

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

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

**AUTOR: FABRICIO BUTIERRES SANTANA
ORIENTADOR: Prof. HUGO MOREIRA SOARES, Ph.D.**

**FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO 2002
SC-BRASIL**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

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

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

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

FABRICIO BUTIERRES SANTANA

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO 2002
SC-BRASIL

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDUSTRIA DE CURTUME

por

FABRICIO BUTIERRES SANTANA

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

Hugo M. Soares

Orientador

Selene Ulson de Souza

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Eng. Química

BANCA EXAMINADORA:

Hugo M. Soares

Orientador

Prof Geraldo L. Santa'Ana, Dr.

Prof. Regina F. P. Moreira, Dr.

Florianópolis, 21 de fevereiro de 2002

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Daniel da Costa Santana e Marisa Butierres Santana, a minha tia, Iara Campos Butierres, e ao meu irmão Cláudio Butierres Santana, por me transmitir os maiores conhecimentos que já aprendi e pelo grande incentivo que recebi.

Ao amigo e orientador Hugo Moreira Soares pelos conhecimentos transmitidos ao longo da execução deste trabalho, e dedicação com que me ajudou a resolver os problemas.

Aos meus grande amigos Carlos Darlan Duarte de Souza e Fernanda de Lima Martins pelo apoio nas horas difíceis e pelos grande momentos vividos juntos.

Ao IEL-SC, na pessoa de Eliza Coral, pela chance de poder desenvolver este trabalho.

Ao Curtume Viposa, nas pessoas de Ilce Piccoli de Oliveira e Marcelo Seleme, pelo apoio na execução deste trabalho, disponibilizando-se a ajudar sempre que fosse necessário.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos do laboratório e departamento: Angelina, Pablo, Valéria, Mônica, Fabio, Rafael, Fabinho, Iam, Lorena, Janaina, pelos momentos alegres que passamos e conseguimos assim, rir dos momentos difíceis.

Aos professores, Jorge Ninow e Regina Moreira.

RESUMO

As águas residuárias de curtumes se caracterizam por possuírem elevadas concentrações de compostos tóxicos, como cromo, amônia, sulfatos e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. Por apresentarem estas características o tratamento deste efluente é extremamente difícil, tendo que ser aplicadas diversas tecnologias, físico-químicas e biológicas. Este trabalho teve como objetivo testar a aplicação da tecnologia de tratamento anaeróbio para a depuração de águas residuárias da indústria de curtume proveniente da etapa de re-curtimento. Para isto foram utilizados dois tipos de reatores, UASB e Leito Expandido. Primeiramente, utilizou-se o reator de leito expandido para promover a fase ácida, seguido do reator UASB como reator metanogênico. Após esse período os reatores foram operados separadamente. Foram tratadas nos reatores duas amostras desta água residuária. As concentrações de DQO encontradas foram de 6250 e 11050 mg/L para primeira e segunda amostra, respectivamente. Ambas amostras apresentavam baixas relações de $DQO:SO_4^{-2}$, cerca de 1,5. Foi encontrada na segunda amostra uma alta concentração de $N-NH_4^+$, de 919 mg/L. Durante a operação, o reator de Leito Expandido apresentou melhor performance, atingindo uma remoção de DQO de 81,26% a uma carga orgânica de 4,28 gDQO/L.d, enquanto que o reator UASB atingiu 64,58% na mesma carga. Foi observada durante a operação dos reatores uma significativa remoção de NH_4^+ , que alcançou 49% para o reator de Leito Expandido e de 48% para o UASB. Durante todo o tempo de operação deste sistema, não foi observado o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis nos efluentes dos reatores e nem a produção de biogás. Para elucidar esta questão foram realizados testes de adsorção do efluente na massa microbiana (lodo) e de biodegradabilidade do efluente.

ABSTRACT

Tanneries Wastewaters are characterized by having high concentration of toxic compounds, such as chromium, ammonia, sulphates and low biodegradable organic compounds. Due to these characteristics, the treatment of this effluent is extremely difficult, being necessary the application of several physical-chemical and biological technologies. This work aimed to test the application of the anaerobic treatment technology for depuration of tannery wastewaters (re-tanning step). Two types of reactors were used, Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) and Expanded Bed. Firstly, the expanded bed reactor was used to promote the acid phase, followed by the UASB reactor as the a methanogenic phase. After a time period under this made of operation the reactors were operated separately. Two wastewater samples were treated in these reactors. COD concentrations were found to be 6250 and 11050 mg/L for the first and second sample, respectively. Both samples presented a low COD:SO₄⁻² ratio, about 1.5. In the second sample, a high concentration of N-NH₄⁺ was found (919 mg/L). During the operation, the expanded bed reactor presented the better performance, reaching a COD removal of 81,26% at an organic loading rate of 4,28 gDQO/L.d, while the UASB reached 64,58% of the same organic loading rate. A significant NH₄⁺ removal was observed during the reactor operation, which reached 49% for the expanded bed reactor and 48% for the UASB reactor. During all the operation time of this system, it was not observed the accumulation of volatile organic acids in the reactors nor biogas production. To elucidate this question, adsorption tests of the effluent on the microbial mass and effluent biodegradability tests were carried out.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	Xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	Xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos Gerais	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Processamento do Couro	5
3.1.1. Processo de produção de Couro	5
3.1.2. Geração dos Resíduos Sólidos e Líquidos	7
3.2. Processos de Tratamento de efluentes	11
3.2.1. Tratamento Físico-químico	11
3.2.2. Tratamento Biológico	12
3.3. Processos anaeróbios	13
3.3.1. Microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia	13
3.3.2. Aspectos Termodinâmicos da digestão anaeróbia	19
3.3.3. Influência de fatores ambientais	20
3.3.3.1. Influência do pH	20

3.3.3.2. Influência da temperatura	22
3.3.3.3. Necessidades nutricionais	23
3.3.4. Toxicidade a digestão anaeróbia	24
3.4. Sistemas de tratamento anaeróbio	29
3.4.1. Tratamento anaeróbio em reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB).	30
3.4.2. Tratamento anaeróbio em reatores de leito expandido	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Descrição do sistema experimental	35
4.2. Inoculo	36
4.3. Efluente	37
4.4. Metodologia de partida e operação dos reatores	38
4.5. Ensaio de Atividade Metanogência Especifica	39
4.6. Ensaio de adsorção	41
4.7. Ensaio de Biodegradabilidade	43
4.8. Métodos analíticos	44
4.8.1. Determinação de sólidos totais (ST), voláteis (SV), suspensos totais (SST) e de suspensos voláteis (SSV)	44
4.8.2. Determinação de ácidos orgânicos voláteis	44
4.8.3. Determinação de DQO	45
4.8.4. Determinação de sulfatos	46
4.8.5. Determinação de amônia	46

4.8.6. Determinação de alcalinidade	47
4.8.7. Determinação de pH	48
4.8.8. Determinação da temperatura	48
4.9. Determinação do volume de biogás	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Caracterização do efluente do re-curtimento	54
5.2. Avaliação da massa celular nos reatores	56
5.3. Partida e operação dos reatores LE e UASB	59
5.4. Resultados do teste de adsorção	69
5.5. Precipitação de compostos solúveis	74
5.6. Avaliação da dissolução dos gases	78
5.7. Avaliação do balanço de DQO para os reatores UASB e LE	79
5.8. Considerações Finais	80
6. CONCLUSÕES	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
8. ANEXOS	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Compostos orgânicos envolvidos no processo de curtume	9
Tabela 3.2: Valores de DQO e pH para as diversas etapas do processo de curtume	10
Tabela 3.3: Equações estequiométricas e suas energias livres padrão	19
Tabela 4.1: Composição da solução de macronutrientes	39
Tabela 4.2: Composição da solução de micronutrientes	40
Tabela 4.3: Composição da mistura de ácidos orgânicos voláteis	40
Tabela 4.4: Fator de correção de umidade para NaOH 5%	52
Tabela 5.1: Características dos efluentes do re-curtimento	55
Tabela 5.2: Resultados médios da operação do reator de leito expandido	68
Tabela 5.3: Resultados médios da operação do reator UASB	69
Tabela 5.4: Quantidade de DQO adsorvida e tempo de saturação dos microrganismos presentes no reator UASB	73
Tabela 5.5: Quantidade de DQO adsorvida e tempo de saturação dos microrganismos presentes no reator LE	73
Tabela 5.6: Balanço de DQO para os reatores UASB e LE	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma do processo de produção de couros	5
Figura 3.2: Diagrama do fluxo do carbono durante a decomposição anaeróbia	14
Figura 3.3: Influência da temperatura na atividade dos micro-organismos	22
Figura 3.4: Relação entre as espécies de sulfetos e pH	27
Figura 3.5: Reator UASB	32
Figura 3.6: Reator de leito expandido	34
Figura 4.1: Fluxograma do sistema de tratamento	36
Figura 4.2: Gasômetro de cúpula flutuante	49
Figura 4.3: Gasômetro tipo frasco invertido	50
Figura 4.4: Gasômetro de Bureta	53
Figura 5.1: Acompanhamento da atividade metanogênica específica do inoculo do reator	57
Figura 5.2: Resultados da primeira fase da operação dos reatores LE e UASB	60
Figura 5.3: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator LE	64
Figura 5.4: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator UASB	66
Figura 5.5 – a: Isoterma de adsorção do efluente no microorganismos	71

Figura 5.5 – b: Cinética de adsorção do efluente nos microrganismos	71
Figura 5.6 – a :Ajuste ao modelo de Lagmuir	71
Figura 5.6 – b: Ajuste ao modelo de Freundlich	71
Figura 5.6 – c: Ajuste ao modelo BET	71
Figura 5.6 – d: Ajuste ao modelo matemático empírico	71
Figura 5.7: Resultados do teste de biodegradabilidade	76
Figura 5.8: Relação entre a DQO teórica do metano solúvel e vazão de alimentação	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ALC	Alcalinidade
AME	Atividade metanogênica específica
Ce	Concentração de equilíbrio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COT	Carbono orgânico total
Cs	Concentração no sólido
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FIEP	Federação das Indústrias do Estado do Paraná
IEL-SC	Instituto Euvaldo Ludi – Santa Catarina
LCFA	Ácidos graxos de cadeia longa
LE	Leito expandido
pH	Potencial hidrogênionico
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de retenção hidráulico

UASB Reator de fluxo ascendente e leito de lodo

UFF Universidade Federal Fluminense

UFRGs Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

1. INTRODUÇÃO

Com a abertura de mercados, as empresas brasileiras enfrentam sérias dificuldades, devido muitas vezes à sua defasagem tecnológica. O mercado internacional exige altos padrões de qualidade não apenas do produto, mas também dos processos. Isto tem obrigado as empresas a buscarem soluções para seus problemas. A certificação ambiental da empresa fornecedora como garantia do cumprimento das normas ambientais, está sendo cada vez mais exigida pelo mercado internacional, na tentativa de assegurar a preservação do patrimônio ambiental.

Atualmente, diversas tecnologias físico-químicas e biológicas aeróbicas (lodos ativados) são aplicadas ao efluente de curtume com o objetivo de reduzir a sua carga tóxica. Porém, muitas destas técnicas têm a desvantagem de produzir grandes quantidades de resíduos sólidos, os quais devem ser dispostos em aterros sanitários, o que gera um elevado custo para as empresas, como descreve TIRAVANTI et. al.(1997). A presença de elevadas concentrações de cromo, amônia, sulfatos e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade tornam o tratamento deste efluente, a níveis ambientais legais, um desafio.

