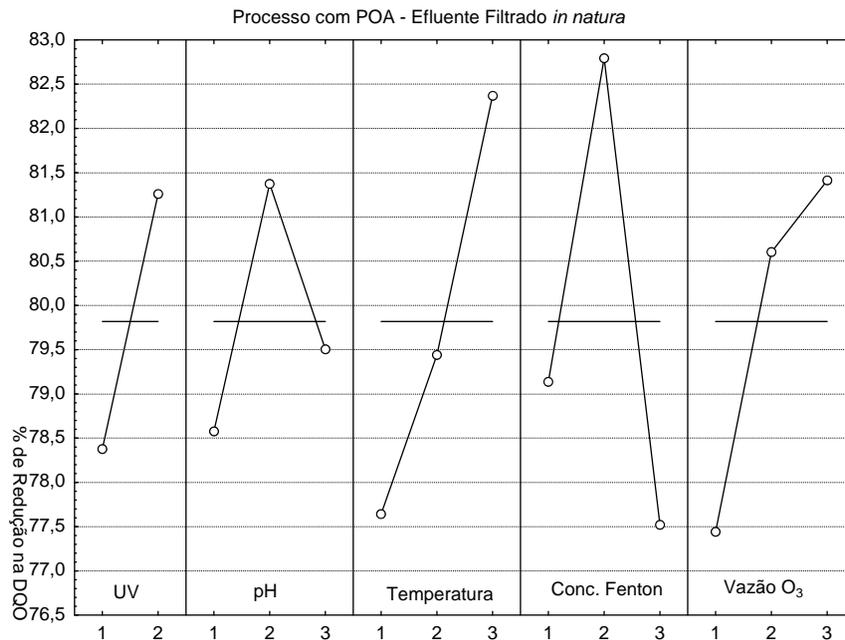
A Tabela 38 mostra a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente têxtil.

**Tabela 38** – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de DQO para o efluente *in natura* pré-filtrado e tratado com POAs.

Fatores	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Soma da Média dos Quadrados	F	p
UV	1	74,794	74,794	3,032	0,0934
pH	2	48,721	24,361	0,988	0,3860
Temperatura	2	136,65	68,322	2,770	0,0812
Conc. de Fenton	2	175,04	87,522	3,548	0,0434
Vazão de O <sub>3</sub>	2	105,601	52,800	2,141	0,1378
Erro	26	641,311	24,666		

Pela análise de variância da Tabela 38, verifica-se que o fator mais significativo no processo estudado na matriz L<sub>18</sub> é a concentração do reagente Fenton, com F igual a 3,548 e p-valor 0,0434. De fato, podemos observar na Tabela 37 que os experimentos em que foram empregados a concentração no nível 2 do reagente Fenton (experimentos 2, 5, 7, 12, 13 e 18) correspondente a 7,5 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,5 mL.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> apresentou uma média de 85 % de remoção da matéria orgânica. Sendo que o experimento 13 teve uma porcentagem de redução maior na DQO de 90 % e 68 % do COT. A presença de UV e a vazão de ozônio no nível 3 correspondendo a 4 L.min<sup>-1</sup> também mostraram-se significantes. É também significativa a temperatura (35°C), que segundo Alves (2004) as taxas de reação com reagente de Fenton aumentam com o aumento da temperatura e que a maioria das aplicações comerciais do reagente Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40 °C.

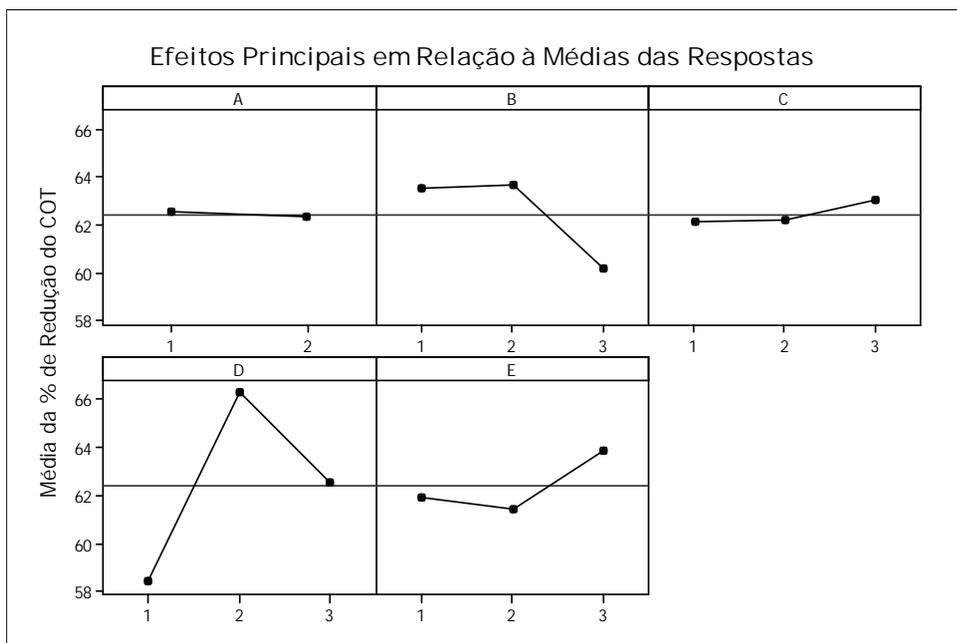
Esses fatores podem ser melhores analisados conforme mostrado na Figura 43.



**Figura 43** – Efeitos principais da porcentagem de redução da DQO dos fatores utilizados no tratamento do efluente *in natura* pré-filtrado e tratado com POAs.

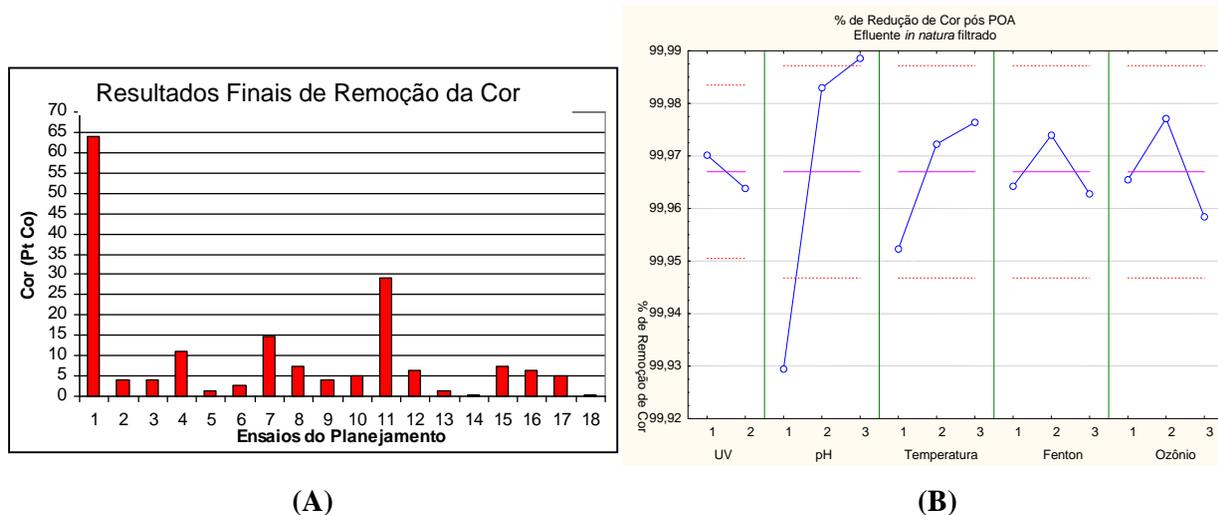
O ajuste dos fatores apresentados na Figura 43 corresponde à condição experimental 13 do planejamento L<sub>18</sub> de Taguchi apresentado segundo dados da Tabela 38. Pode-se notar também que essa configurou entre as condições experimentais de melhor resultado de COT.

Pela Figura 44 é possível observar que o fator D, correspondente a concentração do reagente Fenton no nível 2 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 7,5 mL e Fe<sup>2+</sup>: 8,5mL) foi o fator de maior influência no tratamento do efluente têxtil com POAs para o resultado de COT. Segundo a Tabela 37 maiores reduções percentuais de COT foram alcançadas pelas condições experimentais 2 e 12, com respostas médias iguais a 69,0 % e 70,7 % respectivamente.

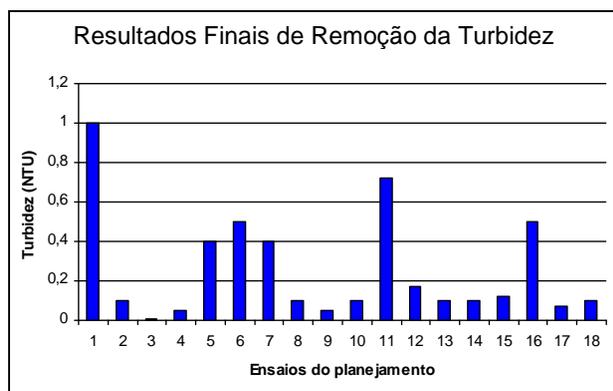


**Figura 44** – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução da COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente *in natura* pré-filtrado e tratado com POAs.

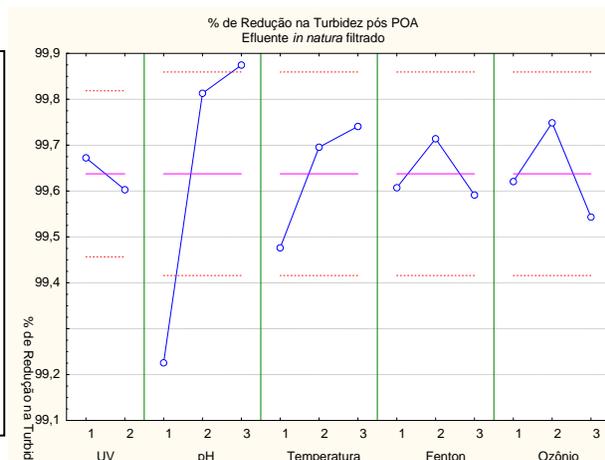
A melhor remoção de cor foi alcançada com o pH 3,0 ou 4,0 (nível intermediário e alto), e que após 120 minutos de reação a porcentagem de cor removida foi da ordem de 99 % conforme mostrado na Figura 45(B). Nota-se na Figura 46(A) que a grande maioria dos experimentos apresentou valores de turbidez abaixo de 0,2 NTU.



**(A)** Resultado final de cor para a matriz  $L_{18}$  quando se empregou o efluente *in natura* filtrado antes dos POAs. **(B)** Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de cor.



(A)



(B)

**Figura 46** – (A) Resultado final de turbidez para a matriz L<sub>18</sub> quando se empregou o efluente *in natura* filtrado antes dos POAs. (B) Efeitos dos parâmetros selecionados sobre o resultado final de turbidez.

Com os resultados pós processo oxidativo (efluente com tratamento físico-químico com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; efluente com tratamento físico-químico com FeCl<sub>3</sub> e efluente *in natura* filtrado) pode-se observar que todos os tratamentos apresentam alta eficiência na remoção da DQO, remoção da cor e turbidez do efluente têxtil, conseguindo porcentagens de redução elevadas (da ordem de 90 % para DQO, 72 % para COT, 100 % para Cor e 100 % para turbidez).

Verifica-se pela comparação dos comportamentos das variáveis de processo expressas nas Figuras 30; 38 e 45; bem como nas Figuras 31; 39 e 46, que a utilização de efluente pré-filtrado não trouxe contribuição significativa nos resultados de remoção de cor e turbidez e que o comportamento das variáveis de processo foram semelhantes em ambos os casos (com e sem pré-filtração). Outrossim, vale ressaltar que o efluente sem a pré-filtração causa incrustação na parede do tubo de quartzo que envolve a lâmpada do reator, necessitando paradas frequentes para desmontagem do reator e limpeza do tubo.

Devido aos resultados obtidos, para a investigação da próxima etapa utilizando reator biológico com células imobilizadas em leito fluidizado, foram realizados ensaios para o tratamento do efluente *in natura* filtrado com o processo biológico e tratamento do efluente *in natura* filtrado com processo biológico após o pré-tratamento com processo oxidativo avançado.

## 6.4 Tratamento Biológico do Efluente

Após a realização dos estudos de otimização e tratabilidade como os processos oxidativos avançados apresentados no item 6.3, decidiu-se que entre os processos efluente *in natura* tratado com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{POA}$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{POA}$  e Filtrado/POA, o processo de tratamento com efluente *in natura* filtrado e pós-tratamento com POA seria usado na próxima etapa.

Para a etapa com POA, como foram conseguidas altas porcentagens de redução de DQO e COT quando combinados os fatores escolhidos para esse processo (reagente Fenton, irradiação UV e ozônio) foi escolhida a condição em que os seguintes parâmetros foram fixados: pH=3,0, concentração de reagente Fenton igual a  $7,5 \text{ mL.L}^{-1}$ , onde o volume de peróxido de hidrogênio e sal de ferro II foram 7,5 mL e 8,5 mL respectivamente; temperatura de 25 °C. Visando a economia do processo, os fatores vazão de ozônio e irradiação UV foram excluídos para essa próxima etapa de combinação entre os processos de oxidação avançada e o processo biológico.

### 6.4.1 Aclimação e Tratamento Biológico do Efluente por Lodo Ativado em Sistema Contínuo

Os reagentes, reatores e procedimentos utilizados na aclimação e no tratamento do efluente têxtil pelo processo biológico (métodos de lodo ativado) estão descritos no item 5.4 do capítulo 5.