Assim, há a necessidade de investimentos em pesquisas, visando o aperfeiçoamento destas tecnologias com o menor custo possível de forma a aumentar a competitividade da indústria de curtumes no Brasil e no exterior. Com estes objetivos foi concebido em 1998 um projeto de cooperação bilateral entre o Brasil e a Alemanha, denominado Curtumes Integrados ao Meio Ambiente – Projeto Couro, que prevê a realização de pesquisas conjuntas entre governos, empresas de engenharia, curtumes, institutos de pesquisa e universidades neste tema. Participam deste projeto as seguintes instituições: IEL-SC, SENAI-RS, SENAI-SC, FIEP/SENAI, CNPq, UFSC, UFRGs, UFF, Governo de Santa Catarina, Arthur Lange S.A., Bonato

Couros S.A., Curtume Campelo S.A., Curtume Moderno S.A., Curtume Viposa S.A.

O “Projeto Couro” foi concebido para abordar três tópicos: testes com um novo processo de curtimento que utiliza uma concentração de cromo inferior àquelas praticadas usualmente (Processo Cromeno); testes com uma unidade de tratamento de resíduos sólidos gerados na indústria denominado “Processo de Conversão a Baixas Temperaturas (LTC)”; e testes com três alternativas diferentes de tratamento biológico das águas residuárias, adicionados de duas alternativas de purificação dos efluentes dos processos de tratamento, envolvendo a ultrafiltração e a nanofiltração. As alternativas de tratamento biológico envolviam: um processo de lodo ativado utilizando o carvão ativado como agente auxiliar, antecedido por um reator anóxico de mistura completa para promover a remoção do nitrogênio; um processo de filtro biológico aeróbio num reator chicanado, utilizando o carvão ativado como suporte dos microorganismos; e um processo de filtro anaeróbio seguido de um filtro biológico aeróbio chicanado como polimento, ambos com carvão ativado como suporte. Todos os processos foram implantados em escala piloto e os testes realizados nas indústrias.

O envolvimento das universidades com o projeto deu-se de forma periférica onde os processos, equipamentos, e parâmetros complementares a aqueles contemplados no projeto de cooperação foram realizados. A idéia original do presente trabalho surgiu de uma discussão com os parceiros alemães, pois foi considerado interessante testar um processo anaeróbio com separação das fases, acidogênica e metanogênica, com o intuito de aumentar a eficiência do mesmo. Naquele momento, a remoção de matéria orgânica carbonácea era o principal objetivo, ficando a remoção de nitrogênio relegada a segundo plano.

Inicialmente, utilizou-se um reator de leito expandido para promover a fase ácida, seguido de um reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) como reator metanogênico. Com o desenvolvimento dos estudos a

prática de um processo em duas fases foi abandonada e passou-se a operar os dois reatores separadamente como processos independentes.

O presente trabalho apresenta os resultados da operação dos reatores em conjunto e depois separadamente, mostrando e questionando as dificuldades destes processos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é de testar alternativas tecnológicas do processo de tratamento biológico anaeróbico para as águas residuárias da indústria de couro.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a aplicabilidade do processo biológico anaeróbico ao efluente de curtume gerado na etapa de re-curtimento;
- Avaliar a aplicabilidade do processo de tratamento anaeróbico com a separação das fases acidogênica e metanogênica ao efluente acima citado;
- Avaliar a carga máxima e a eficiência dos reatores UASB e Leito expandido no tratamento do efluente de curtume, acima citado;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processamento do couro

3.1.1. Processo de produção de couro

O processo de curtimento de couros e peles não é um processo semelhante em todas as empresas deste setor. O que gera diferentes capacidades de produção e de produto final no curtume, como descreve JOST (1989). Uma seqüência operacional típica de curtimento do couro pode ser observada na Figura 3.1, esta seqüência mostra os processos normalmente empregados neste tipo de industria.

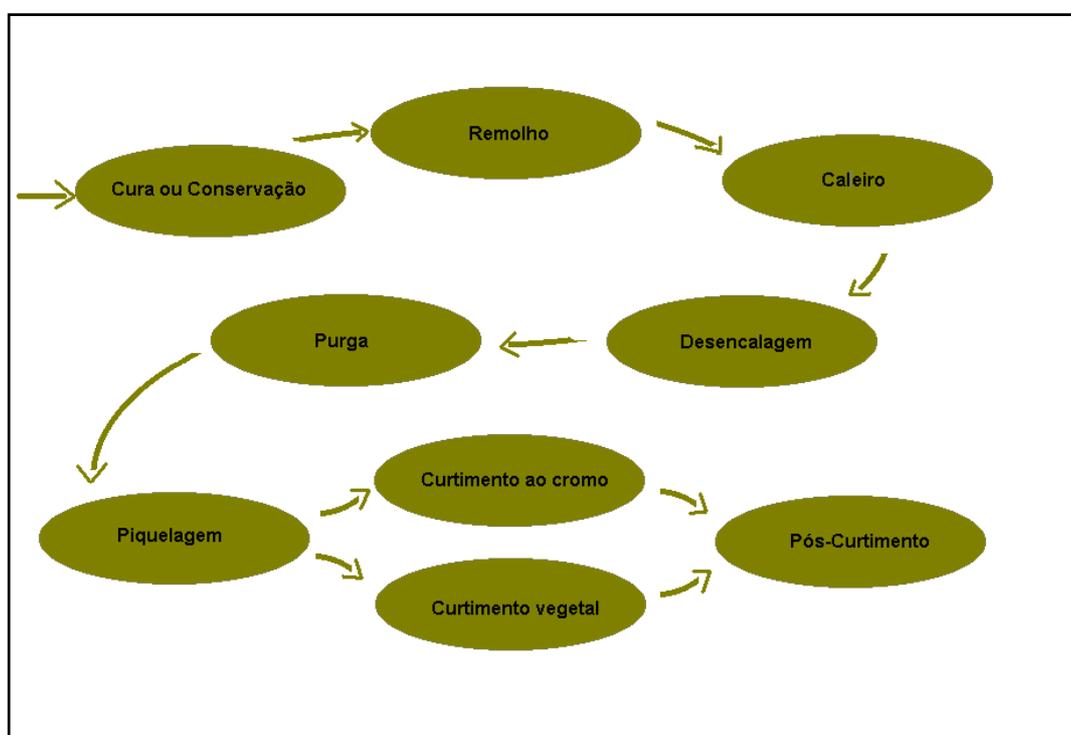


Figura 3.1: Fluxograma do processo de produção de couros

Fonte: Adaptado de JOST(1989)

O processo típico de curtimento do couro descrito por JOST (1989), inicia-se com a etapa de cura ou conservação das peles, que pode ser feita pela adição de sal nos próprios abatedouros. Após o processo de cura, o material tem a sua umidade repostada (perdida durante a etapa anterior), em um menor espaço de tempo possível. Este processo é chamado de remolho. Neste estágio as peles são limpas, eliminando impurezas aderidas aos pelos, bem como proteínas e materiais interfibrilares são extraídos.

A seguir, a pele e os pêlos do couro são separados, pelo processo chamado de caleiro. Para isso são utilizadas grandes quantidades de cal e sulfeto de sódio. Com a separação já efetuada, há a necessidade da remoção das substâncias alcalinas, tanto as que se encontram depositadas, como as quimicamente combinadas nas peles submetidas à operação de depilação. Esta remoção ocorre no processo desencalagem, que consiste de uma lavagem intensa seguida da adição de produtos químicos neutralizantes.

Posteriormente, ocorre o processo denominado de purga, que consiste em tratar as peles com produtos enzimáticos, com objetivo de limpar a estrutura fibrosa. Após a etapa de purga, as peles purgadas e desencaladas são tratadas com soluções salinoácidas, com a finalidade de eliminar resíduos de cal, desidratar a pele e prepará-la para o curtimento ao cromo, quando utilizado. Este processo é chamado de piquelagem.

Com as peles prontas, o processo de curtimento tem início. Este processo tem a finalidade de converter o colágeno, que é o principal componente do couro, em um material imputrescível. Além disso, o curtimento confere a textura necessária e as características químicas e físicas principais do couro. O curtimento pode ser realizado por vários métodos, destacando-se o curtimento ao cromo e o curtimento vegetal.

A maior parte das peles atualmente é curtida pelo processo que utiliza o cromo como agente de curtimento. No processo de curtimento vegetal utiliza 15 a 30% de extrato de curtimento comercial, produzidos a partir de casca de árvores ou madeira.

Após o curtimento realizam-se certos processos físicos com objetivo de equalizar a substância fibrosa do material natural, em estado irregular. Estes processos consistem: do escorrimento ou desaguamento, para retirar o excesso de umidade; a divisão, que consiste da separação da pele e do couro; e o rebaixamento, que nivela a espessura da substância fibrosa.

Estes processos físicos apresentados anteriormente servem de preparação para os processos subseqüentes, que em conjunto determinam a etapa de pós-curtimento. Tais processo são os que seguem:

- Neutralização, utiliza cerca de 1% de álcali suave ou sintano;
- Recurtimento, utiliza os mesmos materiais de curtimento utilizados anteriormente;
- Tingimento, utiliza de 1 a 6% de corantes ácidos, básicos ou especiais;
- Engraxe, utiliza de 3 a 10% de óleo de pescado, de outros óleos animais ou vegetais, bem como óleos minerais ou sintéticos.

3.1.2. Geração dos resíduos sólidos e líquidos

Devido às variações de tecnologia utilizada para o processo de produção de couros, verifica-se, segundo JOST (1989), diferentes consumos de água, podendo variar de abaixo de 30 a 100 litros por Kg de pele bovina processada, variando assim também a qualidade e quantidade dos efluentes gerados. Além das variações quanto à tecnologia, a geração dos resíduos pode variar devido à necessidade de satisfazer às especificações e características quanto ao produto final a ser obtido.

Como descrevem SILVEIRA et al. (2001) para cada lote de 1500 peles diariamente processadas em uma indústria de curtume, cerca de 4,5 ton de raspas de couro são geradas, juntamente com 80 m³ de lodo proveniente do processo de tratamento físico-químico aplicado ao resíduo líquido desta indústria. Segundo o mesmo autor, o teor de cromo no lodo varia de 3,5 a 5 mg/g de lodo seco. Estes resíduos sólidos formados são enviados a aterros sanitários na maioria das vezes.

Segundo SKRYPSKI-MANTELE et al. (1995), os resíduos sólidos gerados na indústria de couro são classificados como resíduos perigosos, segundo a legislação alemã, requerendo avançada tecnologia para a sua correta disposição no solo, gerando um elevado custo para as empresas.

Os efluentes do processo de produção de couros caracterizam-se por possuírem uma alta concentração de constituintes orgânicos, principalmente proteínas de baixa biodegradabilidade, e poluentes inorgânicos, como cromo e sulfeto. Em decorrência esses efluentes são altamente tóxicos para os vários tipos de microorganismos presentes nos processos biológicos. A concentração de matéria orgânica expressa pela Demanda Química de Oxigênio (DQO), está numa faixa de 3000-10000 mg l⁻¹ e pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) está numa faixa de 1000-4000 mg l⁻¹ (POOLE, 1982;CHEDA *et al.*, 1985; SASTRY, 1986; BAI e SIVATHANU, 1988; GENSHOW e HEGEMANM, 1993).

Segundo REEMTSMA et al. (1997), durante o processo de curtimento várias substâncias químicas são aplicadas como fungicidas, agentes de curtimento sintéticos e vegetais (polímeros fenólicos sulfonados) e corantes que podem causar eventuais problemas para o tratamento destes resíduos. Na Tabela 3.1 encontram-se indicadas algumas classes de compostos encontrados durante o processo de curtimento ao cromo, em um conjunto de

curtumes alemães que possuem a capacidade de produção de couros de 16,5 ton/dia.

Segundo estes autores, os grupos dos agentes de curtimento sintéticos são utilizados em combinação e na substituição do cromo no processo de re-curtimento após o processo de curtimento ao cromo. Além de todos estes agentes químicos adicionados ao processo de curtimento, existe ainda uma grande quantidade de matéria orgânica derivada da pele que é adicionada ao efluente, sendo esta matéria orgânica na maior parte, composta de proteína e gordura, como citado anteriormente.

A maior fração da matéria orgânica contida em uma típica água residuária de curtume é o resultado das operações de ribeira (“*beamhouse*”), que envolve as operações de pré-tratamento da pele, que incluem o remolho e descarne, caleiro, purga, e píquel, como apresentado por BAILEY et al. (1983).

Tabela 3.1: Compostos orgânicos envolvidos no processo de curtume.

Agentes Químicos	Consumo (kg.d⁻¹)
Agentes de curtimento sintético;	
Polifenois sulfonados	1068
Glutaldieno Modificados	101
Ácido Acrílico Condensados	160
Tensoativos aniônicos:	
Alifáticos Sulfonados	465
Alifáticos Sulfatos	270
Tensoativos não-iônicos:	
Etoxilatos aromático	33
Etoxilatos alifático	45
Conservantes:	
Derivados-benzotiazol	18
Alcanos halogenados	14
Outros:	
Ácidos graxos clorados	80
Tio alifáticos	61
Corantes	100

Fonte: Adaptada de REEMTSMA et al. (1997)

As diferenças entre os efluentes gerados nas etapas de um processo de curtimento podem ser observados na Tabela 3.2, onde são apresentados os valores de DQO e pH para os efluentes gerados nessas etapas. Estes resultados foram apresentados por JOCHIMSEN et al. (1997), e pode-se observar que as correntes com maior concentração de DQO são gerados nas etapas de tingimento e engraxe do couro.

Tabela 3.2: Valores de DQO e pH para as águas residuárias geradas nas diversas etapas do processo de curtume.

Etapas	pH	DQO (mg/L)
Pré-Remolho	6,8	3800
Remolho	8,6	8400
Caleiro	12,8	2600
Purga	7,1	8300
Piquel / Curtimento-Cromo	4,1	11000
Neutralização	4,8-6,3	1900-3200
Re-curtimento	4,1-6,4	2200-19700
Tingimento	3,3-4,3	22000-53800
Engraxe	3,6-4	9000-28200
Fixação	3,5	1400-3800

Fonte: Adaptado de JOCHIMSEN et al.(1997)

Novas medidas alternativas estão sendo aplicadas aos processos de produção, de forma a minimizar a geração de resíduos líquidos e sólidos. KANTHIMATHI et al. (2001) propõem a utilização de sistemas de alta exaustão do cromo, que possibilitam o acúmulo de 90% do cromo na pele, diminuindo assim a quantidade de cromo necessária para o curtimento; e a utilização de matérias-primas alternativas, que possibilitem a diminuição da toxicidade deste tipo de efluente.

Segundo esses autores, os novos produtos que têm sido aplicados como agentes de curtimento e re-curtimento também podem ser aplicados diretamente para remover os pelos, eliminando assim a etapa de piquel do processo de produção de couro. Estas modificações do processo

possibilitam a redução de 51% da DQO, 81% dos sólidos totais dissolvidos, e 99% dos cloretos presentes na água residuária da indústria.

3.2. Processos de tratamento de efluentes

Segundo DI IACONI et al. (2001), a tecnologia convencional, que consiste da precipitação do cromo, sedimentação primária, oxidação biológica, sedimentação secundária, muitas vezes não é suficiente para que o efluente atinja os parâmetros de qualidade requeridos pela legislação ambiental. Várias técnicas têm sido aplicadas para o tratamento dos efluentes provenientes dos curtumes, elas são direcionadas para o efluente total ou para o efluente de uma determinada etapa.

Segundo RAM et al. (1999), estudos têm demonstrado que a segregação dos efluentes das diversas etapas do processo de curtimento contribui para uma maior redução da carga poluidora aplicada aos sistemas de tratamento. Assim, águas residuárias geradas nas etapas de remolho e piquel podem ser tratadas separadamente, pelo fato de conterem elevadas concentrações de cloreto. Medida similar pode ser utilizada para o efluente do curtimento, de forma a evitar que o cromo nele presente, seja removido antes do tratamento biológico, evitando problemas de inibição microbiana.

3.2.1. Tratamento físico-químico

Com as crescentes exigências ambientais torna-se necessária a utilização de estações de tratamento de efluentes o mais completas possíveis, com processos de tratamento primário, secundário e terciário. Os processos de tratamento físico-químicos estão associados muitas vezes ao tratamento primário, como é o caso dos decantadores auxiliados por agentes

de coagulação e precipitação, e ao tratamento terciário, como é o caso dos processos de nano e ultrafiltração.

O tratamento de efluentes de curtumes pelo processo físico-químico de coagulação/precipitação foi testado por GARROTE et al. (1995), que verificaram a redução de 87% da DQO presente no efluente, gerando um efluente sem coloração e sem odor. O processo utilizado pelos autores utilizava o FeCl_3 como agente de floculação em uma primeira etapa e após a Ca(OH)_2 como agente de precipitação.

A utilização de sistemas de membranas em curtumes segundo CASSANO et al. (2001) possibilita o reaproveitamento de grande quantidade de água e a recirculação de vários agentes químicos utilizados nos curtumes. Os autores citam como vantagens deste tipo de processo a alta redução do impacto ambiental, a simplificação do processo de depuração do efluente, e a fácil reutilização da fração permeada durante o processo.

A formação de resíduo durante a aplicação de alguns processos físico-químicos muitas vezes gera elevado custo de disposição. Como uma alternativa a estes, a degradação do material pode ser feita pelos processos de fotocatalise heterogênea, no qual o poluente é convenientemente tratado sendo oxidado ou reduzido, sendo completamente mineralizado (SHRANK et al., 2001). Estes autores testaram a aplicação deste processo à efluente de curtumes atingindo 98% de remoção de DQO.

3.2.2. Tratamento biológico

Os processos de tratamento biológico aeróbio são usualmente aplicados com a finalidade remoção da matéria orgânica. Quando os processos de tratamento biológico aeróbio, lodo ativado, são aplicados em um típico efluente de curtume, uma redução na DQO na faixa de 60 a 80% pode ser atingida, como registrado por SASTRY (1986).

Pela presença de altos teores de matéria orgânica nos efluentes dos curtumes, o processo de tratamento biológico anaeróbio torna-se favorecido, por conduzir a uma baixa produção de lodo. Resultados experimentais descritos na literatura (FRIEDMAN et al.) demonstram que os processos de tratamento anaeróbios são capazes de reduzir a matéria orgânica de um efluente de curtume, proveniente da ribeira, "Beamhouse", em torno de 60%, com uma carga orgânica volumétrica aplicada ao reator de 4,92 kg/m³.dia.

Como observado, o processo de tratamento anaeróbio pode ser uma alternativa para a redução do impacto ambiental gerado pelo descarte do efluente de curtume, com a vantagem da redução dos custos devido ao baixo consumo energético e menor produção de lodos.

3.3. Processos anaeróbios

3.3.1. Microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo complexo envolvendo um consórcio de microorganismos que atuam de forma simbiótica onde o produto de um grupo é substrato de outro. As reações bioquímicas principais que ocorrem no processo caracterizam os grupos de microorganismos predominantes, podendo o mesmo ser dividido em três etapas: hidrólise e acidogênese, acetogênese, e metanogênese, conforme descreve McCARTY e SMITH (1986)¹ apud SPEECE (1995) . Além destas, dependendo da composição química do meio, outros metabolismos ocorrem no processo, destacando-se a sulfetogênese quando o íon sulfato encontra-se presente no meio.

¹ McCARTY, P. L., e SMITH, D. P. (1986). Anaerobic Wastewater treatment. *Environ. Sci. Tech.* **20**. pp 1200-1206.

A Figura 3.2 representa o fluxo de carbono durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica complexa ao metano.

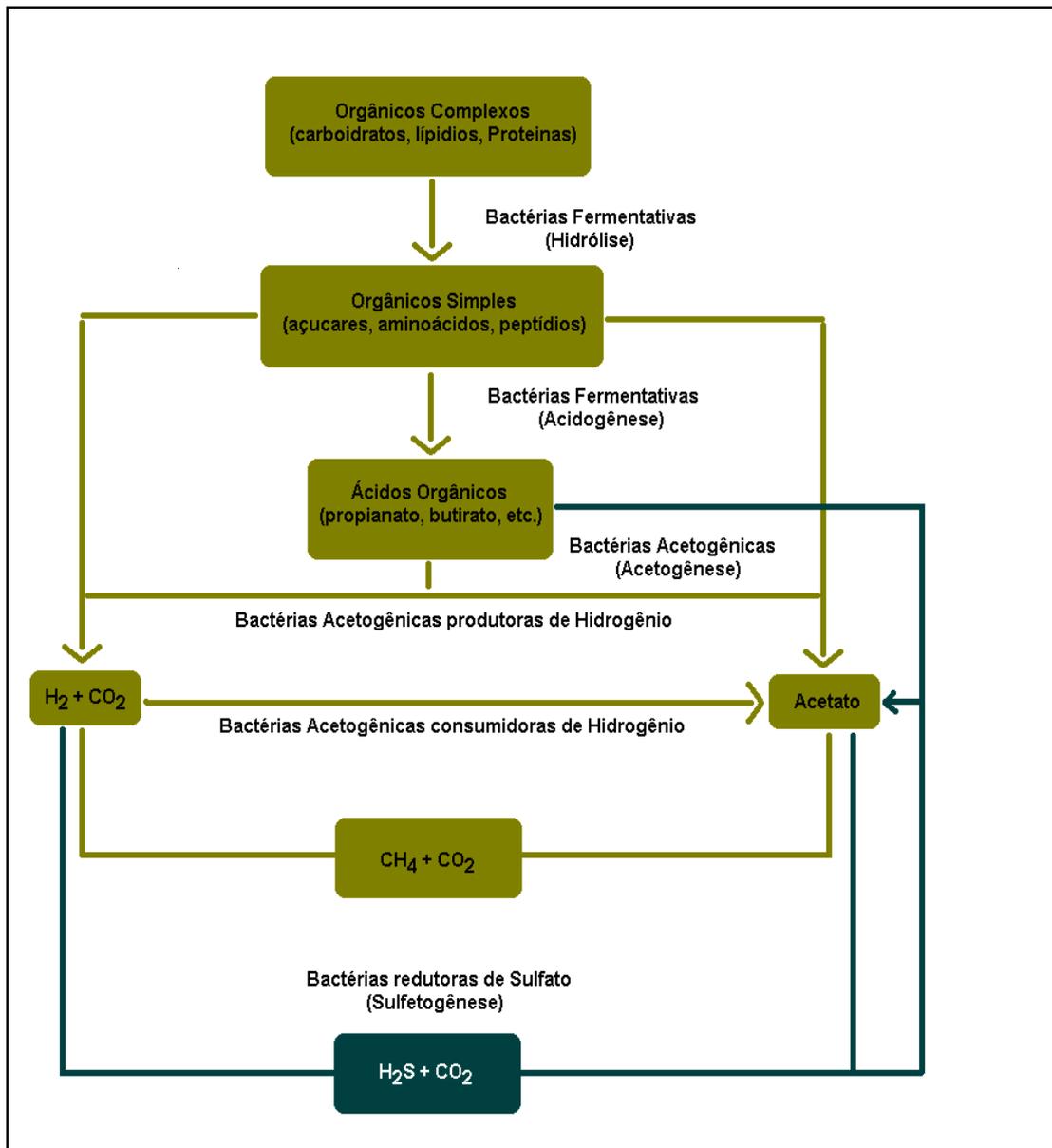


Figura 3.2: Diagrama do fluxo do carbono durante a decomposição anaeróbia

Fonte: Adaptado de McCARTY e SMITH (1986)

Hidrólise e Acidificação

O processo de degradação da matéria orgânica inicia-se com a hidrólise do material presente no efluente gerando compostos mais simples, que possam ser assimilados pelos microorganismos. Normalmente os compostos orgânicos complexos (polímeros orgânicos) são transformados a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos, etc. Esta conversão é executada por enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias fermentativas hidrofílicas. De acordo com LEMA (1997), na degradação de muitos compostos poliméricos há possibilidade da etapa hidrolítica ser mais lenta que as demais etapas, sendo esta a limitante do processo.