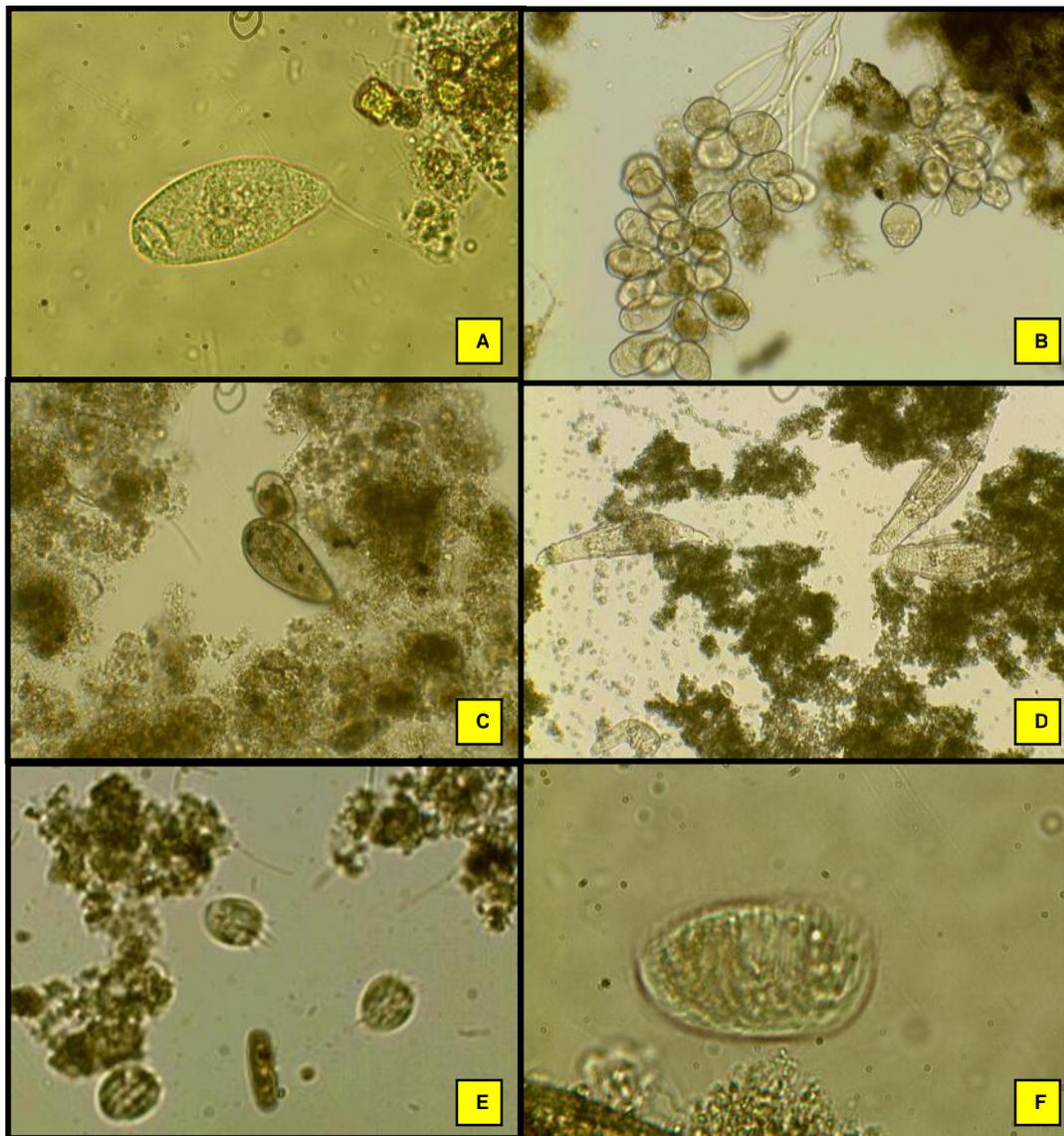
#### 6.4.1.1 Aclimação do lodo biológico

Na aclimação do lodo biológico foi utilizado o efluente têxtil *in natura* em quantidade otimizada para manutenção dos microrganismos presentes. As análises foram realizadas a cada 24 horas, empregando o procedimento de visualização das lâminas no microscópio. Os critérios adotados de qualidade do lodo foram estabelecidos com base na literatura (SPERLING, 2005), relacionando a presença ou ausência de microrganismos relacionados com a depuração do efluente têxtil. Sperling, 2005 relata que a predominância de um grupo de microrganismos em detrimento do outro é um indicativo importante na qualidade de depuração do lodo biológico.

A Tabela 19 apresenta resumidamente as análises microscópicas realizadas diariamente durante o período de aclimação. Nota-se que ao final desse processo verificou-se a presença

de bactérias filamentosas que são facilmente encontradas em lodo submetido a efluente com alta carga orgânica ou em situações onde o oxigênio dissolvido no meio está abaixo do necessário, ciliados livres e nadantes, rotíferos e protozoários. De modo geral, foi constatada a abundância de microrganismos no lodo indicando que o mesmo já estava pronto para o processo seguinte: aplicação do tratamento do efluente em reator de leito fluidizado com células imobilizadas pré-tratado com POA.

No final da aclimação pode ser observada uma diversidade de microrganismos, com predominância considerável para a espécie rotífero, conforme mostra as Figura 47.



**Figura 47** – Ciliados pedunculares semelhantes: (A) *Opercularia* sp, (B) colônia de ciliados fixos semelhantes *Epistylis* sp. Rotíferos semelhantes: (C) *Epiphanes* sp (D) *Philodinavus* sp. Flagelado semelhante a *Oicomonas* sp (E,F).

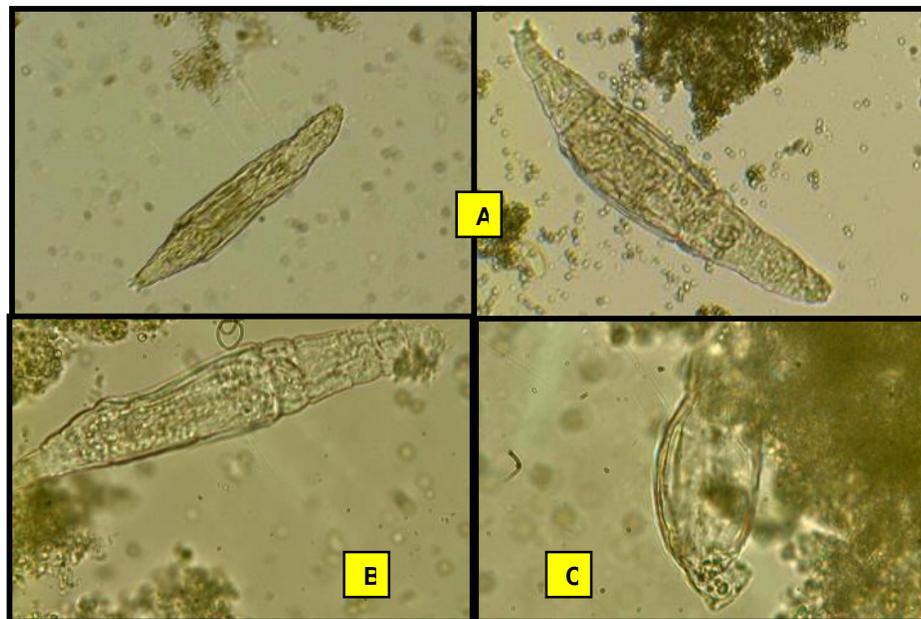
Os ciliados pedunculares identificados foram semelhantes aos gêneros *Opercularia* sp (A), *Epistylis* sp (B) e também houve presença de *Vorticella* sp. Segundo Vazollér et al. (1989), esses ciliados indicam operação estável de lodos ativados e a ocorrência de formas coloniais é verificada quando o lodo apresenta boas características (Figura 47).

A quantidade de protozoários flagelados (E, F) mostrou-se inferior em relação a quantidade de ciliados livres (Figura 47), mantendo-se constante nos sistema. Sua presença indica lodo no início de operação (VAZOLLÉR et al., 1989).

A presença de rotíferos (Figura 47), associada ou não a nematóides, é indicadora de eficiência dos sistemas de tratamento (ALEM SOBRINHO et al., 1999). Os rotíferos identificados foram pertencentes aos gêneros (C) *Epiphanes* sp e (D) *Philodnavus* sp. Essa espécie de microrganismo prevaleceu durante todo o tratamento biológico do efluente têxt il.

#### 6.4.2 Integração do Processo Oxidativo Avançado e Lodo Ativado

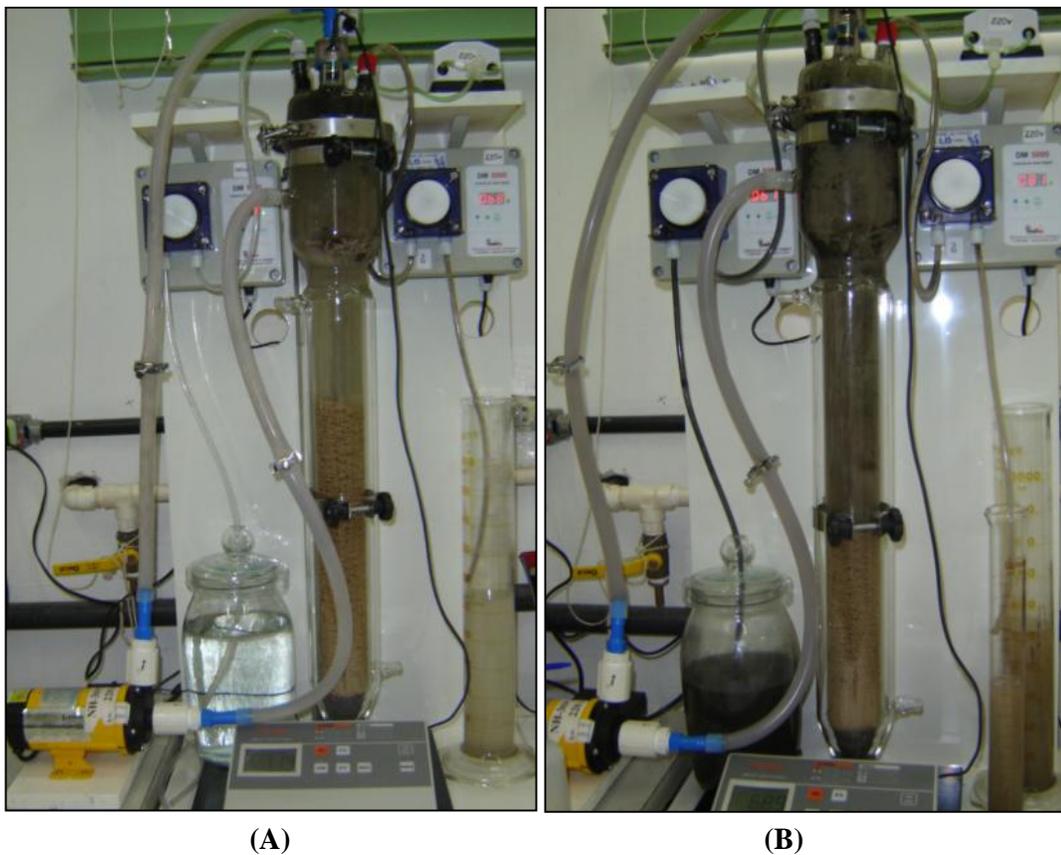
A análise microscópica do lodo no último dia de aclimação representou o início do tratamento biológico. Durante todo do tratamento biológico do efluente na s condições do arranjo ortogonal de Taguchi com a matriz  $L_4$  apresentada nas Tabelas 22 e 23 do item 5.5.2, houve a presença marcante de microrganismos da classe dos rotíferos. Analisou -se a fase líquida no interior do reator, bem como os flocos em suspensão (Figura 48).



**Figura 48** – Rotíferos semelhantes (A) *Philodnavus* sp, (B) *Philodina* sp e (C) *Epiphanes* sp.

Pode-se observar na Figura 49(A) a presença de bactérias unicelulares. Estes microrganismos presentes no meio líquido e nos flocos apresentam-se em efluentes com boas condições de aeração.

A Figura 49(A) apresenta o reator de leito fluidizado com células imobilizadas (zeólita) operando com o efluente pré-tratado com POAs, e a Figura 49(B) apresenta o reator operando com o efluente *in natura* de entrada. É possível observar que o efluente de saída na Figura 49(A) apresenta uma coloração elevada, sendo justificada pelo possível arraste de células na saída do reator.



**Figura 49** – Reator de leito fluidizado com células imobilizada onde (A) reator operando com o efluente de entrada pré-tratado com POAs, e (B) reator operando com o efluente *in natura* de entrada.

A Tabela 35 apresenta os resultados do arranjo ortogonal de Taguchi  $L_4$  para as respostas de DQO e COT. O reator de leito fluidizado foi operado em todas as condições experimentais propostas com um volume fixo de 2,2 L de efluente; temperatura fixa de 30 °C; pH controlado igual a 7,0; volume de lodo ativado igual a 200 mL (correspondendo a 10 % do volume total do reator), 300 g de zeólita e a vazão de recirculação de fluído no reator em

6,8 L min<sup>-1</sup>. Essa vazão possibilitou a fluidização do leito sem riscos de arraste de partículas para a bomba de recirculação.

O experimento 1 foi operado sob as seguintes condições: 100 mL.min<sup>-1</sup> de vazão de ar, taxa de diluição de 0,01 h<sup>-1</sup> (vazão de alimentação correspondente a 22 mL.h<sup>-1</sup>) e com entrada contínua do efluente *in natura* sem pré tratamento com POAs.

O experimento 2 foi operado sob as seguintes condições: 300 mL.min<sup>-1</sup> de vazão de ar, taxa de diluição de 0,08 h<sup>-1</sup> (vazão de alimentação correspondente a 176 mL.h<sup>-1</sup>) e com entrada contínua do efluente *in natura* sem pré tratamento com POAs.

O experimento 3 foi operado sob as seguintes condições: 100 mL.min<sup>-1</sup> de vazão de ar, taxa de diluição de 0,08 h<sup>-1</sup> (vazão de alimentação correspondente a 176 mL.h<sup>-1</sup>) e com entrada contínua do efluente pré-tratado com POAs.

O experimento 4 foi operado sob as seguintes condições: 300 mL.min<sup>-1</sup> de vazão de ar, taxa de diluição de 0,01 h<sup>-1</sup> (vazão de alimentação correspondente a 22 mL.h<sup>-1</sup>) e com entrada contínua do efluente pré-tratado com POAs.

Para garantir a qualidade dos dados experimentais apresentados pela Tabela 35, obteve-se o gráfico de probabilidade normal de resíduos para DQO e COT conforme as Figuras 50 e 51 respectivamente. A Tabela 36 apresenta os resultados obtidos, ao final de cada experimento, da concentração celular total (g.L<sup>-1</sup>) e a eficiência de imobilização.

**Tabela 35** – Resultados da % de Redução para a DQO e o COT para os experimentos do arranjo ortogonal de Taguchi L<sub>4</sub>.

Ensaio	DQO final (mg.L <sup>-1</sup> )	* % de Redução da DQO	** % de Redução da DQO	COT final (mg.L <sup>-1</sup> )	***% de Redução do COT	****% de Redução do COT
1	89,87	92,12	-	23,71	87,00	-
2	205,30	82,01	-	26,59	85,40	-
3	144,40	87,34	82,00	22,95	87,40	70,30
4	86,67	92,40	89,18	18,80	89,70	75,65

\*% de redução da DQO em relação ao efluente *in natura*.

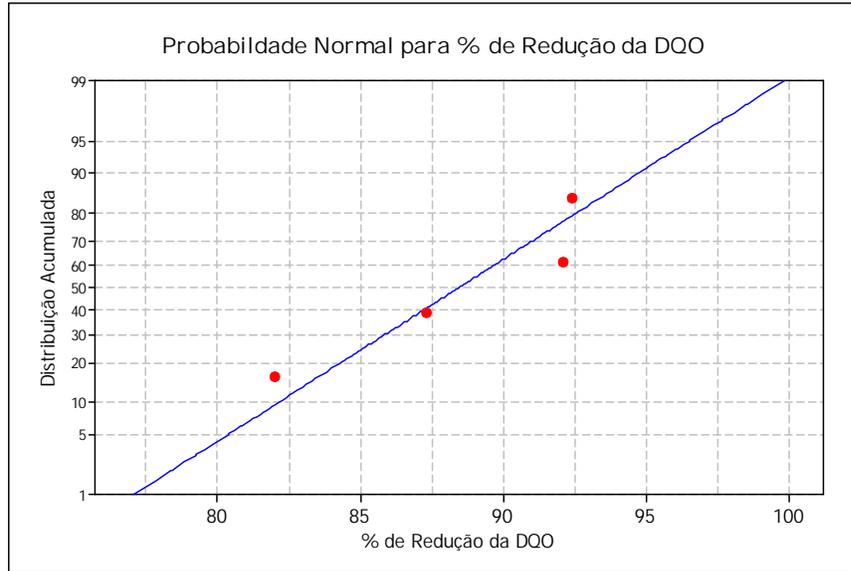
\*\*% de redução da DQO em relação ao efluente após tratamento com POAs.