Segundo RINZEMA et al. (1993), a aplicabilidade da digestão anaeróbia ficou por algum tempo restrita à degradação de compostos mais simples como açúcares, carboidratos e ácidos graxos voláteis, não sendo tratados por este processo efluentes que continham gordura (lipídio), devido principalmente a problemas de arraste de biomassa e aos intermediários formados durante a hidrólise, que podem ser tóxicos aos microorganismos. Este mesmo fenômeno foi observado por ALONSO et al. (1995) ao estudar a aplicabilidade da digestão anaeróbia a efluentes com celulose, verificando uma baixa biodegradabilidade, devido ao acúmulo de substâncias inibidoras do metabolismo anaeróbio, como lignina e compostos fenólicos provenientes da etapa de hidrólise.

Segundo AZABAR (2001), estes fenômenos podem ser explicados pela variedade de intermediários formados durante a etapa acidogênica. Com isso, é necessário um maior número de reações para a completa transformação destes compostos em metano. Os compostos produzidos durante esta etapa incluem os ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e o sulfeto de hidrogênio, sendo os primeiros produzidos em maior quantidade.

Segundo VAZOLLER (1999), as espécies microbianas envolvidas na hidrólise e acidificação de um determinado tipo de efluente são: *Acetovibrio cellulolyticus*, *Bacteroides succinogenes*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Eubacterium cellulosolvens*, *Bacillus sp*, *Selenomonas sp*, *Megasphaera sp*, *Lachmospira multiparus*, *Peptococcus anerobicus*, *Bifidobacterium sp*, *Staphylococcus sp*.

Acetogênese

Nesta etapa os produtos formados anteriormente são oxidados a acetato, hidrogênio e gás carbônico, com o objetivo de fornecer substrato apropriado aos microrganismos metanogênicos. De todos os produtos produzidos por estes microrganismos somente o acetato e o hidrogênio podem ser assimilados pelas bactérias metanogênicas.

De acordo com as pesquisas realizadas por BREURE et al. (1984), a distribuição dos ácidos orgânicos voláteis dependerá principalmente da natureza do substrato e das condições às quais os microrganismos estão sendo expostos. Com isto a etapa de acetogênese pode ser mais ou menos intensa no processo de degradação do substrato.

Segundo SPEECE (1995) na degradação de efluentes complexos, como os carboidratos, a maior fração do metano formado resulta do acetato como precursor direto. Cerca de 20% da produção de metano do sistema tem como precursor o propionato, que durante o metabolismo é convertido a acetato e hidrogênio e gás carbônico.

Conforme apresenta VAZOLLER (1999) as espécies de microrganismos envolvidos nesta etapa são: *Syntrophomonas wolinii*, *S. wolfei*, *Syntrophus buswellii*, *Clostridium bryantii*, *Acetobacterium woddii*.

Metanogênese

O processo de degradação do substrato é finalizado por esta etapa, que consiste na transformação dos produtos formados (com um ou dois átomos) anteriormente em metano e dióxido de carbono. A formação do

metano é executada por dois mecanismos distintos, conforme descreve SPEECE (1995). O primeiro consiste da formação do metano a partir do CO₂ e H₂, pelo grupo de arqueas hidrogenotróficas. O segundo consiste da produção do metano a partir do acetato, realizada pelo grupo de arqueas acetoclásticas.

Como descrito por VAZOLLER (1999), o grupo das bactérias acetoclásticas é formado por *Methanosarcina sp* e *Methanothrix sp*. O grupo das hidrogenotróficas é composto de *Methanobacterium sp*, *Methanobrevibacter sp* e *Methanospirillum sp*.

Segundo LEMA (1997), as metanogênicas possuem uma velocidade de crescimento e um fator de produção de biomassa inferior ao dos grupos acidogênicos e sulfatoredutores, o que muitas vezes gera desequilíbrio no processo de degradação do substrato.

Redução de sulfato

Na presença de sulfato, sulfito ou outros compostos a base de enxofre a oxidação da matéria orgânica é realizada utilizando estes compostos como aceptores de elétrons, como mostra a Figura 3.2. Como produtos finais deste processo serão formados o gás sulfídrico e gás carbônico (CHERNICHARO, 1997).

Segundo LETTINGA et al. (1985), os microorganismos responsáveis pela redução dos compostos de enxofre são chamados de bactérias redutoras de sulfato. Estes microorganismos são capazes de utilizar vários tipos de substrato para o seu crescimento e manutenção. Especialmente a habilidade de utilizar os ácidos orgânicos voláteis torna este grupo importante para o equilíbrio da digestão anaeróbia.

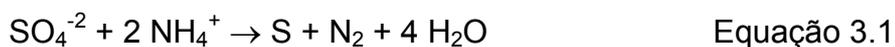
Pela existência da possibilidade de ambos os grupos de bactérias, redutoras de sulfato e metanogênicas, poderem utilizar o acetato como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, em sistemas onde estes dois grupos estejam presentes, a competição entre eles pode afetar o

desempenho do sistema de tratamento, como descrevem BHATTACHARYA et. al. (1996).

O aumento desta competição torna-se mais importante quando a relação DQO:SO₄⁻² é pequena. Segundo LETTINGA et al. (1985), a digestão anaeróbia pode ser realizada sem problemas quando esta relação é superior a 10. Teoricamente a redução completa do sulfato é possível relações de DQO / SO₄⁻² acima de 0,67, porém a literatura cita que em relações abaixo de 10, o sistema anaeróbio tem dificuldades para proceder a degradação da matéria orgânica em taxas satisfatórias. O modelo matemático desenvolvido por LETTINGA et al. (1985) explica esta recomendação apresentada pela literatura. Com a diminuição da relação DQO / SO₄⁻², a concentração do H₂S aumenta no reator, e a capacidade de arraste do biogás formado no reator decai rapidamente com o declínio da relação, aumentando a quantidade de H₂S solúvel no efluente.

LETTINGA et al (1985) citam alguns dos microorganismos envolvidos neste processo de redução do sulfato, tais como: *Desulfobacter postgatei*, *Desulfobulbus propionicus*, *Desulfovibrio sp*, entre outros.

A redução do sulfato pode ser executada por outros metabolismos. POLANCO et al. (2001) propõem um novo processo de remoção de sulfato e nitrogênio em meio anaeróbio. Neste novo processo estaria envolvida a oxidação da amônia e a redução do sulfato, com a formação de enxofre elementar e nitrogênio molecular. Os autores propõem um novo mecanismo de oxidação-redução global que seria aproximado pela reação:



$$\Delta G = -47,8 \text{ kJ/mol}$$

3.3.2. Aspectos Termodinâmicos da digestão anaeróbia

A possibilidade de degradação de um determinado composto estará relacionada com a energia livre das suas reações de conversão. A Tabela 3.3 apresenta algumas reações que ocorrem durante a digestão anaeróbia e as suas respectivas energias livres.

Tabela 3.3: Equações estequiométricas e suas energias livres padrão

	Reações	ΔG (Kj/mol)
H ₂ – CO ₂		
	$4 \text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136
	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	-153
Acetato		
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-30
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{HS}^- + 2 \text{HCO}_3^-$	-72
Butirato		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	+11,5
Propionato		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}^+$	+80
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow 1,75 \text{CH}_4 + 1,25 \text{CO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$	-53
Fenol		
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + 3 \text{H}^+$	+5
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3,5 \text{CH}_4 + 2,5 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-149

Fonte: SPEECE (1995)

Observa-se na Tabela 3.3 que a degradação do butirato e do propionato não será possível em condições padrões, já que os ΔG s para as suas transformações em acetato são maiores que 0. Porém a conversão torna-se termodinamicamente possível em condições típicas encontradas nos reatores anaeróbios, como descreve SPEECE (1995). Na prática isto acontece devido à remoção contínua do H₂, deslocando o equilíbrio da reação para direita. A reação torna-se novamente desfavorecida quando a pressão parcial de H₂ torna-se maior que 10⁻⁴ atm (SPEECE, 1995).

As reações que utilizam o sulfato com acceptor de elétrons são termodinamicamente mais favoráveis do que as reações de formação do metano.

3.3.3. Influência de fatores ambientais

3.3.3.1. Influência do pH

O efeito do pH se manifesta sob diferentes formas, afetando a atividade das enzimas microbianas e alterando o equilíbrio químico de certos compostos, aumentando ou diminuindo a toxicidade destes.

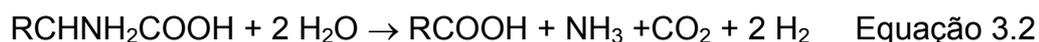
Segundo LEMA (1997) o pH ótimo depende do consórcio de microorganismos envolvidos no processo. Normalmente os microrganismos têm o seu pH ótimo perto da neutralidade como é o caso das arqueas metanogênicas, com uma faixa ótima de 6,5 a 8,2. Em condições acima ou abaixo desta faixa decresce a taxa de produção de metano. As bactérias produtoras de ácidos têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 5 e 6, tendo uma tolerância maior a valores mais baixos de pH que as arqueas metanogênicas.

Devido a estas diferenças dos valores de pH, INCE (1998) relata que é impossível estabelecer uma única condição ótima para o crescimento destes dois grupos de microorganismos, propondo assim, que estes fiquem expostos em condições diferentes para que se atinja uma maior eficiência no processo de degradação do substrato.

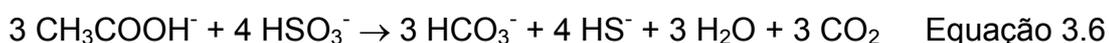
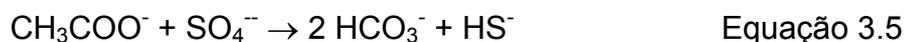
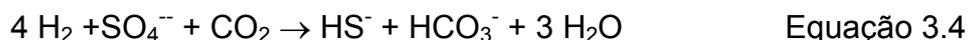
GENSCHOW et al. (1996) realizaram estudos com a remoção biológica de sulfato em efluentes de curtume e verificaram que em pH 7 a remoção de sulfato teve o seu valor máximo quando comparado com os valores de pH 5 e 6.

Nos processos anaeróbios os dois principais compostos que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. Na faixa de pH entre 6 e 7,5 a capacidade de tamponamento do sistema é quase completa, dependendo da relação gás carbônico / alcalinidade, que em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon H^+ .

A geração de alcalinidade resultante da degradação de uma proteína pode ser expressa de forma esquemática pelas equações 3.2 e 3.3. Segundo SPEECE (1995), o resultado do aumento de alcalinidade durante a digestão anaeróbia é o resultado do metabolismo da matéria orgânica realizada pelos microorganismos com a liberação de um cátion e um anion. Na biodegradação de compostos orgânicos nitrogenados, o aumento da alcalinidade é proporcional a quantidade de amônia liberada.



A alcalinidade gerada a partir do sulfato e sulfito pode ser expressa conforme as equações 3.4, 3.5 e 3.6. ANDERSON e YANG (1992)² apud SPEECE (1995) concluíram que a concentração de ácidos orgânicos, sulfato, compostos nitrogenados, e DQO têm um profundo efeito na demanda de alcalinidade para o controle do pH no tratamento anaeróbio.



² ANDERSON, G. K. e YANG, G. (1992). Determination of bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic digesters using a simple titration. Water Environment Research. Vol 164.pp 53.

3.3.3.2. Influência da temperatura

De acordo com SÁNCHEZ et al. (2001), pesquisas têm registrado a aplicação do processo anaeróbio em diferentes faixas de temperatura. Segundo LEMA (1997), estas faixas de temperatura associadas com o crescimento microbiando podem ser classificadas como:

- faixa psicrófila: entre 0 e aproximadamente 20 °C;
- faixa mesófila: entre 20 e aproximadamente 45 °C;
- faixa termófila: entre 45 e aproximadamente 70 °C.

A atividade dos microorganismos envolvidos na digestão anaeróbia é muito dependente da temperatura a que estão expostos, em especial para o grupo metanogênico, que apresenta um intervalo de temperatura muito restrito de operação, como pode-se observar na Figura 3.3. Lema (1997) cita que em temperaturas abaixo de 20 °C o processo de digestão pode ser limitado pela velocidade da etapa hidrolítica.

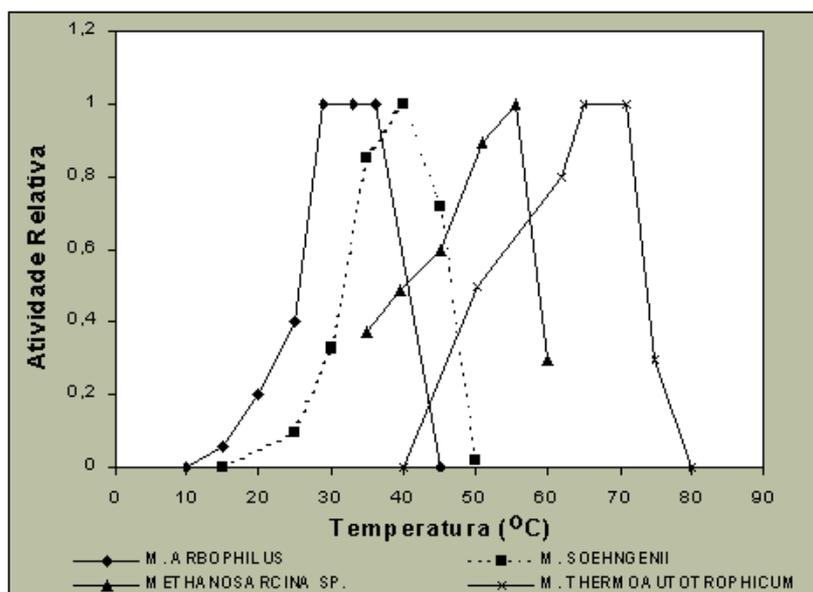


Figura 3.3: Influência da temperatura na atividade dos microorganismos

Fonte: LEMA (1997)

Dois níveis ótimos têm sido associados à digestão anaeróbia, um na faixa mesofílica (30 e 35 °C) e outro na faixa termofílica (50 a 55 °C), porém os digestores tem sido projetados para operarem na primeira faixa.

De acordo com pesquisas realizadas por MITTMANN (1999), com o tratamento anaeróbio de curtume em reator acidogênico, a remoção de matéria orgânica e sulfato teve seu valor máximo na temperatura de 35 °C, quando comparado com as temperaturas de 20 e 28 °C.

3.3.3.3. Necessidades nutricionais

Conforme LEMA (1997), as necessidades nutricionais dos microorganismos presentes no sistema anaeróbio são estabelecidas conforme a composição química das células microbianas. Este dado exato é raramente conhecido, sendo esta informação determinada com base na composição empírica das células.

Os quatros principais nutrientes para os microorganismos são o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, e enxofre. O nitrogênio é o nutriente que é exigido em maiores concentrações, após o carbono, hidrogênio e oxigênio, para o crescimento dos microorganismos. A amônia, proveniente do nitrogênio orgânico é a principal fonte de nitrogênio utilizada pelos microorganismos. A quantidade de fósforo necessária para o crescimento microbiano na digestão anaeróbia tem sido reportada como sendo de 1/5 a 1/7 da quantidade de nitrogênio. O enxofre pode ser assimilado pelas bactérias metanogênicas na forma de sulfeto, embora algumas possam utilizar a cisteína. O enxofre e o nitrogênio são necessários para síntese de proteínas.

De acordo com CHERNICHARO (1997), assumindo-se que os nutrientes estejam numa forma disponível, uma relação de nutrientes

representada pela Equação 3.7 é geralmente utilizada nos processos de tratamento de efluente.

$$\text{DQO:N:P} = 350:5:1$$

Equação 3.7

Além de nitrogênio, fósforo e enxofre, juntamente com o carbono e oxigênio, constituem as macromoléculas das estruturas celulares microbianas, um grande número de outros elementos químicos tem-se mostrado necessário ao de crescimento de microorganismos no processo anaeróbio, que são os denominados micronutrientes, representam cerca de 4% do peso seco das células.

Conforme descreve LEMA (1997) a necessidade nutricional está relacionada com o tipo de microorganismo que for atuar na degradação de substratos. Em substratos acidificados, por exemplo, a necessidade nutricional será dependente do grupo metanogênico, que irá atuar na degradação destes compostos.

3.3.4. Toxicidade a digestão anaeróbia

A adequada degradação dos poluentes orgânicos por qualquer processo biológico depende da manutenção de um ambiente favorável para os microorganismos, incluindo o controle e a eliminação de constituintes tóxicos.

Segundo CHERNICHARO (1997), a toxicidade tem sido considerada um dos principais empecilhos para a aplicação de processos anaeróbios, pois as arqueas metanogênicas são sensíveis e vulneráveis, devido ao elevado tempo de geração dessas arqueas.

Com tudo, SPEECE (1995) diz que os microorganismos podem ser capazes de biotransformar compostos como clorofórmio e tricloro-etano, desde que seja usada uma metodologia apropriada, na qual o aumento da

concentração do composto tóxico seja feito vagarosamente, e com a prevenção de perda de biomassa do sistema.

Toxicidade por compostos orgânicos

A alta toxicidade das águas residuárias de curtume foi avaliada por REEMTSMA et al. (1997) através do teste de inibição luminescência de bactérias (Microtox), verificando que cerca de 5 ml/L de efluente resulta numa inibição de 50%. Os autores sugerem que um dos grandes motivos para esta alta inibição são os diversos produtos químicos orgânicos utilizados no processo de produção de couros tais como: compostos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, álcoois, fenóis, ciclohexanos, etoxilatos.

KLINKOW et al. (1998) avaliaram a toxicidade dos compostos orgânicos presentes no efluente de curtume, antes e após o tratamento anaeróbio. Os autores verificaram que em determinadas faixas de peso molecular a toxicidade destes compostos pode dobrar após o tratamento anaeróbio. Segundo os autores este fato pode ser atribuído à presença de compostos não biodegradáveis ou pela formação de compostos gerados da degradação parcial destes durante o processo anaeróbio.

A adição de produtos oleosos durante o processo curtimento e acabamento do couro pode muitas vezes provocar a inibição da digestão anaeróbia, já que estes produtos contém compostos com cadeia molecular longa. Segundo RINZEMA et al. (1994), no tratamento destes efluentes, mesmo relativamente diluídos, os choques de carga destes compostos podem ser prejudiciais à eficiência deste processo. O autor concluiu que os microorganismos acetogênicos e metanogênicos não suportam concentrações de ácido cáprico superiores a 6,7 a 9 mol/m³.

HWU et al. (1998) estudaram a biosorção dos ácidos graxos de longa cadeia (LCFA) em reatores UASB, concluindo que a adsorção destes compostos na matriz dos grânulos de microorganismo é rápida, e que com o

aumento da concentração destes compostos no efluente maior será a sua adsorção aos grânulos, gerando uma maior inibição na sua degradação.

A degradação de azo corantes, produtos normalmente utilizados na indústria têxtil e de curtume, foi estudado por MANU et al. (2001), onde o efeito tóxico destes corantes nos microorganismos metanogênicos e dos sais presentes neste tipo de efluente foi avaliado através da produção máxima de metano e da máxima atividade metanogênica. Os resultados mostraram não haver inibição quanto á máxima produção de metano, porém os resultados da atividade metanogênica indicaram que concentrações acima de 400 mg/L do corante preto podem ser inibitórias para estes microorganismos.

Toxicidade por amônia

Segundo CHERNICHARO (1997), a presença do bicarbonato de amônia, resultante da degradação de efluente ricos em compostos protéicos ou uréia, é benéfica ao sistema de digestão, como fonte de nitrogênio e como tampão para alterações de pH. Tanto o íon amônia (NH_4^+) quanto a amônia livre (NH_3) podem ser tóxicas aos microorganismos. Estas duas formas apresentam-se relacionadas pela reação:



Para pH inferior ou igual a 7,2, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, de forma a tornar a concentração do íon amônia numa faixa inibitória.

STERLING et al (2001) estudaram o efeito da amônia na produção de hidrogênio e metano, empregando diferentes concentrações de uréia como fonte de nitrogênio amoniacal foram utilizadas. Os autores verificaram que a concentração de H_2 aumentou nos digestores que continham de 600 a 1500 mg N / L, e no digestor com 3000 mg N / L a produção de H_2 foi inibida. As produções de metano e de biogás decaíram com o aumento da adição de uréia.

Segundo SPEECE (1995) quando 10000 mg/L de N-NH_4^+ foram adicionados a uma biomassa metanogênica em pH neutro, a taxa de produção de biogás gradativamente caiu a zero, indicando forte inibição celular. Entretanto após 10 dias de produção insignificante de biogás, a atividade da biomassa rapidamente retornou para 70% da atividade inicial nos primeiros 5 dias, mostrando que a amônia não tem um efeito bactericida.

Toxicidade por sulfato e sulfeto

Segundo LETTINGA et al. (1985) o tratamento anaeróbio de efluentes que contenham compostos sulfonados podem gerar grandes problemas de inibição em concentrações acima de 145 mg S/L de H_2S não dissociado, apesar do sulfeto de hidrogênio (H_2S) ser um nutriente essencial para as arqueas metanogênicas.