\*\*\*% de redução do COT em relação ao efluente *in natura*.

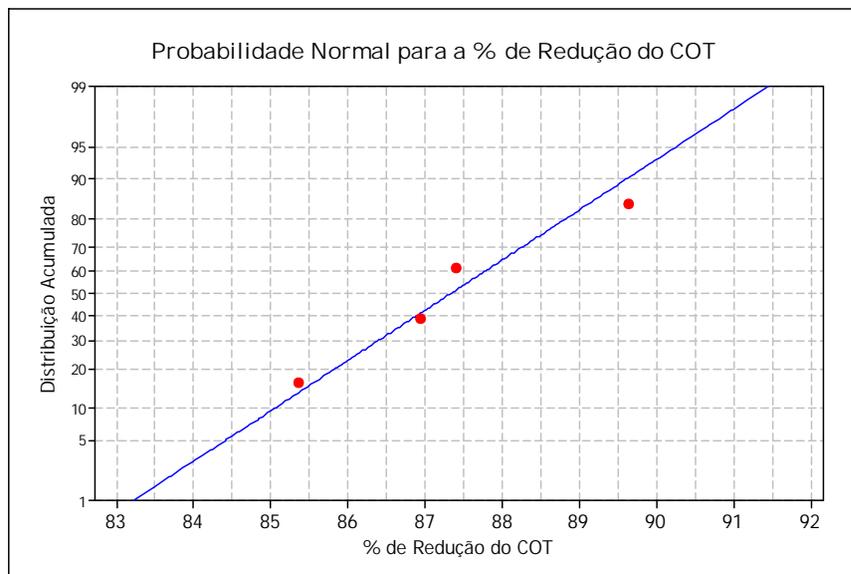
\*\*\*\*% de redução do COT em relação ao efluente após tratamento com POAs.

Os resultados apresentados na Tabela 35 mostraram que quanto maior a vazão de alimentação menor é a porcentagem de redução da DQO do efluente. Como pode ser observado nos ensaios 2 e 3 onde a vazão de a limentação foi de 176 mL.h<sup>-1</sup>, correspondendo a vazão máxima estudada.

Verifica-se pela Figura 50 e 51 que os pontos experimentais obtidos pela matriz  $L_4$  de Taguchi estão ordenados de modo normal tanto para a porcentagem de redução da DQO quanto para a porcentagem de redução do COT. Em virtude do erro experimental, ocorre uma dispersão natural nas medidas.

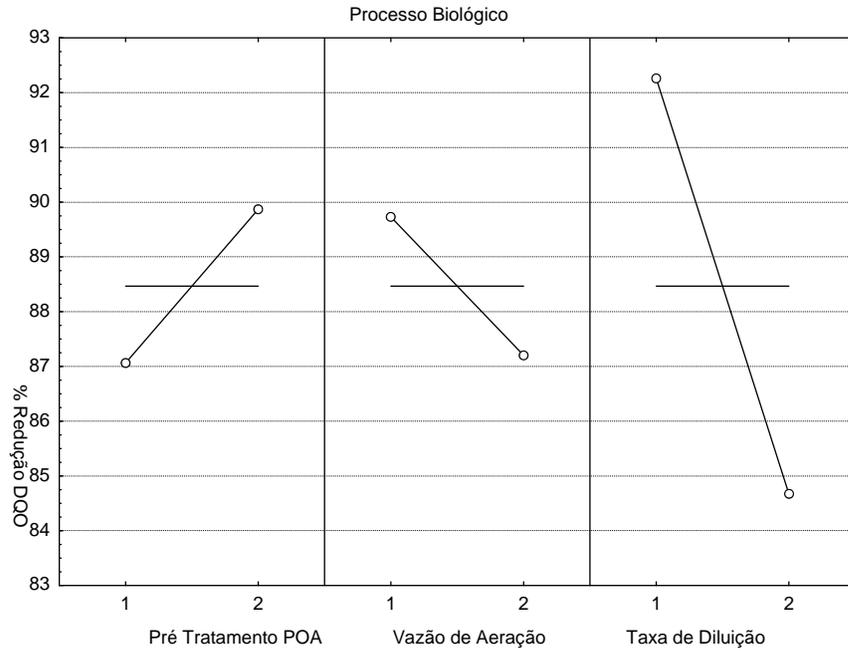


**Figura 50** – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de DQO dos experimentos da matriz de Taguchi  $L_4$ .

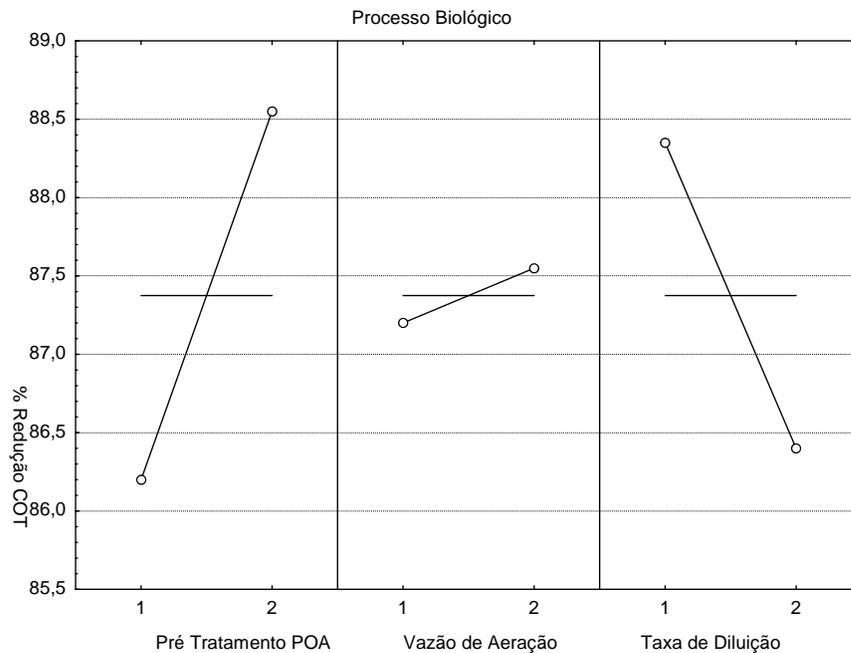


**Figura 51** – Probabilidade normal percentual contra resíduos obtidos dos valores de redução percentual de COT dos experimentos da matriz de Taguchi  $L_4$ .

As Figuras 52 e 53 mostram os gráficos dos efeitos principais em relação à média das respostas de redução percentual da DQO e COT respectivamente, para o planejamento L<sub>4</sub>.



**Figura 52**– Efeitos principais em relação à média das respostas para a porcentagem de redução da DQO em relação ao efluente *in natura*.



**Figura 53** – Efeitos principais em relação à média das respostas para a porcentagem de redução do COT em relação ao efluente *in natura*.

Pela Figura 52 é possível verificar a melhor configuração experimental dada segundo os efeitos principais dos fatores pré-tratamento com POAs, vazão de aeração e taxa de diluição. É possível visualizar na Tabela 35 que o efeito da presença ou ausência do pré-tratamento do efluente com POAs não foi significativo para a remoção de DQO do efluente, porém para a remoção do COT esse fator teve uma significância maior sendo sua presença contribuindo para maior porcentagem de remoção do COT, conforme a Figura 53.

Nota-se ainda que a taxa de diluição no nível baixo, correspondendo a vazão de 22 mL.L<sup>-1</sup> foi a que melhor favoreceu o tratamento do efluente, tanto para a remoção da DQO como para o COT. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 35 e na Figura 5 2, quando a resposta analisada foi redução da DQO, o emprego da vazão de alimentação baixa favoreceu o sistema. Apresentando valores de ordem de 92 % de remoção da DQO e da ordem de 88 % para o COT. A melhoria no desempenho do processo foi atribuída ao aumento do crescimento celular ao longo do tratamento, pois é possível observar, conforme a Tabela 36, que a concentração de células livres foi elevada nos experimentos 2 e 4 onde a vazão de aeração do sistema foi mais elevada (300 mL.min<sup>-1</sup>). Porém, o diferencial entre esses dois experimentos está na vazão de alimentação, a qual nota-se pela Figura 52 favoreceu melhor o tratamento a vazão menor conforme comprovado no resultado da porcentagem de redução da DQO na Tabela 35.

**Tabela 40** – Resultados da concentração celular e eficiência da imobilização das esferas de zeólita pela cultura mista de microrganismos do lodo ativado para o arranjo ortogonal de Taguchi L<sub>4</sub> do tratamento biológico do efluente.

Ensaio	*Concentração de células livres (g L <sup>-1</sup> )	*Concentração de células imobilizadas (g.L <sup>-1</sup> )	*Eficiência de imobilização (%)
1	4,35	7,50	63,30
2	12,60	3,9	23,63
3	5,32	7,60	58,82
4	15,8	2,7	15,00

\*Valores calculados ao final do experimento.

Conforme pode ser observado na Tabela 36, o experimento 1 apresentou uma maior eficiência na imobilização. Esse ensaio foi realizado sem o pré-tratamento com POAs, com vazão de aeração mínima (100 mL.min<sup>-1</sup>) estabelecida e com vazão de alimentação máxima (300 mL.h<sup>-1</sup>). Um parâmetro importante quando se utilizam células imobilizadas é a eficiência de imobilização, uma vez que a transferência de substratos e produtos para as células é

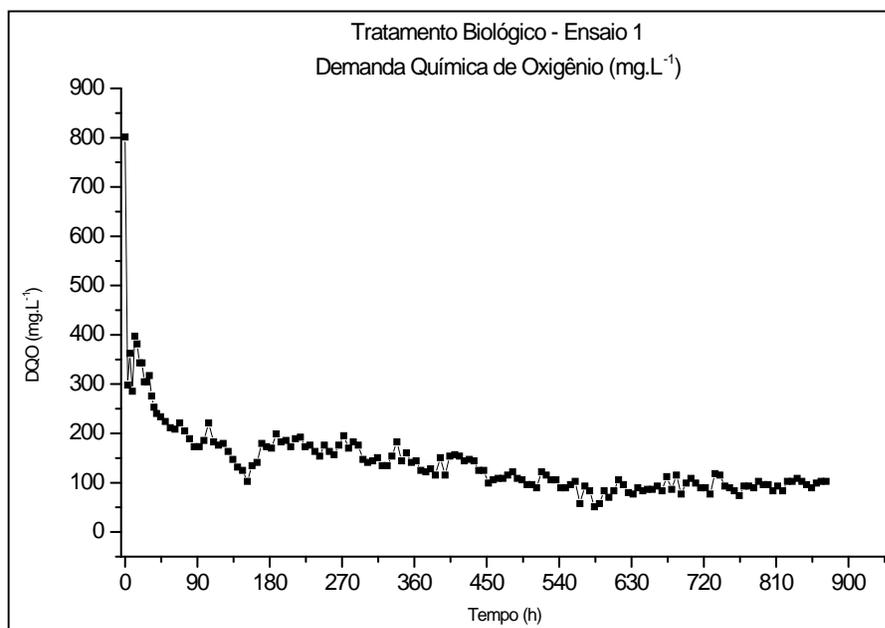
diferente quando estas estão na forma livre ou imobilizada. Conforme indicado na literatura, a existência de células livres no meio é inevitável quando são utilizadas técnicas de imobilização por adsorção (BRODELIUS e MOSBACH, 1987; SILVA et al., 2003).

Os valores menores de porcentagem de redução da DQO, quando se utilizou uma vazão de alimentação maior, pode-se atribuir ao “stress” causado pelo atrito entre as esferas de zeólita. Este “stress” celular pode ser uma explicação para a diferença de desempenho entre os dois experimentos, quando empregada vazão diferente.

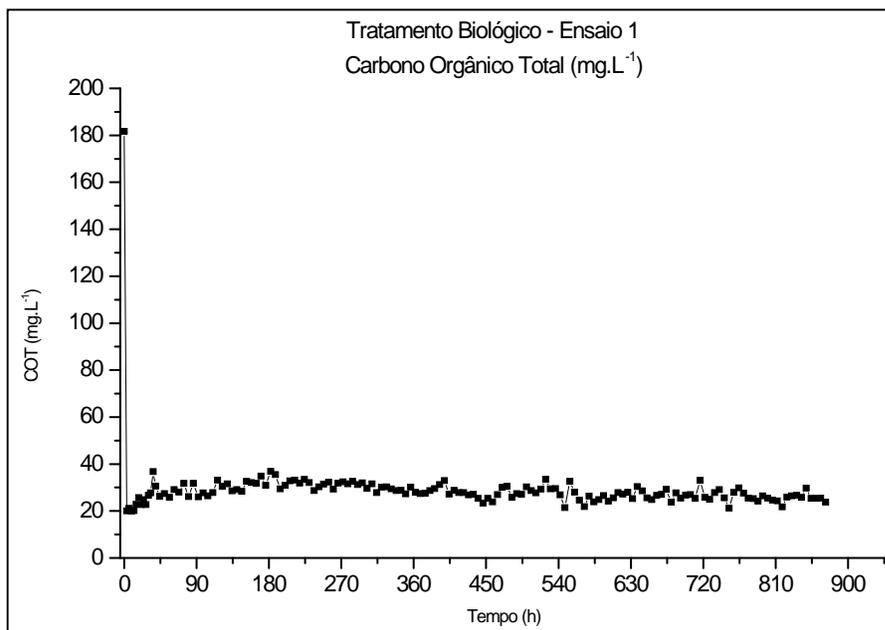
Como nas esferas de zeólita somente a superfície externa esta disponível para a adsorção dos microrganismos, as células microbianas estão mais expostas ao “stress” provocado pelo atrito entre as esferas no leito fluidizado.

Pode-se verificar na Tabela 35 que os melhores resultados de porcentagem de redução da DQO foi conseguida quando se aplicou a menor taxa de diluição, obviamente isso ocorreu devido a diminuição do atrito entre as esferas de zeólita com um leito fluidizado menos turbulento, resultando em melhores desempenhos dos microrganismos no sistema.