Conforme LETTINGA et al. (1985), a inibição pelo sulfeto está relacionada com o pH do meio, pois o H_2S formado durante a digestão anaeróbia dissocia-se na água, gerando HS^- e S^{2-} . As várias formas iônicas de enxofre no meio em diferentes valores de pH pode ser observado na Figura 3.4. A forma não dissociável de H_2S é o principal componente dissolvido para valores de pH inferiores a 7. A forma HS^- predomina na faixa de pH entre 7 e 14. A concentração de sulfeto livre é considerada desprezível na faixa de pH em que atua os processos de tratamento de efluentes.

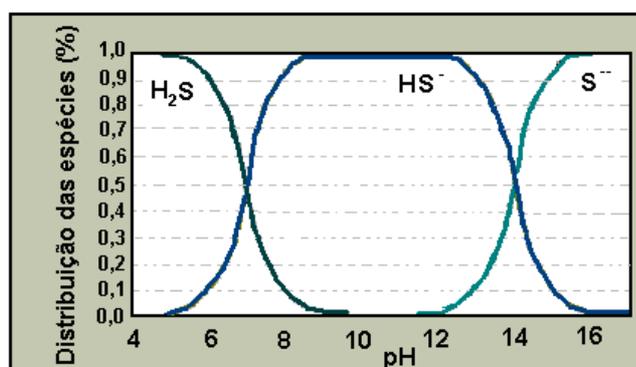


Figura 3.4: Relação entre as espécies de sulfetos e pH

Fonte: CHERNICHARO (1997)

LIN et al. (2001) estudaram o efeito da concentração de SO_4^{-2} , SO_3^{-2} e S^{-2} na degradação dos ácidos orgânicos voláteis e na produção de metano. Os autores verificaram que quando 34, 26, 20 mg de S^{-2} , SO_3^{-2} , SO_4^{-2} por grama de biomassa foram adicionados no sistema a atividade de degradação dos ácidos foi inibida em 50%. Também foi observado que o efeito da adição destes compostos depende do tipo de ácido utilizado como substrato.

LIU et al. (1998) observaram a precipitação de sulfeto férrico na matriz do lodo, utilizado no tratamento de efluentes que continham sulfato, verificando o acúmulo deste precipitado no granulo com o aumento da concentração de sulfato no efluente e com o aumento do tempo de operação, com uma conseqüente diminuição da atividade.

Toxicidade por metais pesados

Elementos e compostos químicos como cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênico, cianetos, dentre outro, são classificados como altamente tóxicos.

Segundo CHERNICHARO (1997), as concentrações dos metais pesados mais tóxicas que podem ser toleradas no tratamento anaeróbio estão relacionadas com a concentração de sulfeto disponível no meio para combinar com estes metais pesados e formar sais de sulfeto que são bastante insolúveis, sem efeito adverso ao tratamento anaeróbio. Cerca de 1,8 a 2 mg/l de metais pesados são precipitados como sulfetos metálicos, quando este está presente na quantidade de 1 mg/l de sulfeto (S^-).

Conforme SCAVINO et al. (1997) descrevem, o cromo presente nos efluentes de curtumes é um importante agente tóxico aos microorganismos encontrados no sistema anaeróbio. Uma completa inibição em um ecossistema metanogênico é atingida quando este está exposto a concentrações acima de 100 mg/L de Cr total. Segundo este autor a toxicidade do cromo pode ser reduzida pela adição de quelatos, porém não pela adição de outros metais. Comentam ainda, que é possível reverter a

atividade dos microorganismos metanogênicos após uma exposição de 500 mg/l, retornando a 66% da atividade inicial.

O grupo das bactérias redutoras de sulfato é mais resistente ao cromo que as metanogênicas, como cita SCAVINO et al. (1997). Aquele grupo é capaz de suportar concentrações superiores a 250 mg/L de cromo total.

3.4. Sistemas de tratamento anaeróbio

A utilização de processos de tratamento anaeróbio para o tratamento de efluentes era considerada até recentemente antieconômica e problemática, devido à reduzida velocidade de crescimento da biomassa anaeróbia, principalmente das bactérias metanogênicas, fazendo com que o controle do processo seja delicado, uma vez que a recuperação do sistema é bastante lenta.

Para os reatores anaeróbios serem operados com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular, os mesmos devem possuir mecanismos de retenção de biomassa, o que os configura como sistemas de alta carga.

Existem diversos tipos de reatores de alta carga sendo utilizado para o tratamento de efluentes, diferenciando-se pelo tipo de crescimento de microorganismo no sistema. Existe o crescimento disperso que relaciona-se à presença de flocos ou grânulos de bactérias totalmente livres, como é o caso dos reatores UASB, e o crescimento aderido, onde as bactérias crescem em materiais inertes, levando a formação de um biofilme (filme biológico), como no Filtro biológico.

3.4.1. Tratamento anaeróbio em reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB).

Segundo FANG et al. (1996), os reatores UASB tem sido aplicados para diferentes tipos de águas residuárias, desde aqueles que contenham proteínas até os que contém compostos tóxicos como fenol, removendo estes compostos eficientemente.

O processo de tratamento de efluente em reator UASB consiste de um fluxo ascendente do afluente através de um leito de lodo denso e de elevada atividade, sendo que o perfil de sólidos no reator varia muito desde um lodo muito denso até lodo mais disperso e leve. A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas do reator, leito e manta de lodo, sendo a mistura do sistema promovida pelos fluxos ascensionais do líquido alimentado e dos gases formados. Um desenho esquemático do reator UASB pode ser visualizado na Figura 3.5.

Segundo SPEECE (1995), estes processos quando aplicados corretamente apresentam grandes vantagens, de tal forma que podem ser caracterizado por:

- sistema compacto;
- baixo custo de implantação e operação;
- baixa produção de lodo;
- baixo consumo de energia;
- satisfatória eficiência de remoção de DQO/DBO;
- possibilidade de rápido reinício;
- concentrações elevadas de biomassa;

Conforme FANG et al. (1995), a construção dos separadores de gás-líquido-sólidos nos reatores UASB, conferiu a esses reatores característica de produzir uma biomassa com uma densidade global alta e com boas características de sedimentabilidade.

Segundo GONZÁLEZ et al. (1998), como uma característica do fluxo ascendente, o TRH, deve ser cuidadosamente controlado durante a partida de reatores UASB de forma a dar tempo para que os microorganismos adaptem-se ao efluente e possam formar os grânulos. A formação destes grânulos possibilita a operação dos reatores com menores TRH, evitando problemas de lavagem dos microorganismos e o acúmulo de nutrientes no leito da biomassa.

WIEGANT et al. (1999) estudou a aplicação do reator UASB ao tratamento de efluentes de couro. Este reator apresentou eficiência entorno de 57% de remoção de DQO, devido, segundo o autor, a alta quantidade de sulfato presente no efluente. Com as informações adquiridas na sua pesquisa o autor sugere que o parâmetro de projeto, velocidade do fluxo ascendente, seja re-avaliado quando existir um pós-tratamento ao reator UASB. A mudança seria do convencional 0,5-0,6 m/h para 0,8-1,2 m/h, diminuindo assim os custos de construção do reator.

Para o tratamento de efluentes que contenham altos teores de sulfato em reator UASB, YAMAGUCHI et al. (1999) propõem a utilização de um processo de arraste do sulfeto de hidrogênio presente no efluente do reator UASB, e a sua posterior recirculação para o reator. Nesta condição o reator pode operar com elevadas concentrações de sulfato, sem prejudicar a sua eficiência.

Segundo SEGHEZZO et. al. (1998), elevadas cargas orgânicas podem ser aplicadas no reator UASB como indicam as pesquisas desenvolvidas, porém, deve se tomar cuidado para que não ocorra problema de perda de biomassa. Segundo CHERNICHARO (1997), os estudos experimentais demonstram que a carga volumétrica não deve ultrapassar o

valor de $5 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$, o que equivale ao tempo de detenção hidráulica mínimo de 4,8 horas.

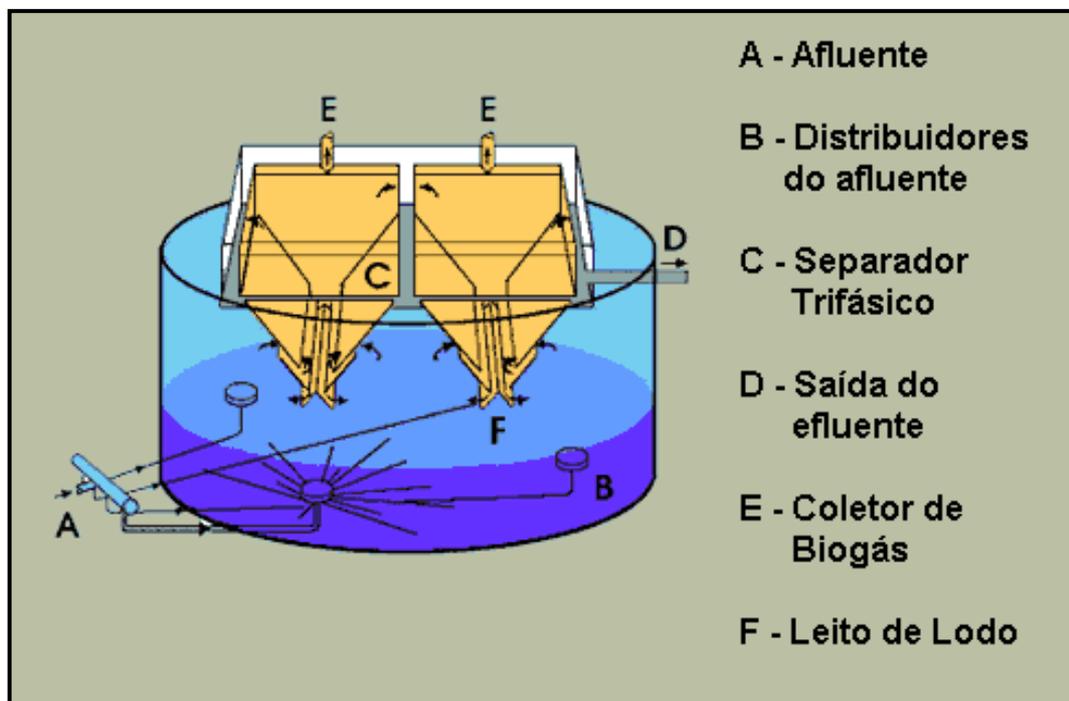


Figura 3.5: Reator UASB

Fonte: Adaptado de www.biothane.com

3.4.2. Tratamento anaeróbio em reatores de leito expandido

Segundo CHERNICHARO (1997), o reator de leito expandido consiste basicamente de uma estrutura cilíndrica, empacotada com partículas de suporte inertes até cerca de 10 % do seu volume, que possuem diâmetro da ordem de 0,3 a 3 mm. O biofilme cresce aderido a estas que são expandidas pela velocidade ascensional do efluente, aumentada pela elevada taxa de recirculação aplicada nestes sistemas. A expansão do leito é mantida em torno de 10 e 20%. Um desenho esquemático do reator de Leito Expandido pode ser visualizado na Figura 3.6.

Segundo SEGHEZZO et al. (1998) o fato destes reatores serem operados com elevadas velocidades superficiais diminui o número de zonas mortas que normalmente existe nos reatores convencionais de alta taxa, resultando assim, um maior contato entre o efluente e a biomassa. Segundo estes autores, a matéria solúvel é eficientemente tratada no reator de leito expandido, porém o material particulado não.