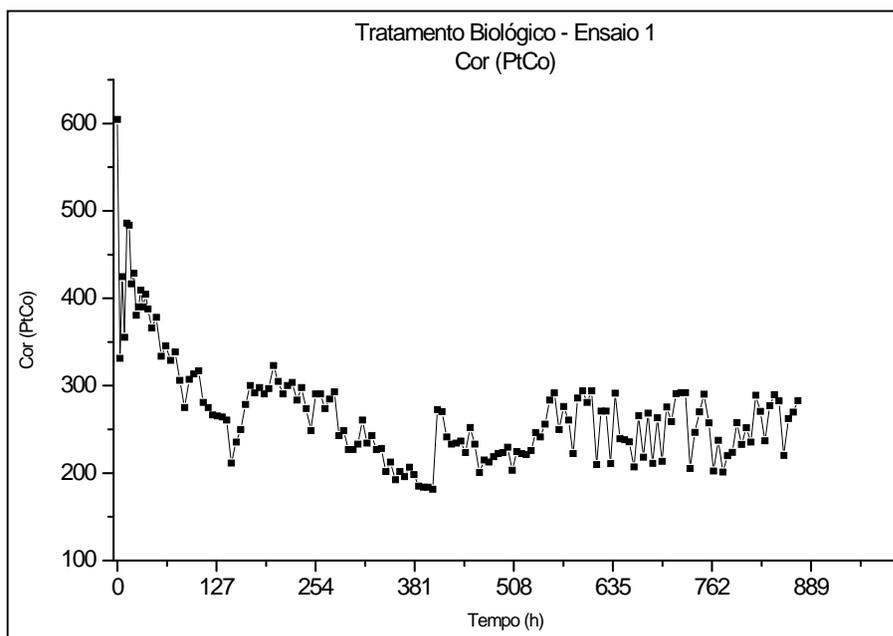
As Figuras 54, 55, 56 e 57 mostram o desenvolvimento do processo para o ensaio 1, com relação aos resultados de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), cor ( $\text{mg.L}^{-1}$  PtCo) e turbidez (NTU) respectivamente, durante o período de tratamento no sistema contínuo, até atingir o estado estacionário. Os parâmetros avaliados nesse experimento foram: 200 mL de lodo (10 % volume do reator), 300 g de zeólita,  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  de vazão de ar, 2 L de efluente têxtil, sem pré-tratamento com POA's, vazão de alimentação  $22 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 7,0$ .



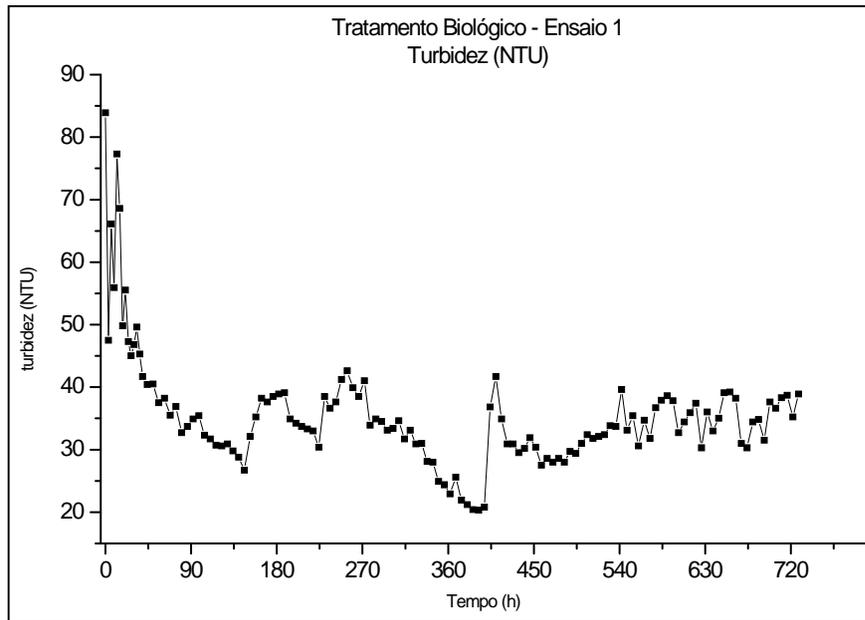
**Figura 54** – Ensaio 1 para o tratamento biológico, resposta de DQO



**Figura 55** – Ensaio 1 para o tratamento biológico, resposta de COT

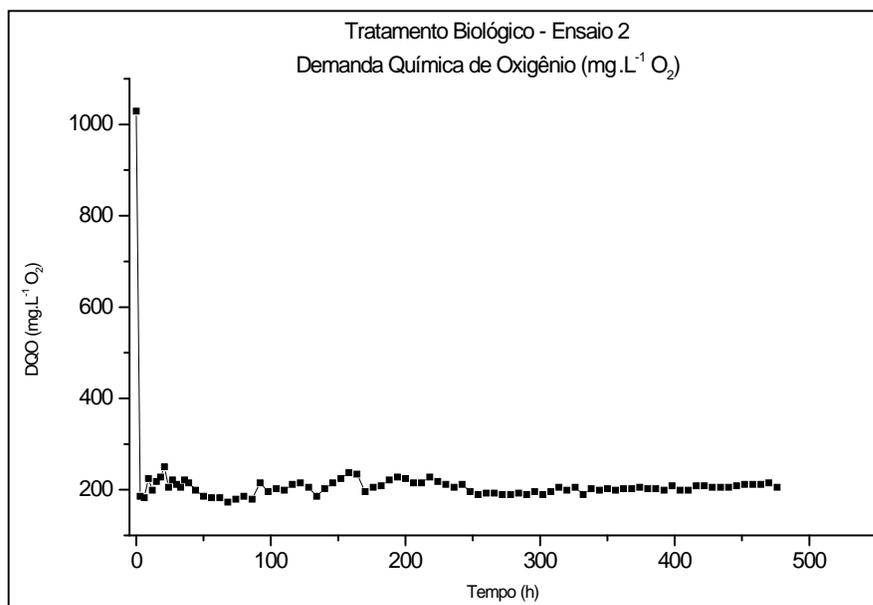


**Figura 56** – Ensaio 1 para o tratamento biológico, resposta de Cor

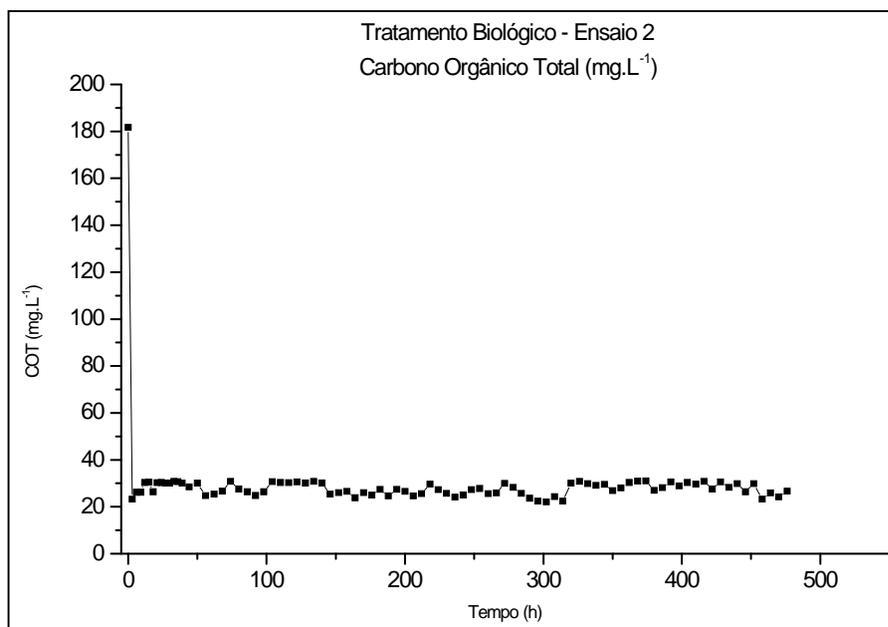


**Figura 57** – Ensaio 1 para o tratamento biológico, resposta de Turbidez

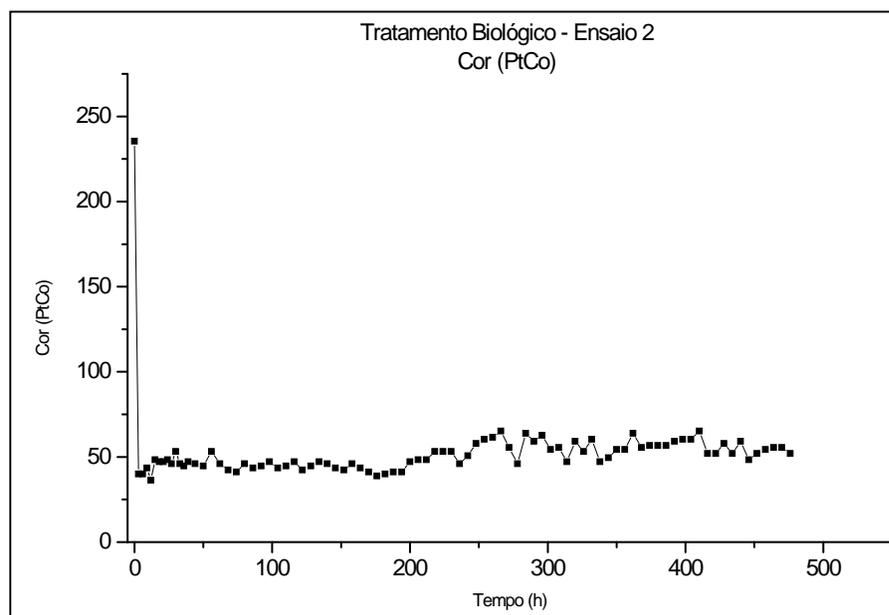
As Figuras 58, 59, 60 e 61 mostram o desenvolvimento do processo para o ensaio 2, com relação aos resultados de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), cor ( $\text{mg.L}^{-1}$  PtCo) e turbidez (NTU) respectivamente, durante o período de tratamento no sistema contínuo, até atingir o estado estacionário. Os parâmetros avaliados nesse experimento foram: 200 mL de lodo (10 % volume do reator), 300 g de zeólita,  $300 \text{ mL.min}^{-1}$  de vazão de ar, 2 L de efluente têxtil, sem pré-tratamento com POA's, vazão de alimentação  $176 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 7,0$ .



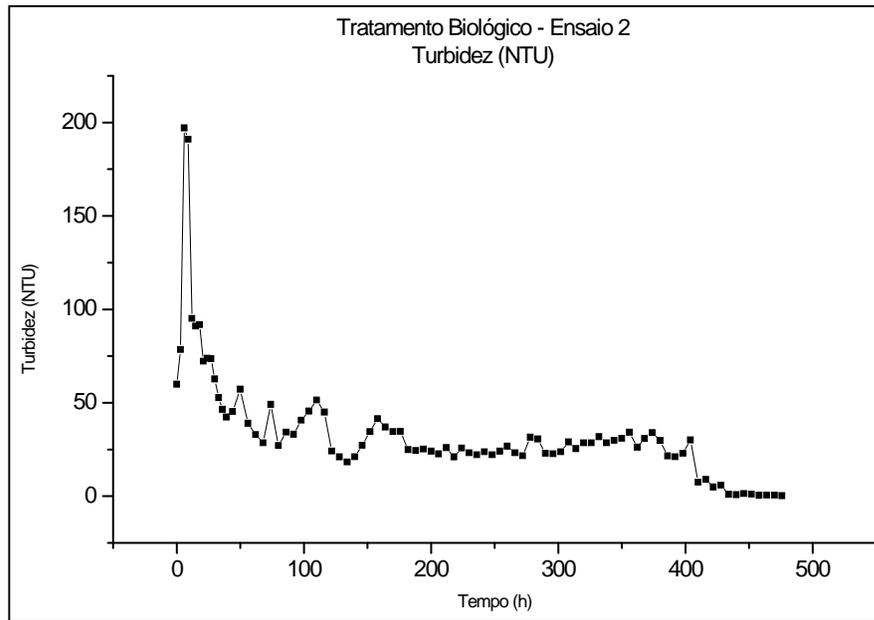
**Figura 58** – Ensaio 2 para o tratamento biológico, resposta de DQO



**Figura 59**– Ensaio 2 para o tratamento biológico, resposta de COT

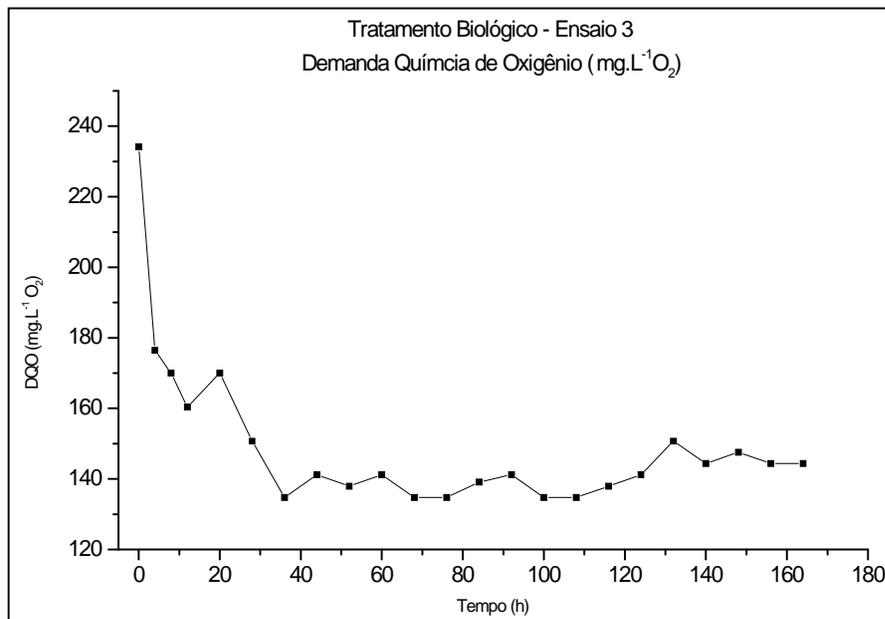


**Figura 60** – Ensaio 2 para o tratamento biológico, resposta de Cor

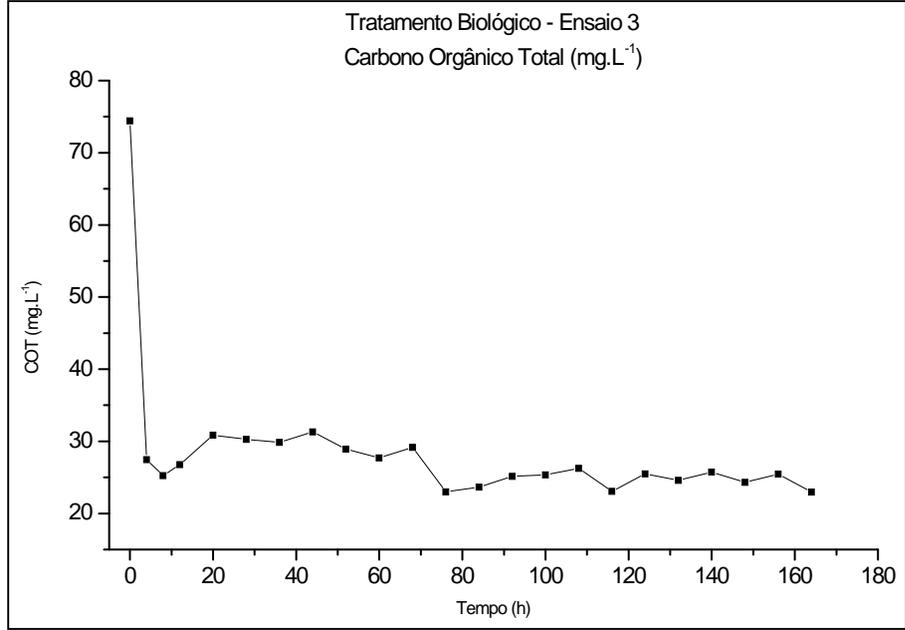


**Figura 61** – Ensaio 1 para o tratamento biológico, resposta de Turbidez

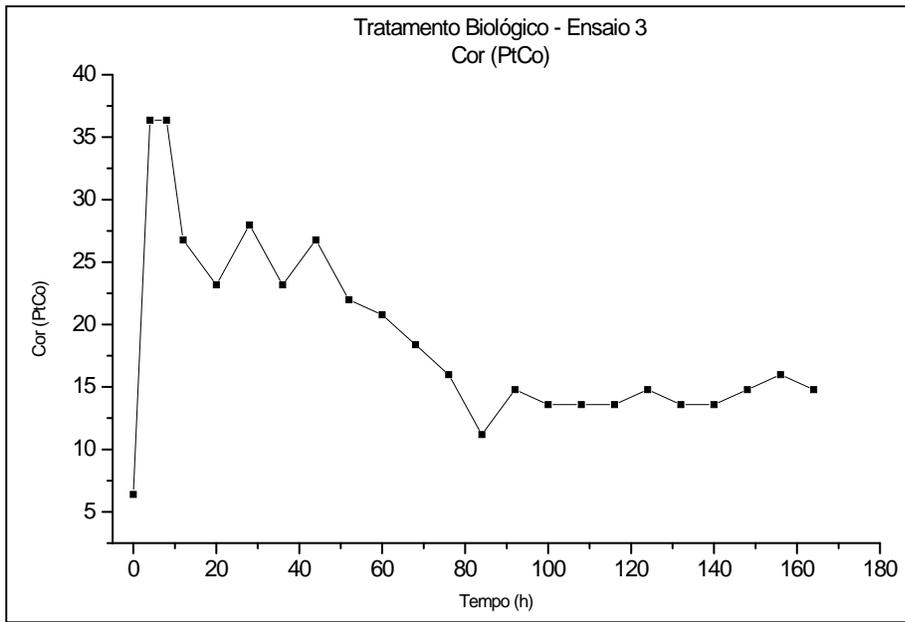
As Figuras 62, 63, 64 e 65 mostram o desenvolvimento do processo para o ensaio 3, com relação aos resultados de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), cor ( $\text{mg.L}^{-1}$  PtCo) e turbidez (NTU) respectivamente, durante o período de tratamento no sistema contínuo, até atingir o estado estacionário. Os parâmetros avaliados nesse experimento foram: 200 mL de lodo (10 % volume do reator), 300 g de zeólita,  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  de vazão de ar, 2 L de efluente têxtil, com pré-tratamento com POA's, vazão de alimentação  $176 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 7,0$ .



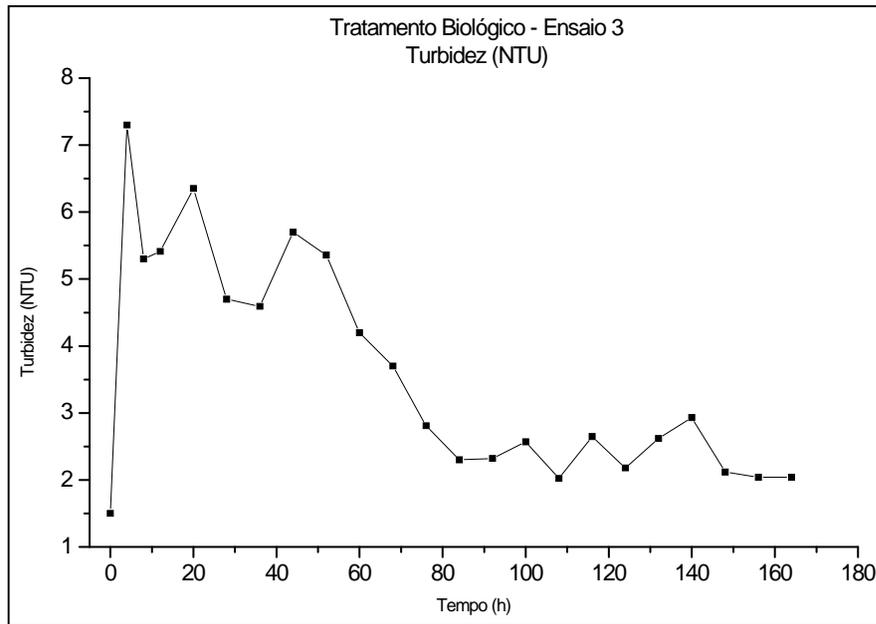
**Figura 62** – Ensaio 3 para o tratamento biológico, resposta de DQO



**Figura 63** – Ensaio 3 para o tratamento biológico, resposta de COT

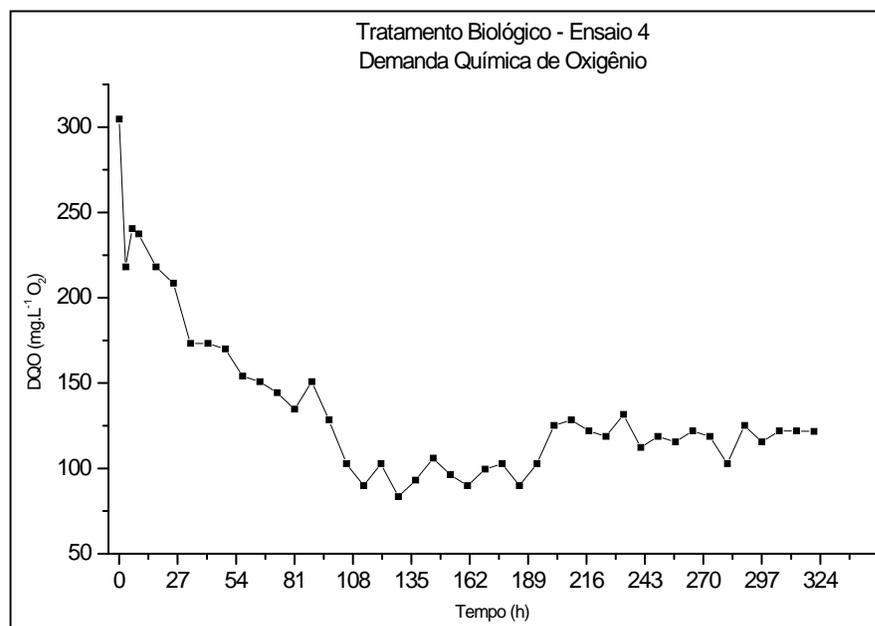


**Figura 64** – Ensaio 3 para o tratamento biológico, resposta de Cor

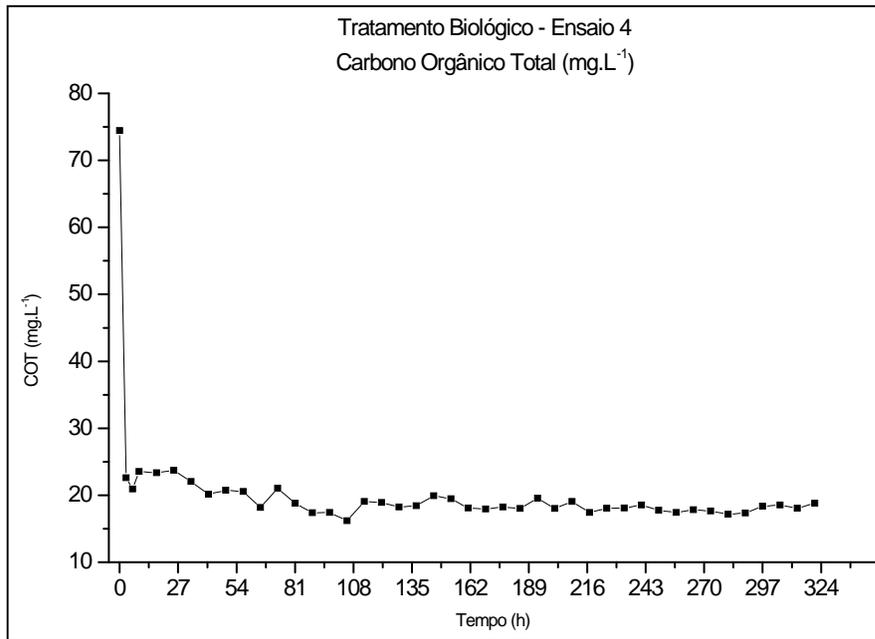


**Figura 65** – Ensaio 3 para o tratamento biológico, resposta de Turbidez

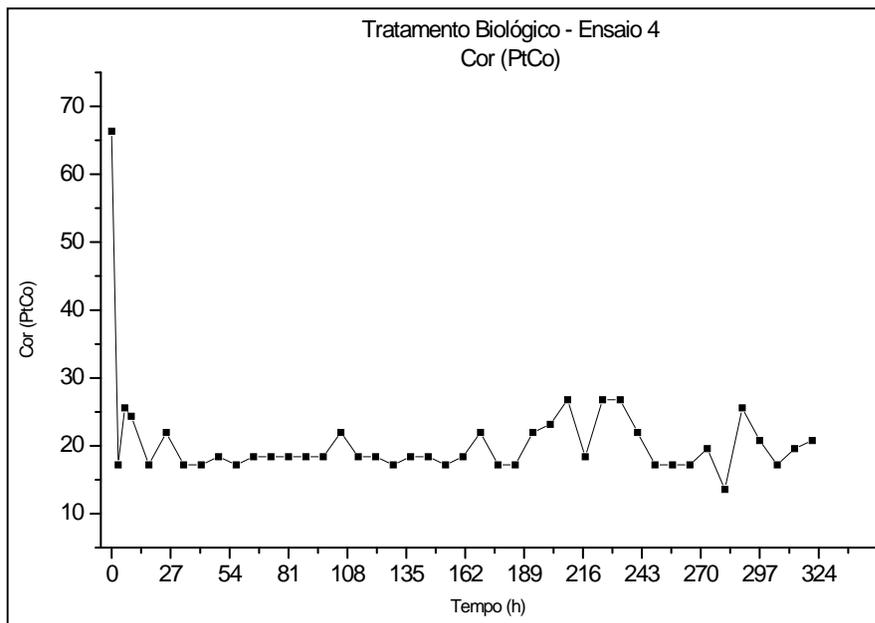
As Figuras 66, 67, 68 e 69 mostram o desenvolvimento do processo para o ensaio 4, com relação aos resultados de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), cor ( $\text{mg.L}^{-1}$  PtCo) e turbidez (NTU) respectivamente, durante o período de tratamento no sistema contínuo, até atingir o estado estacionário. Parâmetros: 200 mL de lodo (10% de volume do reator), 300 g de zeólita,  $300 \text{ mL.min}^{-1}$  de vazão de ar, 2 L de efluente têxtil, com tratamento com POA's, vazão de alimentação de  $22 \text{ mL.h}^{-1}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$  cte e  $\text{pH} = 7,0$ .



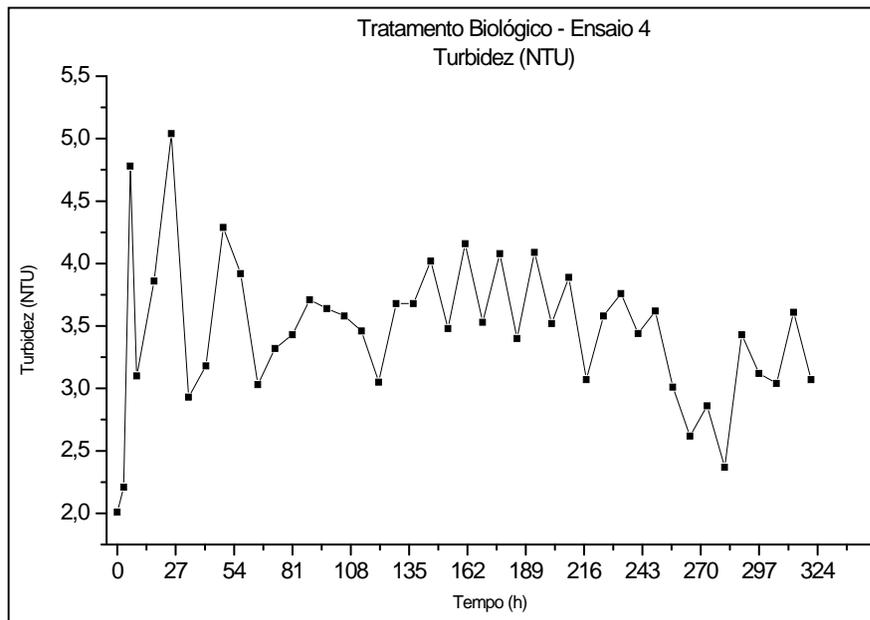
**Figura 66** – Ensaio 3 para o tratamento biológico, resposta de DQO



**Figura 67** – Ensaio 4 para o tratamento biológico, resposta de COT



**Figura 68** – Ensaio 4 para o tratamento biológico, resposta de Cor



**Figura 69** – Ensaio 4 para o tratamento biológico, resposta de Turbidez

A Tabela 37 mostra os resultados analíticos de parâmetros orgânicos e inorgânicos diversos utilizados na caracterização do efluente têxtil após submetidos aos diferentes tratamentos propostos. Os resultados de cor e turbidez mostraram -se bastante satisfatórios, visto que em um dos tratamentos finais conseguiu -se 97 % de remoção da cor e 99 % para turbidez. Houve uma redução de 89 % da matéria orgânica expressa em DQO, sendo o aceitável para a legislação conforme CESTESB. Em relação ao parâmetro COT, a redução de 88,5 % do carbono orgânico em relação ao efluente têxtil in natura, demonstrando que houve mineralização de quase toda a matéria orgânica presente no efluente.

Os resultados dos parâmetros SD, SDF, SDV, ST, STF, STV, Ssed não demonstraram -se significativamente diferentes dos resultados apresentados para o efluente in natura.