Quando a recirculação com o efluente tratado é aplicada, a concentração do afluente diminui, contudo nestas condições, segundo KATO et al. (1994), o sistema de leito expandido tem-se mostrado bastante eficiente no tratamento de efluentes de baixa concentração de matéria orgânica.

Segundo SEGHEZZO et al. (1998), o reator de leito expandido quando comparado com o reator UASB tem capacidade de suportar maiores cargas orgânicas, tendo assim uma maior produção de gás, o que é benéfico ao sistema de mistura do reator. Porém estes autores advertem que estes conceitos podem variar conforme o tipo de efluente que está sendo tratado.

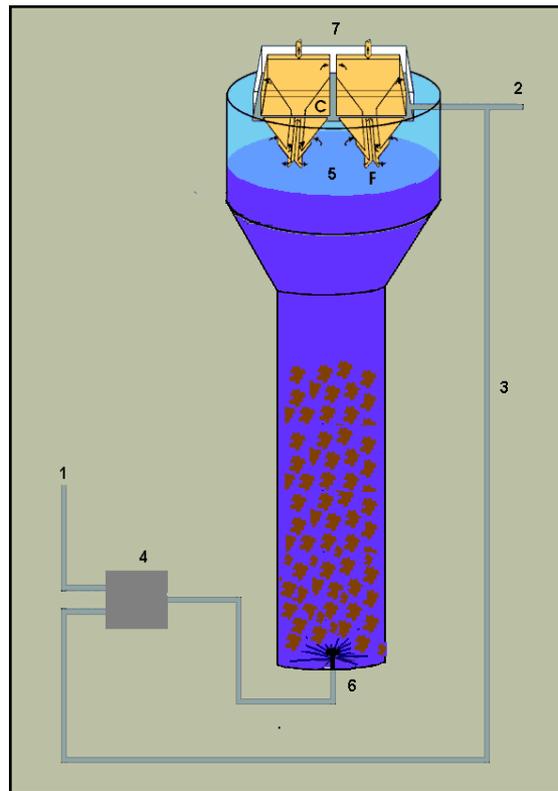


Figura 3.6: Reator de leito expandido; 1- Alimentação; 2- Saída do efluente; 3- Recirculação do efluente; 4 – Bomba de recirculação; 5 – Separador Trifásico; 6- Distribuidor da alimentação.

Fonte: Adaptado de www.biothane.com

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Descrição do sistema experimental

Os reatores foram projetados e instalados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos (LDPT) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O reator anaeróbio de Leito Expandido (LE), utilizado para a fase acidogênica, possuía o volume de aproximadamente 300 ml, sendo preenchido por cerca de 10 % do seu volume com carvão ativado utilizado como meio de suporte, que possuía uma área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Construído em PVC, com diâmetro interno de 2,5 cm e uma altura de 53 cm, onde estava localizada a saída do efluente. Este reator ainda possuía dois pontos para variar o volume de reação do mesmo. O primeiro localizado a 26 cm de altura e o segundo localizado a 39 cm, podendo o reator operar também com volumes de 128 ml e de 190 ml, respectivamente. O reator possuía uma saída na parte superior, para verificar a produção de biogás.

O reator UASB, utilizado para a fase metanogênica, possuía um volume total de aproximadamente 1.000 ml. Construído em PVC com diâmetro interno de 7,5 cm e uma altura de aproximadamente 23 cm, onde estava localizada a saída do efluente tratado. Este reator possuía mais três pontos de amostragem, localizados a 6 cm e 12 cm de altura da base do reator, para verificar as condições da zona de digestão, e um ponto localizado no topo do reator para a coleta do biogás formado. Este era medido através de um gasômetro de cúpula flutuante, que será descrito no item 4.9 deste capítulo.

O sistema era alimentado com a utilização de uma bomba peristáltica Masterflex® - Computeriset - Drive / Modelo 7550-62. O sistema era mantido

aquecido em uma temperatura numa faixa em torno de 35 °C, pelo uso de uma serpentina onde circulava água aquecida em um banho termostátizado.

Na Figura 4.1, a seguir, apresenta um esquema do sistema de tratamento descrito anteriormente.

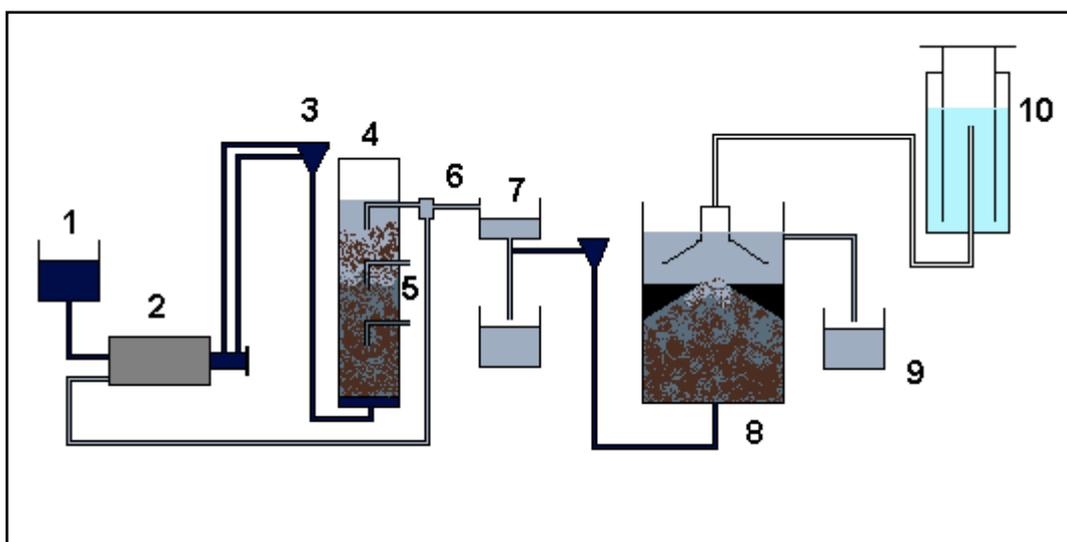


Figura 4.1: Fluxograma do sistema de tratamento; (1- Reservatório de alimentação; 2- Bomba peristáltica; 3-Funil de alimentação; 4- Reator acidogênico; 5- Pontos de amostragem; 6- Reservatório de Reciclo; 7- Reservatório de alimentação do reator metanogênico; 8- Reator Metanogênico; 9- Tanque de coleta do efluente; 10- Gasometro).

4.2. Inóculo

O inóculo utilizado foi obtido de reatores de manta de lodo com fluxo ascendente (UASB), utilizado para o tratamento de esgoto doméstico, pela companhia de saneamento básico do Estado de Santa Catarina, na cidade de Florianópolis. Este foi caracterizado em termos de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e da atividade metanogênica específica (AME).

O ensaio de atividade metonogênica específica foi realizado segundo SOARES et al. (1999), como será descrito no item 4.6.

4.3. Efluente

A alimentação do sistema era feita com o efluente proveniente da etapa de re-curtimento do processo de produção de couros, do Curtume Viposa S.A. O volume de efluente coletado foi de cerca de 25 l, em um tempo operação referente a uma batelada de produção, de forma que o efluente pudesse representar as condições normais do processo de produção da indústria. O efluente foi coletado em um frasco de PVC, sendo transportado de Caçador para Florianópolis sem nenhum tipo de preservação química ou térmica, ficando exposto a temperatura ambiente por cerca de 6 horas.

Após, o volume total coletado foi redistribuído em volumes menores e congelados em freezer na temperatura de $-5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$, como forma de preservação das características originais.

No ato da redistribuição do efluente foi retirada uma alíquota de modo a caracterizá-lo, determinando-se os seguintes parâmetros: pH, temperatura, alcalinidade total, DBO_5 , COT, DQO, fósforo total, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato, sulfato, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e cromo.

O mesmo procedimento de coleta e preservação de amostra foi repetido novamente em outra ocasião de forma a atender as necessidades da operação do sistema.

4.4. Metodologia de partida e operação dos reatores

A partida do sistema de tratamento foi feita com o próprio efluente proveniente da etapa de re-curtimento, sofrendo este uma diluição inicial de 5 vezes. Esta diluição teve como objetivo minimizar as possíveis características tóxicas do efluente e como forma de controle da carga orgânica aplicada no sistema de tratamento

Ao efluente foi adicionada uma solução de nutrientes como suplemento de fósforo, de forma a manter uma relação entre DQO:N:P de 350:5:1.

O processo de operação dos reatores consistiu de três fases, realizadas com os efluentes das diferentes amostras coletadas. A primeira fase foi realizada com o efluente da primeira coleta, onde este sofreu uma diluição de 5 vezes, ou seja quatro porções de água para uma de efluente, sendo que os dois reatores foram operados em série, onde o efluente primeiramente passando pelo reator LE, e deste para o reator UASB. A vazão de alimentação foi de 1 L/d, acarretando TRHs de 4,8 horas e 24 horas para os reatores LE e UASB, respectivamente. A primeira etapa teve um período de operação de 26 dias.

A segunda fase consistiu do tratamento do efluente com os reatores operados separadamente, de forma a identificar as melhores condições para cada um deles. Nesta fase, ainda com o efluente da primeira coleta, a diluição foi de 4:1. O TRH do reator LE foi alterado de 4,8 para 24 horas, como uma forma de identificar alguma melhora de desempenho e o TRH do reator UASB foi alterado de 24 para 48 horas, com o mesmo intuito. Esta fase teve a duração de 109 dias.

A terceira fase consistiu do tratamento do efluente obtido na segunda coleta. Nesta etapa foi diminuída a diluição executada no efluente bruto coletado, como uma forma de aumento da carga orgânica volumétrica aplicada ao reator. O TRH do reator LE foi alterado de 24 para 48 e após

para 76 horas, enquanto que o do reator UASB foi alterado de 48 para 76 horas. O período de operação desta etapa iniciou-se no 107^o dia de operação e foi executada até o 192^o dia.

O reator LE operou com um reciclo de 10 vezes a vazão de alimentação, de forma a expandir o leito de carvão. Esta condição permaneceu constante durante toda a operação deste reator, mantendo-se a velocidade ascensional máxima na primeira fase de 0,934 m/h.

4.5. Ensaio de Atividade Metanogêncica Específica

O teste de atividade metanogênica foi procedido segundo descrito por SOARES et al. (1999). Para realização do teste pesou-se uma quantidade de lodo equivalente a 5 gSSV/L, em um recipiente apropriado, e após este foi transferido para o frasco de reação. A um Becker foi adicionado 2 ml de solução de macronutrientes, 0,3 ml de solução de micronutrientes e 2 gotas da solução redutora. Após, adicionou-se 6,2 ml da solução de mistura de ácidos orgânicos, que tinha o seu pH ajustado para 7,5 e em seguida era transferido para o frasco de reação. Posteriormente, o volume foi corrigido para 150 ml com água destilada. As composições das soluções encontram-se nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentadas a seguir.

Tabela 4.1: Composição da solução de macronutrientes

Composto	Concentração
NH ₄ Cl	170 g/L
KH ₂ PO ₄	37 g/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	11,5 g/L
CaCl ₂ .2H ₂ O	8 g/L

Tabela 4.2: Composição da solução de micronutrientes.