**Tabela 37** – Resultados das análises de orgânicos e inorgânicos no efluente após todos os tratamentos empregados.

Parâmetros	Resultados				Padrões de Lançamento* (mg L <sup>-1</sup> )
	<i>in natura</i>	Pós POAs	Pós Biológico com POA	Pós Biológico sem POA	
Cor verdadeira (Pt Co)	604,62	59,15	16,0 ± 1,2	68,26 ± 25,9	Ausência
Turbidez (NTU)	83,9	1,5	1,20 ± 0,08	0,74 ± 0,24	Ausência
pH	7,0 – 8,0	7,0 – 7,5	7,0	7,0	5 – 9
DQO (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	1050 ± 150	287,01 ± 18	115,5 ± 29	147,6 ± 56	-
DBO (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	109,31	-	-	-	60
DBO/DQO	0,1301	-	-	-	-
COT (mg L <sup>-1</sup> )	181,7	85,80	20,87 ± 2,08	25,15 ± 1,44	-
SS (mg L <sup>-1</sup> )	60	-	200	-	-
SSF (mg L <sup>-1</sup> )	30	-	90	-	-
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	30	-	110	-	-
SD (mg L <sup>-1</sup> )	1860	2130	2130	1760	-
SDF (mg L <sup>-1</sup> )	640	850	930	490	-
SDV(mg L <sup>-1</sup> )	1220	630	1200	1270	-
ST (mg L <sup>-1</sup> )	1920	2130	2330	1760	-
STF (mg L <sup>-1</sup> )	670	3500	1020	490	-
STV (mg L <sup>-1</sup> )	1250	630	1310	1270	-
Ssed (mg L <sup>-1</sup> )	10	< 1,0	< 1,0	< 1,0	20
Fenol (mg L <sup>-1</sup> )	0,21	0,20	0,26	0,29	0,5
Óleos e graxas (mg L <sup>-1</sup> )	< 1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	150
Sulfeto (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	1,0
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	612,0	366	471,8	140,9	-
Cloro (mg L <sup>-1</sup> )	0,1	0,03	-	0,07	-
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	763,3	1260,3	1260,3	727,8	-
Alcalinidade Total	300	85	35	145	-
CaCO <sub>3</sub> mg L <sup>-1</sup>					
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	0,06	0,51	0,38	0,014	1,0
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,128	< 0,128	< 0,128	< 0,128	0,1
Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )	0,013	0,01	0,031	0,025	0,2
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	5,3	-	2,05	0,59	15,0
Chumbo (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,388	< 0,388	< 0,388	< 0,388	0,5
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,188	-	0,053	0,061	5,0
Níquel (mg L <sup>-1</sup> )	0,086	0,123	0,115	0,1	2,0
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	18,8	8,8	6,5	3,1	-
Enxofre (mg.L <sup>-1</sup> )	184,3	83,1	50,2	35,2	-
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	543,5	1408,5	1663,0	516,5	-
Estanho (mg.L-1)	< 0,698	< 0,698	< 0,698	< 0,698	-

\* Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos – Anexo 1 e 2, Artigo 18 CESTESB e resolução CONAMA 357/05 respectivamente. (-) Não Determinado

Onde: Sólidos Suspensos – SS

Sólidos Suspensos Fixos – SSF

Sólidos Suspensos Voláteis – SSV

Sólidos Dissolvidos – SD

Sólidos Dissolvidos Fixos – SDF

Sólidos Dissolvidos Voláteis – SDV

Sólidos Totais – ST

Sólidos Totais Fixos – STF

Sólidos Totais Voláteis – STV

Sólidos Sedimentáveis – Ssed

A legislação do Estado de São Paulo e Federal não apresenta um valor específico de DQO para descarte de efluentes nos corpos receptores, entretanto recomenda que o valor de DBO < 60 mg.L<sup>-1</sup> ou eficiência mínima de redução nos processos de tratamento em no mínimo 80 %.

## 7 CONCLUSÕES

- As atividades desenvolvidas neste projeto obtiveram resultados satisfatórios e bastante relevantes;
- A alta turbidez do efluente é uma condição restritiva para os processos fotoquímicos, pois ela reduz a capacidade de penetração da luz no efluente inibindo a produção de  $\bullet\text{OH}$ , prejudicando o processo de descoloração.
- A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro crucial no processo de degradação de contaminantes por reações de Fenton, visto que, uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a reposição do oxidante.
- A utilização de pré-tratamento (coagulação/precipitação) gera uma quantidade desnecessária de lodo se comparada com a utilização de POA sem o pré-tratamento físico-químico, motivo pelo qual não se utilizou esse pré-tratamento na etapa de tratamento microbiológico;
- O tratamento físico-químico, exceto pela geração de lodo, mostrou-se bastante eficiente na remoção de DQO, cor e turbidez;
- Os POAs se aplicados após o tratamento físico-químico alteram pouco os resultados de remoção de DQO, cor e turbidez em relação ao efluente *in natura*;
- Os POAs são eficientes se aplicados sem pré-tratamento físico-químico e quase sem geração de lodo. O único lodo gerado é proveniente de material em suspensão removido por filtração do efluente *in natura*;
- Os resultados comprovam a eficiência da tecnologia fotoquímica para o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil;
- A integração lodo ativado/Reagente Fenton mostrou-se bastante adequada, principalmente na remoção da cor e turbidez do efluente;
- A variedade e frequência dos microrganismos observados durante o monitoramento biológico foram condizentes com os sistemas de lodo ativado operando eficientemente;
- O emprego de zeólitas como suporte mostrou-se significativo, visto que a porcentagem de imobilização do microrganismo no suporte foi da ordem 63,3 %.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Análise Econômica Setorial**. [http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id\\_menu=8&IDIOMA=PT](http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=8&IDIOMA=PT).

ADAMSKI, R.; CARRIO, L.; ANDERSON, J. Comparative performance of suspended and attached growth nitrogen removal process on New York City wastewater. In: CONFERENCE ON BIOFILM SYSTEMS, 1999, New York. **Anais ...** New York: IAWQ/IWA, 1999.

AGUIAR, D.T.; GIUDICI, R.; WILL, I.B.S. **Sistema de degradação de efluentes industriais contendo polímeros utilizando o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. PIC-EPUSP, n. 3, 2006.

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using artificial neural networks. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 288–294, 2008.

AL-JAMAL, W.; MAHMOUD, N. Community onsite treatment of cold strong sewage in a UASB-septic tank. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1061–1068, 2009.

ALMEIDA, C. R. O. **Tecnologia dos processos oxidativos avançados (POAs) combinados com sistemas biológico aeróbio aplicada ao tratamento de efluentes provenientes da fabricação de resinas alquídicas e poliésteres**. 241 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Universidade de Taubaté, 2003.

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 153, p. 191– 197, 2007.

ALVES, J. F. **Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de Aterros Sanitários**. 150 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) - Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

ANDRADE, F. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativado e um polieletrólito orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental, Florianópolis, 2003.

\*De acordo com :

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação: referências. Rio de Janeiro, 2002.

ANDRADE, L. S. **Estudo comparativo de técnicas para identificar fatores de ruídos em experimentos fatoriais**. 151 f. Dissertação (Mestrado em Estatística) - Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 14th. ed. Washington, DC: APHA, 1979. p. 412–415.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington, DC: APHA-AWWA, American Water works association, 1998.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117 e 130, 2008.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, 2007.

BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2<sup>nd</sup> ed. New Youk: McGraw-Hill, 1986.

BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO<sub>2</sub>. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 226–230, 2008.

BARROS, K. K.; FLORÊNCIO, L.; MORAIS, J. C.; GAVAZZA, S.; KATO, M. T. Avaliação da qualidade do lodo e do desempenho de sistemas de lodos ativados por aeração prolongada. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2-7 set. 2007. **Anais ...** Belo Horizonte: ABES, 2007.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N., SHOKRI, M. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. **Chemosphere**, p. 129-134; 2003.

BIGDA, R.J., Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, p. 62-66, 1995.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 4-6, 1998.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 2<sup>nd</sup> ed. São Paulo: CETESB, 1993.

BONHOMME, M., ROGALLA, F., BOISSEAU, G. E SIBONY, J. Enhancing nitrogen removal in activated sludge with fixed biomass - **Water Science & Technology**, v. 22, n. 1/2, p. 127-135, 1990.

BOSANDER, J.; WESTLUND, A.D. Denitrification in a full-scale fluidized bed. In: CONFERENCE ON BIOFILM SYSTEMS, 1999, New York, **Anais ...** New York: IAWQ/IWA, 1999. p. 284.

CAMPOS, J. R.; AKUTSU, J. Emprego de reator biológico de leito fluidificado no tratamento de despejos líquidos de indústrias de conservas. **Revista DAE**, v. 44, p. 329-334, 1984.

CAMPOS, J. R.; PEREIRA, J. A. R. Reator anaeróbio de leito expandido/fluidificado. In: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. J.R. Campos (coord.). Projeto PROSAB. Rio de Janeiro, ABES, p.199-219, 1999.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; SILVA, J.B.A Biocatalizadores Imobilizados – Uso de células e enzimas imobilizadas em processos biotecnológicos. **Biociência & Desenvolvimento**. Ano IX – n. 36, 2006.

CARNEIRO, L. M.; SILVA, M. B.; IZARIO FILHO, H. J. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, p. 37, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>>, Acesso em: 09 fev. 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria têxtil**. São Paulo, 2002.

CISNEROS, R. L., Espinoza, A. G., Litter, M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

COSTA, R. H. R. **Etude du Contrôle du Biofilm Developpé Dans un Lit Fluidisé Triphasique en Epuration Carbonée Aérobic.** 256 f. Ph. D. Thèse (Doctorat) - Institut National des Sciences Appliquées (INSA). Toulouse, 1989.

COSTA, H. S.; DANIEL, L. A. Experimental Study Using Ozone: applicability of DPD Method and interference in analytic methods for hydrogen peroxide. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 12, n. 24, p. 39–47, 2007.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado .** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, **Rede CYTED**, La Plata, 2001.

EDWARDS, J. C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater .** 156 f. Master thesis (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.

EREMEKTARA, G.; SELCUKB, H.; MERICC, S. Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: **Desalination**, v. 211 p. 314–320, 2007.

ENGIN, A.B.; ÖZDEMİR, Ö.; TURAN, M.; TURAN, A.Z. Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method. **Journal Hazardous Materials**, 2008.

ESCOBAR, F. A. M.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALES, E. A. Desproporsionamento de tolueno sobre zeólitas tipo mordenita – atividade e seletividade na obtenção de xilenos. **Química Nova**, v. 23, p. 303-306, 2000.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye CI reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 41, p. 1233-1238, 2006.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **TiO<sub>2</sub> Heterogeneous Photocatalysis in Secondary Wastewater Treatment.** **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, 335-342, 2004.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2002.

GÖB, S. Optimierung und modellierung der photochemisch beschleunigten Fenton-reaktion. Fulda: **Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe**, 88 f., 2001.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501–551, 2004.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-75, 2000.

GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.

GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Pho-Fenton Processes for Effluent Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 8, p. 1134–1139, 2007.

GUIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparasion of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

GUISE, L. M. T. **Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) - Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2003.

HARREMÖES, P. Criteria for nitrification in fixed film reactors. **Water Scienc & Technology**, v. 14, p. 167–187, 1982.

HASSEMER, M.E.N., LAPOLLI, F.R., AMORIM, M.T.S.P. **Oxidação Fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

HEIN DE CAMPOS, R. **Utilização de reator de leito fluidizado trifásico aeróbio em sistema de tratamento combinado de águas residuárias**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2001.

HOLST, T. C.; TRUC, A.; PUJOL, R. Anaerobic Fluidized Beds: Ten Years of Industrial Experience. **Water Science Technology**, v. 36, p. 415–422, 1997.

HYDROGEN PEROXIDE. **Environmental application overview**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com>>. Acesso em: 10 jun. 2005.

IDDOU, A.; OUALI, M. S. Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p. 240–245, 2008.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Caderno Temático: Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos**. IQ/Unicamp, UENF/RJ, 2004.

KANG e HWANG, Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH<sup>-</sup> radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 2162, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78, 2002.

KURBUS, T.; SLOKAR Y. M.; LE MERECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of model textile waste water. **Dyes And Pigments**, v. 58, p. 171, 2003.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181 p. 195–202, 2007.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, I. Characteristics of p. chloro phenoloxidation by Fenton's reagent. **Water Reserch**, v. 33, p. 2110-2118, 1999.

LANGE, L. C, ALVES, J. F., AMARAL, M. C. S., MELO JÚNIOR, W. R. Sanitary Landfill Leachate Treatment by Fenton Oxidation. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LAZAROVA, V.; MANEM, J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 29, p.2227–2245, 1995.

LEDAKOWIEZ, S. and GONERA, M. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, p. 2511–2516, 2006.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. - Biodegradation, decolourisation and detoxification enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p.175–184, 2001.

LEE, B.; LIAW, W.; LOU, J. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. **Environmental Engineer Science**. v. 16, n. 3, p. 165–175, 1999.

LIMA, L. **Degradação de corantes reativos via processo fotoeletroquímico aplicado na presença de eletrodo de titânio modificado: estudo da potencialidade na remediação de efluentes têxteis**. 191 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C.; YEH, R. Y.; HUNG, Y. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 1–6, 2007.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P. T.; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I. O.; PERALTA-ZAMORA, P. Reutilização de Efluente de Tingimentos de Fibras Acrílicas Pós -Tratamento Fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1362–1366, 2008.

LUPATINI, M. P. **As Transformações Produtivas na Indústria Têxtil-Vestuário e seus Impactos sobre a Distribuição Territorial da Produção e a Divisão do Trabalho Industrial**. 167 f. Dissertação (Mestrado em Economia) - Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, n. 68, 1994.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, 2002a.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002b.

MALIK, P. K.; SANYAL, S. K. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Separation and Purification Technology**, v. 36, p.167-175, 2004.

MANUAIS AMBIENTAIS CETESB: **Compilação de técnicas de prevenção à poluição nas indústrias do setor têxtil**, 2005.

MARECHAL, A., M.; SOLKAR, Y. M.; TAUFER, T. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Dyes and Pigments**, v. 33, n. 4, p. 298, 1997.

MARIET, C. Une station d'épuration de nouvelle génération. **TSM**, v. 4, p. 2-4, 1997.

METCALF and EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3<sup>rd</sup> ed. Nova York, Estados Unidos, 2003.

MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. **Ecosystems and human well-being : wetlands and water. Synthesis: a report of the Millennium Ecosystem Assessment**. Disponível em <http://www.millenniumassessment.org/documents/document.358.aspx.pdf>.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MULBRY, W.; KONDRAD, S.; PIZARRO, C.; KEBEDE-WESTHEAD, E. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: Algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8137–8142, 2008.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon - biofilm configured packed column system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 952–956, 2008.

OODEGARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor – applications and results. In: 2ND INTERNATIONAL CONF. SPECIALIZED ON BIOFILM REACTORS, 1993, Paris. **Anais ... France**, 1997. p. 221 – 229.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, Germany, 2003.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2<sup>nd</sup> ed. United Kingdom, 2005.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate doped with Fenton's reagent, using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova**, v. 31, n.7, 2008.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN,N.. **Chemosphere**, v. 38, p. 835, 2002.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130-136, 2005.

PETALA, M.; SAMARAS, P.; ZOUBOULIS, A.; KUNGOLOS, SAKELLAROPOULOS, G.P. Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. **Water Research**, v. 42, p. 4929-4940, 2008.

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. 2<sup>nd</sup> ed. Editora Prentice Hall. 1989.

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

POLEZI, M.e GUIMARÃES, J. R. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no Efluente de uma ETE para Fins de Reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas. 2003.

PONCELET, D.; BINOT, R.; BOL, T.; NAVEAU, H.; J-NYNS, E. Biotechnologie des lits fluidisés en réacteur cylindrique et tronç -conique. **Trib. Cebedeau**, v. 38, p. 3-12, 1985.

POULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 64-68, 2006.

RAJ, C.B.; QUEN, H.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305 – 5311, 2005.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow -12 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 231, 2003.

RAUF, M.A.; MARZOUKIA, N.; BAHADIR K. KÖRBAHT., I. Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and data optimization using response surface method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, p. 236-239, 2008.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1571-1582, 2003.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRYGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. - Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRYGUEZ, J.; OVEJERO, A. G.; ROMERO, M. D.; DYAZ, C.; BARREIRO, M.; GARCYA, J. Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanobers. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, p. 163–172, 2008.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design app roach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. inpres, p. 1-31, 2009.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.164-171, 2008.

RUFINO, E. C. G.; FARIA, L. A. Degradação de corantes têxteis através de ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PbO<sub>2</sub>. **Horizonte Científico**, v. 1, p. A- Artigo 9, 2007.

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

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. Qualificação (Dissertação de Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SANTOS, J. C. **Processo fermentativo de obtenção de xilitol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fluidizado: avaliação das condições operacionais**. 159 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2005.

SAUER, T.; MOREIRA, R. F. P. M. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

SEMON, J.; SADICK, T.; PALUMBO, D.; SANTORO, M.; KEENAN, P. Biological upflow fluidized bed denitrification reactor demonstration project – Stamford, CT, USA. **Water Science & Technology**, v. 36, p. 139-146, 1997.

SHANG, N.; CHEN, Y.; YANG, Y.; CHANG, C.; YU, Y. [Ozonation of Dyes and Textile Wastewater in a Rotating Packed Bed](#). **Journal of Environmental Science and Health**, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. [41](#), p. 2299-2310, 2006.

SILVA FILHO, M. N. - Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Questão Ecológica. **Nova Têxtil**, v. 34, p. 35-46, 1994.

SILVA FILHO, E. B.; BRANDER JUNIOR, W.; SILVA, V.L.; ALVES, M.C.; MOTTA, M. Tratamento de Efluentes Têxteis por Adsorção em Lama Vermelha. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: “Saneamento Ambiental Brasileiro : Utopia ou realidade”**. Campo Grande/MS, 18 a 23 de setembro de 2005.

SILVA FILHO, P. A.; ARAUJO, A. L. C; MEDEIROS, F. B. B.; ANDRADE NETO, C. O.; DUARTE, M.A.C. Diagnóstico construtivo e operacional de lagoas de estabilização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2007, Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte, 2007.

SOARES, G. M. B.; AMORIM, T. M. S. P.; FERREIRA, M. J. C. **Aplicação de Sistemas Enzimáticos a Degradação de Corantes Têxteis**. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Têxtil) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2001.

SOMENSI, C.A.; FENDRICH, L.J.; SIMIONATTO, E.L. Estudo da Ozonização de Efluente Têxtil em Escala Piloto como Alternativa no Processo de Descontaminação Ambiental. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro, 2008. 13-16 out. 2008.

SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2002.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativados**. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SPERLING, M V. **Lodos Ativados**. 2<sup>nd</sup> ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

SWITZENBAUM, M. S. A comparison of the anaerobic filter and the anaerobic expanded/fluidized bed processes. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 345-358, 1983.

TANAKA, T.; TSUZUKI, K.; NISHIJIMA, N.; TAKAGI, T. Algae-removal performance of a fluidized-bed biofilm reactor system for lake water treatment. **Water Science and Technology**, v. 43, p. 277-283. 2001.

TAVARES, C. R. G. **Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-reatores de Leito Fluidizado Trifásico**. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.

TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; CAMERA-RODA, G.; BALDI D, G.; ESPOSITO, L. Photocatalytic activity for exposed building materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2645–2652, 2008.

US PEROXIDE. **BOD and COD redution using hydrogen peroxide**. Disponível em: <http://h2o2.com>. 2001-2003.

VAZOLLÉR, R., F.; GARCIA, M, A., R.; GARCIA, A.,D.; NETO, J. C. **Microbiologia de lodos ativados**. Série Manuais, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 23p, São Paulo-SP, 1989.

ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X.; KETTRUP, A.; Effects o f dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 1, 2004.

**ANEXO A**  
**ARTIGO 18 CETESB**

**Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo**

**Artigo 18** - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

- I - pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);
- II - temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);
- III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";
- IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mL L<sup>-1</sup> (cem miligramas por litro);
- V - DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL L<sup>-1</sup> (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20 °C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento);
- VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
  - a) Arsênico - 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro)
  - b) Bário - 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - c) Boro - 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - d) Cádmio - 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro);
  - e) Chumbo - 0,5 mL L<sup>-1</sup> (cinco décimos de miligrama por litro);
  - f) Cianeto - 0,2 mL L<sup>-1</sup> (dois décimos de miligrama por litro);
  - g) Cobre - 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um miligrama por litro);
  - h) Cromo hexavalente - 0,1 mL L<sup>-1</sup> (um décimo de miligrama por litro);
  - i) Cromo total - 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);
  - j) Estanho - 4,0 mL L<sup>-1</sup> (quatro miligramas por litro);
  - k) Fenol - 0,5 mL L<sup>-1</sup> (cinco décimos de miligrama por litro);
  - l) Ferro Solúvel (Fe<sup>2+</sup>) - 15,0 mL L<sup>-1</sup> (quinze miligramas por litro)
  - m) Fluoretos - 10,0 mL L<sup>-1</sup> (dez miligramas por litro)
  - n) Manganês solúvel (Mn<sup>2+</sup>) - 1,0 mL L<sup>-1</sup> (um miligrama por litro);
  - o) Mercúrio - 0,01 mL L<sup>-1</sup> (um centésimo de miligrama por litro);
  - p) Níquel - 2,0 mL L<sup>-1</sup> (dois miligramas por litro);
  - q) Prata - 0,02 mL L<sup>-1</sup> (dois centésimos de miligrama por litro);

r) Selênio - 0,02 mL L<sup>-1</sup> (dois centésimos de miligrama por litro);

s) Zinco - 5,0 mL L<sup>-1</sup> (cinco miligramas por litro);

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50% (cinquenta por cento) da vazão horária média.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

**ANEXO B**  
**RESOLUÇÃO CONAMA n° 357/05 Art.34**

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas B1 e B2.

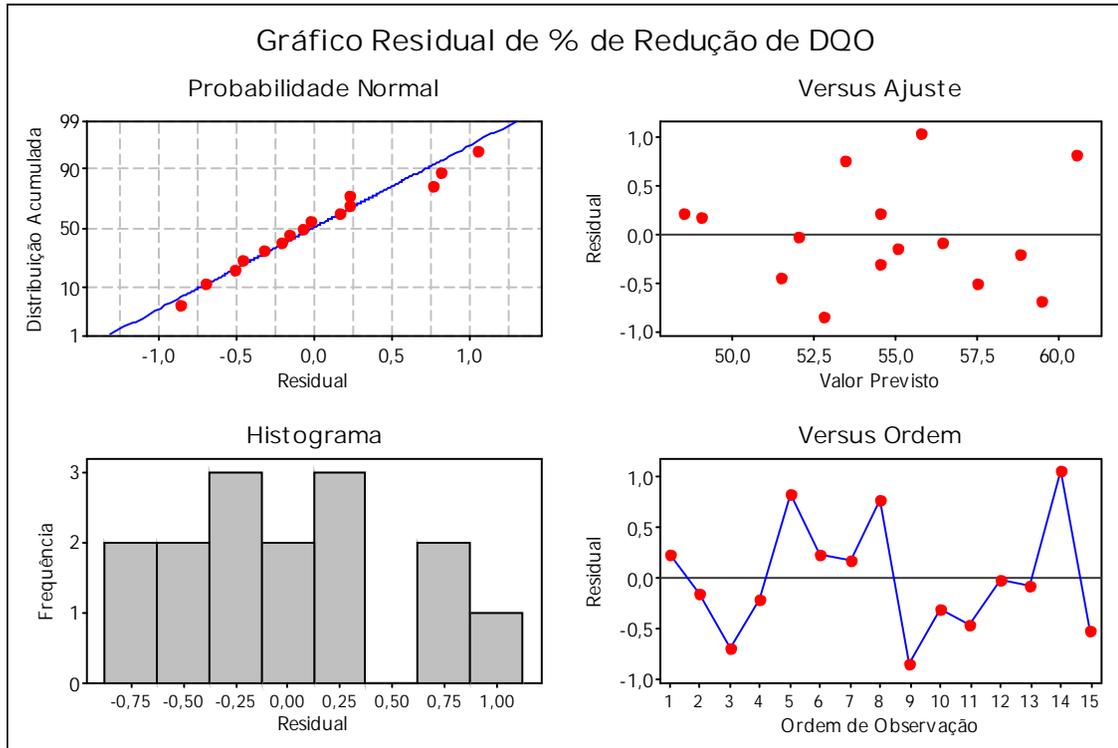
**Tabela B1** - Lançamento de Efluentes – Parâmetros Orgânicos

Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

**Tabela B2-** Lançamento de Efluentes – Parâmetros Inorgânicos

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn

**ANEXO C – Efeitos Principais em Relação à Média para % de Redução da DQO, Modelo Linear, Análise de Variância e o Gráfico de Contorno para o Tratamento Físico-Químico com Solução Saturada de Sulfato de Alumínio (10 % m/m)**



**Figura C.1** – Gráfico residual de % de Redução de DQO para o pré-tratamento com solução saturada de sulfato de alumínio

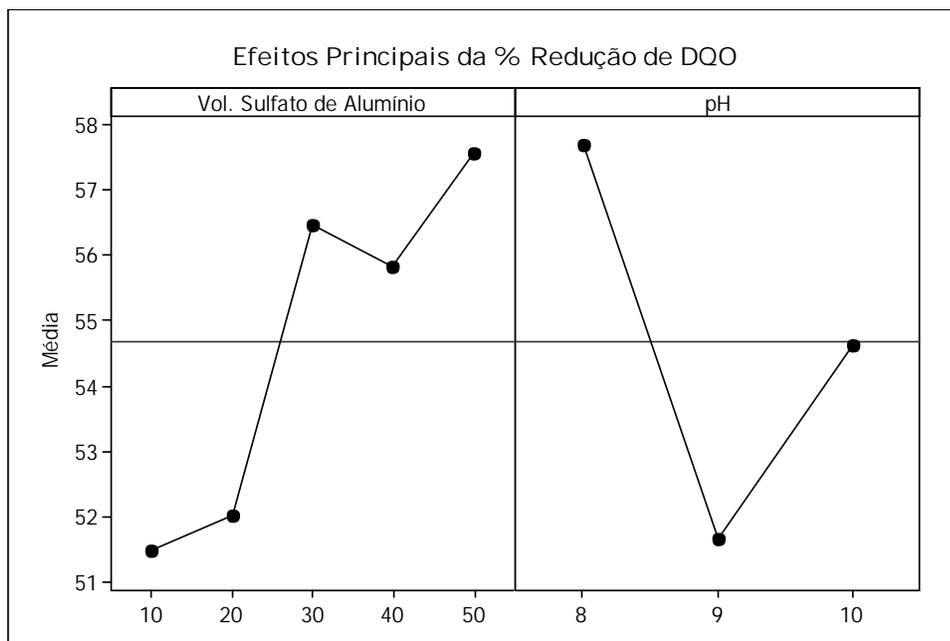
**Tabela C.1** – Modelo Linear: % Redução de DQO versus Vol. Solução Saturada de Sulfato de Alumínio, pH

Fator	Tipo	Nível	Valores
Volume de FeCl <sub>3</sub>	Fixado	5	10, 20, 30, 40, 50
pH	Fixado	3	8, 9, 10

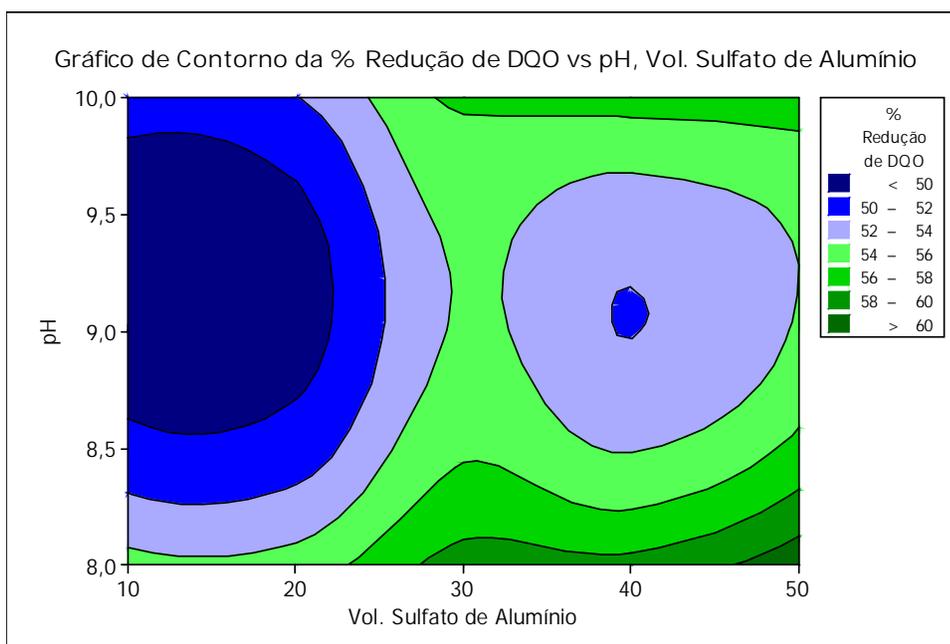
**Tabela C.2** – Análise da Variância para a % de Redução de DQO, usando Ajuste SS para os Testes quando se usou a solução saturada de sulfato de alumínio como agente precipitante

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Volume de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	89,887	89,887	22,472	41,10	0,000
pH	2	90,279	90,279	45,140	82,56	0,000
Erro	8	4,374	4,374	0,547		
Total	14	184,540				

S = 0.739433 R-Sq = 97.63% R-Sq(adj) = 95.85%

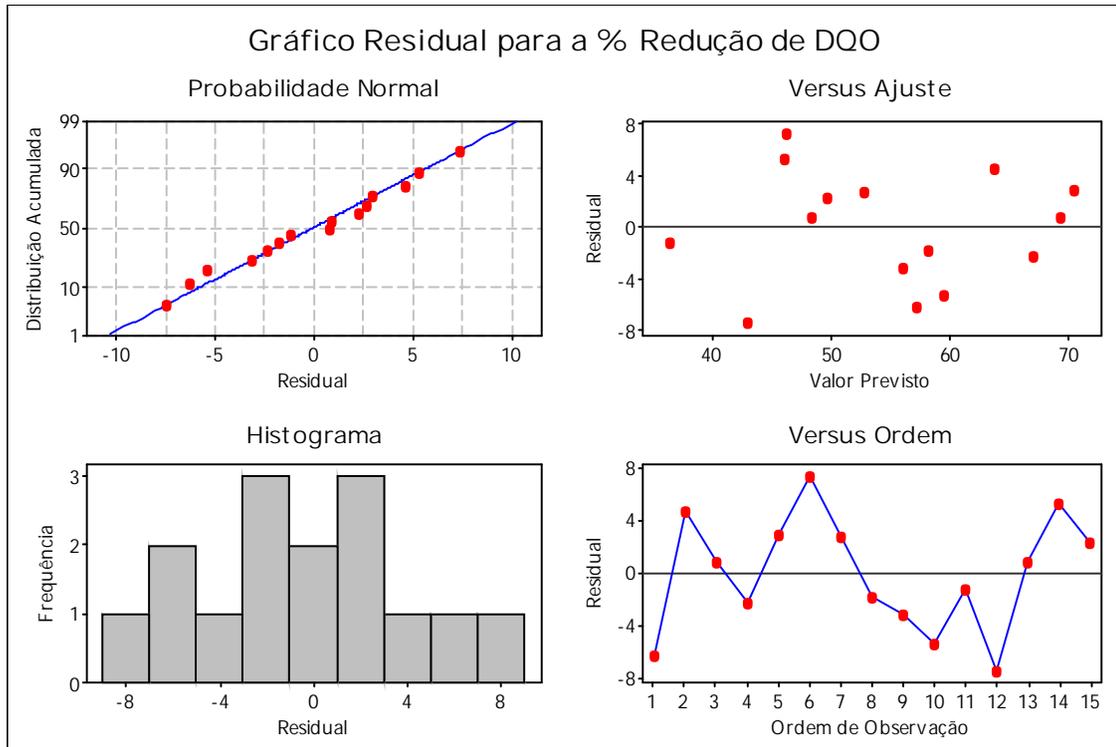


**Figura C.2** – Efeitos principais em relação a media das respostas (porcentagem de redução de DQO) dos fatores utilizados no pré-tratamento do efluente têxtil in natura, por precipitação química utilizando a solução saturada de sulfato de alumínio (10% m/m) em diferentes pH.



**Figura C.3** – Gráfico de Contorno da porcentagem de redução de DQO versus pH, volume de solução saturada de sulfato de alumínio (10% m/m).

**ANEXO D – Efeitos Principais em Relação à Média para % de Redução da DQO, Modelo Linear, Análise de Variância e o Gráfico de Contorno para o Tratamento Físico-Químico com Cloreto Férrico**



**Figura D.1** – Gráfico residual de % de Redução de DQO para o pré -tratamento com solução cloreto férrico

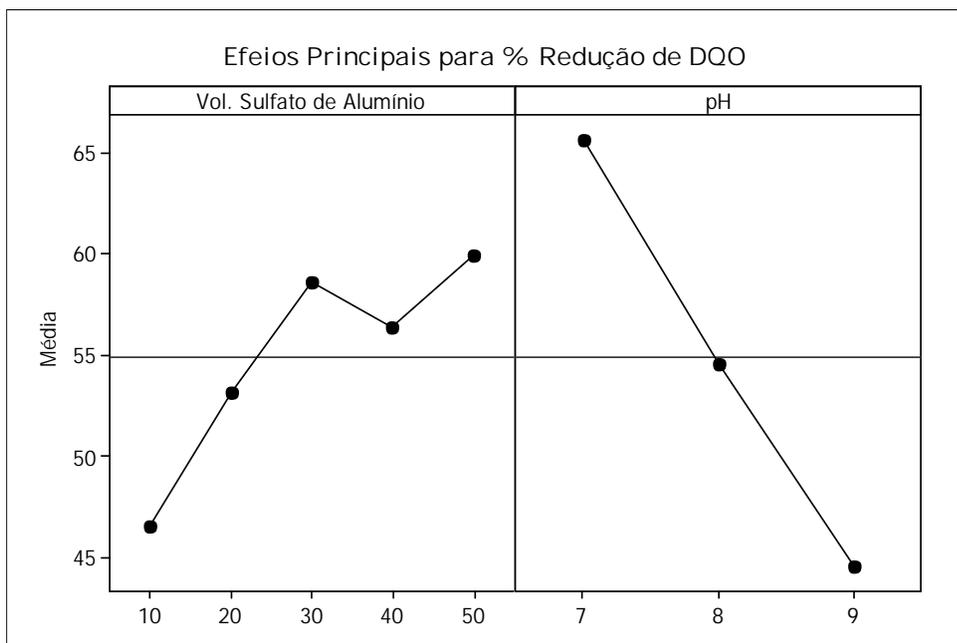
**Tabela D.1** – Modelo Linear: % Redução de DQO versus Vol. Cloreto Férrico, pH

Fator	Tipo	Nível	Valores
Volume de FeCl <sub>3</sub>	Fixado	5	10, 20, 30, 40, 50
pH	Fixado	3	7, 8, 9

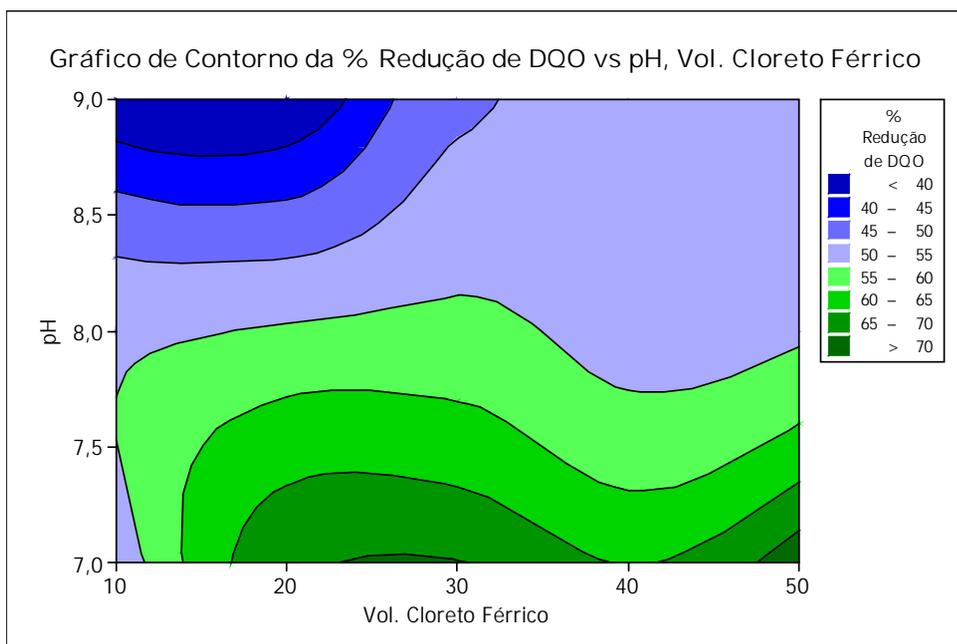
**Tabela D.2** – Análise da Variância para a % de Redução de DQO, usando Ajuste SS para os Testes quando se usou o cloreto férrico como agente precipitante

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Volume de FeCl <sub>3</sub>	4	342,27	342,27	85,57	2,52	0,123
pH	2	1101,71	1101,71	550,86	16,25	0,002
Erro	8	271,15	271,15	33,89		
Total	14	1715,13				

S = 5.82179 R-Sq = 84.19% R-Sq(adj) = 72.33%

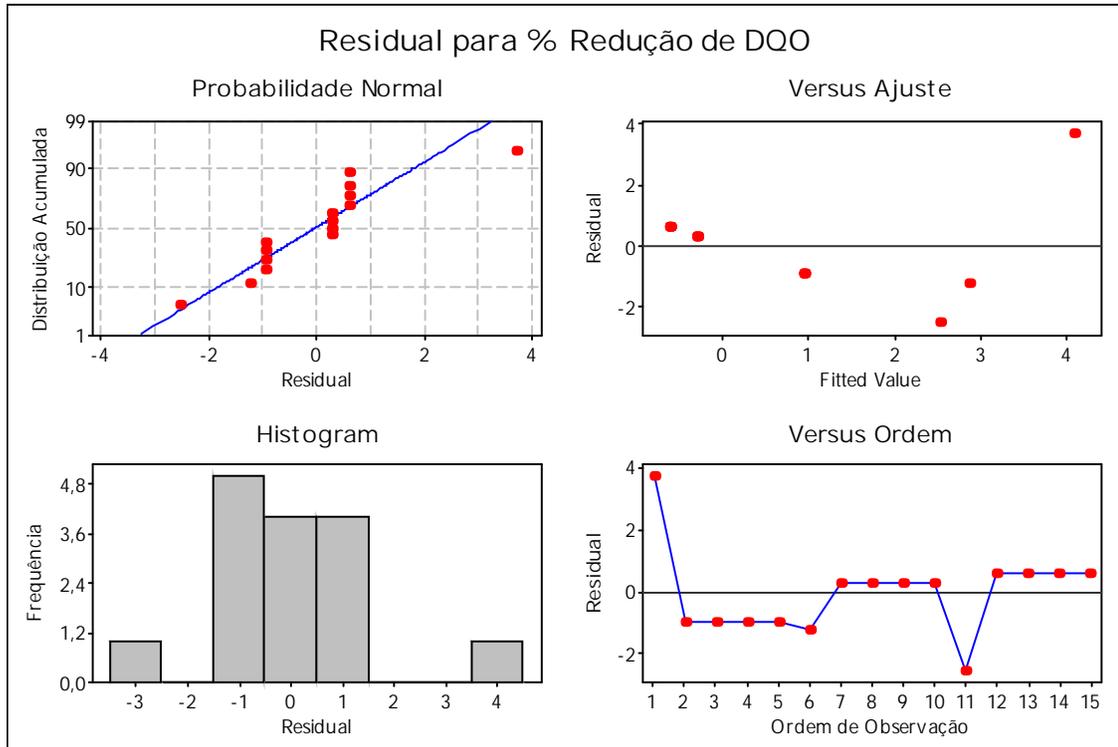


**Figura D.2** – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução de DQO) dos fatores utilizados no pré-tratamento do efluente têxtil *in natura*, por precipitação química utilizando cloreto férrico em diferentes pH.



**Figura D.3** – Gráfico de Contorno da porcentagem de redução de DQO versus pH, volume de cloreto férrico.

**ANEXO E –Efeitos Principais em Relação à Média para % de Redução da DQO, Modelo Linear, Análise de Variância e o Gráfico de Contorno para o Tratamento Físico-Químico com Polieletrólito não iônico (1% m/m)**



**Figura E.1** – Gráfico residual de % de Redução de DQO para o pré -tratamento com polieletrólito não iônico

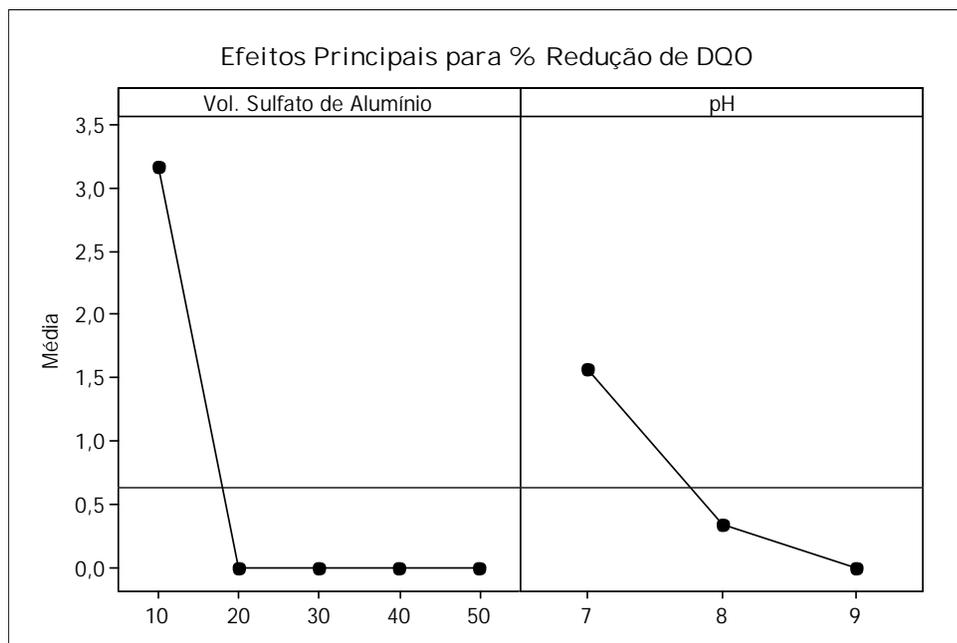
**Tabela E.1** – Modelo Linear: % Redução de DQO versus Vol. Polieletrólito, pH

Fator	Tipo	Nível	Valores
Volume de Polieletrólito	Fixado	5	10, 20, 30, 40, 50
pH	Fixado	3	7, 8, 9

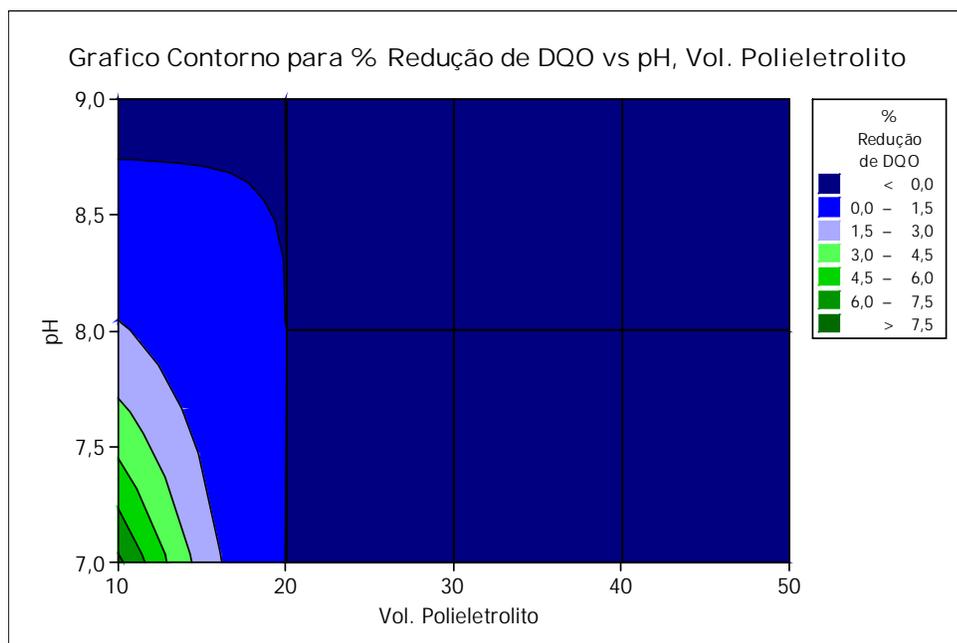
**Tabela E.2** – Análise da Variância para a % de Redução de DQO, usando Ajuste SS para os Testes quando se usou o polieletrólito como agente precipitante

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Volume de Polieletrólito	4	24,086	24,086	6,022	1,77	0,229
pH	2	6,820	6,820	3,410	1,00	0,410
Erro	8	27,279	27,279	3,410		
Total	14	58,185				

S = 1.84658 R-Sq = 53.12% R-Sq(adj) = 17.95%



**Figura E.2** – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução de DQO) dos fatores utilizados no pré-tratamento do efluente têxtil *in natura*, por precipitação química utilizando polieletrólito não iônico (1 %m/m) em diferentes pH.



**Figura E.3** – Gráfico de Contorno da porcentagem de redução de DQO versus pH, volume de polieletrólito não iônico (1% m/m).