Composto	Concentração	Composto	Concentração
FeCl ₃ .4H ₂ O	2000 mg/L	(NH ₄) ₆ MoO ₂ .4H ₂ O	90 mg/L
CoCl ₂	1088 mg/L	Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	100 mg/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	500 mg/L	NiCl ₂ .6H ₂ O	50 mg/L
CuSO ₄ .5H ₂ O	38 mg/L	EDTA	1000 mg/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	106 mg/L	HCl 36%	1 mL/L
H ₃ BO ₃	50 mg/L	Rezazurina	500 mg/L

Tabela 4.3: composição da mistura de ácidos orgânicos voláteis.

Composto	Concentração
Ácido Acético	28 g/L
Ácido Propiônico	28 g/L
Ácido Butírico	28 g/L

A solução redutora utilizada no teste era constituída de Na₂S.9H₂O em uma concentração de 100 mg/L.

Quando o volume de reação era diferente de 150 ml, as quantidades das soluções adicionadas variaram na mesma proporção da mudança no volume de reação.

Depois da adição de todas as soluções borbulhou-se nitrogênio na mistura durante aproximadamente 10 minutos, após selou-se os frascos que foram introduzidos no “shaker”, e conectados ao sistema de leitura do biogás (metano).

A primeira leitura foi realizada nos primeiros 10 minutos, a qual foi desprezada. Após as leituras foram efetuadas em períodos de 2 horas nas primeiras 16 horas, e de 3 vezes ao dias no restante do tempo de ensaio.

Para determinar a quantidade de metano formada durante os testes em batelada, foi utilizado o sistema que será descrito posteriormente, no item 4.9.

Para o cálculo da atividade metanogênica específica foi utilizada a equação 4.1.

$$ATM = \frac{r \times 24}{V \times VSS} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde: ATM – atividade metanogênica específica, gDQO-CH₄/gSSV.d;

r – velocidade de produção de metano, gDQO-CH₄/h

V – volume de reação, L;

VSS – concentração de lodo, gSSV/L.

4.6. Ensaio de adsorção

Para verificar o efeito da adsorção de compostos orgânicos aos microorganismos realizou-se ensaio utilizando o próprio efluente do curtume, da segunda amostra. Foram utilizadas amostras de lodo provenientes de um reator UASB, aplicado a um sistema de tratamento de esgoto sanitário. Este lodo se apresentava na forma de colônias granulares. Os testes de adsorção foram realizados com os microorganismos inativos.

A inativação dos microorganismos foi procedida segundo NING et. al. (1996), que utilizam a azida de sódio (NaN₃) como inibidor. Este composto é capaz de inibir toda atividade metabólica dos microorganismos, atuando sobre a transferência de elétrons. A solução de azida de sódio utilizada nos testes possuía uma concentração de 0,1% p/p.

Para determinar as isotermas de adsorção estabeleceram-se diferentes concentrações iniciais de efluente, em termos de DQO solúvel, e uma concentração uniforme da biomassa, em termos de SSV. Nesta solução de efluente estava presente a azida de sódio em concentração de 0,1%. Em seguida, os frascos foram submetidos a um fluxo de 100% de nitrogênio gasoso, durante 10 minutos.

A duração do teste foi determinada através da cinética de adsorção, que estabeleceu o tempo necessário para atingir-se o equilíbrio. O teste foi realizado em triplicata. Após o equilíbrio ter sido atingido, foi medida novamente a DQO solúvel.

O ensaio foi realizado em pH 7,5, que foi ajustado com o auxílio de ácido clorídrico P.A. e hidróxido de sódio 4,5 N. O pH do ensaio foi medido no início e no final do teste. A temperatura do ensaio foi de 35 °C.

Para o cálculo do tempo em que o lodo presente nos reatores ficaria saturado e a quantidade de DQO que este adsorveria foi utilizado as seguintes equações:

$$t = \frac{C_s \cdot V \cdot C_{lodo}}{C_0 \cdot F} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde: C_s – concentração de sólido adsorvido no lodo (mgDQO/gSSV);

V – Volume do reator (L);

C_{lodo} – Concentração do lodo no reator (gSSV/L);

C_0 – Concentração de DQO no afluente (mg/L);

F – Vazão de alimentação.

O valor de C_s foi obtido através das isotermas de adsorção nos diversos modelos testados. Para o cálculo da quantidade de DQO adsorvida foi utilizada a seguinte equação:

$$QT = C_S \cdot V \cdot C_{Lodo} \quad \text{Equação 4.3}$$

4.7. Ensaio de Biodegradabilidade

Foi utilizada para o teste de biodegradabilidade uma quantidade de lodo equivalente a uma concentração aproximadamente de 3,5 gSSV/L. A essa quantidade de lodo pesada adicionou-se o efluente da segunda amostra. Este teve seu pH ajustado em 7, a sua concentração de fósforo foi corrigida através de uma solução de fosfato, e a sua concentração de DQO foi controlada através de diluição, na razão de 4:1. O volume total utilizado em cada frasco de reação foi de 50 ml.

Após a adição do efluente borbulhou-se nitrogênio na mistura durante aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, selou-se os frascos que forma introduzidos no “shaker” e conectou-se ao sistema de leitura de metano produzido (item 4.9). A primeira leitura foi realizada nos primeiros 10 minutos, a qual foi desprezada. E as demais leituras seguiram o procedimento descrito para o teste de atividade metanogênica.

Neste teste foram avaliadas as concentrações de DQO, SO_4^{-2} , NH_3 , ST, SV, SST, SSV e CH_4 ao longo do tempo. Para isso foram preparados frascos de sacrifício para cada tempo em que os parâmetros seriam avaliados, estes frascos eram retirados do shaker de acordo com o tempo de amostragem estabelecido e eram realizadas as análises dos parâmetros pertinentes.

Os testes de biodegradabilidade foram realizados em triplicata.

4.8. Métodos analíticos

4.8.1. Determinação de sólidos totais (ST), voláteis (SV), suspensos totais (SST) e de suspensos voláteis (SSV).

As análises de ST, SV, SST e SSV foram realizadas segundo o procedimento descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 1995), baseado na secagem do material a 105 °C durante um período de 14 horas ou até peso constante, utilizando estufa da marca AD, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou peso constante em mufla da marca QUIMIS.

As análises de SST e SSV seguiram a mesma metodologia descrita anteriormente para as determinações de ST e SV, antecipados de uma separação do material particulado através de centrifuga Sigma, modelo 4K15, em uma rotação de 3500 rpm pelo período de 30 minutos.

4.8.2. Determinação de ácidos orgânicos voláteis

Os ácidos orgânicos voláteis foram determinados conjuntamente, utilizando o pelo método colorimétrico de MONTGOMERY et al. (1962)³ apud SOARES (1994). Este está baseado na transformação dos ácidos carboxílicos em ácidos oxâmicos e posterior reação com o ion férrico, formando um complexo colorido. As amostras a serem analisadas eram

³ MONTGOMERY, H. A. C., DYMOCK, J. F., THOM, N. S (1962). The rapid colorimetric determination of organic acids and their salts in sewage sludge liquor. *The Analyst*.**87**.pp949-955.

previamente filtradas em papel filtro Whatman 40 de forma a separar os sólidos em suspensão.

Os reagentes utilizados foram: etilenoglicol PA; ácido sulfúrico 50%; sulfato de hidroxilamina 10%, hidróxido de sódio 4,5N; solução ácida de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e H_2SO_4 nas concentrações de 20 g/L e 20 ml/L, respectivamente; acetato de sódio anidro PA.

O procedimento analítico consistia em transferir 2 ml da amostra filtrada para o tubo de Follin-wu calibrado 25 ml, adicionar 0,8 ml da solução de ácido sulfúrico e 1,5 ml de etilenoglicol, sendo a mistura homogenizada e aquecida por 3 minutos em banho-maria de água fervente. A solução era resfriada em banho de água fria e então eram adicionados 2,5 ml da mistura recém preparada das soluções de hidróxido de sódio e sulfato de hidroxilamina na proporção de 4:1, respectivamente. Após homogeneização da mistura, foram adicionados 10 ml da solução de cloreto férrico, sendo o tubo vedado com uma rolha e agitado vigorosamente para liberação dos gases. Em seguida, a mistura foi transferida para uma cubeta e a absorbância foi lida a 500 nm, utilizando o espectrofotômetro da marca CELM modelo E-225D para a determinação da absorbância das amostras. Para a construção da curva padrão foi utilizado o acetato de sódio.

4.8.3. Determinação de DQO

As análises de DQO foram realizadas nas amostras filtradas segundo o procedimento do método colorimétrico de refluxo fechado, descrito no Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1995), baseado na oxidação do material com dicromato de potássio, na presença de ácido sulfúrico, utilizando o cloreto de pratas com catalizador. Foi utilizado o espectrofotômetro da marca CELM modelo E-225D para a determinação da absorbância das amostras.

4.8.4. Determinação de sulfatos

As análises de sulfato foram realizadas através de kits Hach. O procedimento da análise consistia na adição de um envelope do Kit em 25 ml de amostra, e proceder à leitura da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 450 nm. A correlação entre a concentração e a absorbância foi obtida através de uma curva padrão feita com o ácido sulfúrico, o mesmo utilizado na determinação de alcalinidade, em diversas diluições. Este procedimento está baseado no método turbidimétrico, descrito no “Standard Methods” (APHA, AWWA, WEF, 1995), que consiste da medida da turbidez causada pelo sulfato de bário, formado após a adição do reagente, Cloreto de Bário. Foi utilizado o espectrofotômetro da marca CELM modelo E-225D para a determinação da absorbância das amostras.

4.8.5. Determinação de amônia

A determinação de amônia foi realizada segundo o método de Nessler, descrito por VOGEL (1981). Este método consiste da adição do reagente de Nessler a uma solução que deseja-se determinar a concentração de amônia, numa proporção de 1 ml do reagente para 50 ml de amostra. Espera-se 10 minutos e efetua-se a leitura em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 525 nm. Com o valor da absorbância tem-se a concentração de amônia através de uma curva padrão. A curva padrão é feita pelo uso de uma solução de cloreto de amônio. Foi utilizado o espectrofotômetro da marca CELM modelo E-225D para a determinação da absorbância das amostras.

4.8.6. Determinação de alcalinidade

Para determinar a alcalinidade foi utilizado o procedimento descrito no “Standard Methods” (APHA, AWWA, WEF, 1995), que consiste na titulação potenciométrica com uma solução padronizada de ácido sulfúrico.

Para a determinar separadamente as parcelas de alcalinidade bicarbonato e a alcalinidade de ácidos voláteis, foi seguida a recomendação de RIPLEY et al. (1986)⁴ apud CHERNICHARO (1997), que consiste da titulação potenciométrica da amostra primeiramente até o pH de 5,75, valor este que representaria a alcalinidade devido ao bicarbonato, chamada também de alcalinidade parcial. Posteriormente, a titulação procedeu até o pH de 4,3, onde este ponto representaria a alcalinidade devido a presença dos ácidos voláteis. A titulação procedeu até o pH de 3,7, que corresponde ao ponto da alcalinidade total.

Para determinar o valor da alcalinidade em cada um dos pontos em termos de mg de CaCO_3 / L, foi utilizado a seguinte equação proposta pelo Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1995).

$$\text{Alcalinidade}(\text{mgCaCO}_3 / \text{L}) = \frac{N \times V_1 \times 50000}{V_2} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde: N – corresponde a concentração normal do H_2SO_4 utilizado na titulação;

V_1 – corresponde ao volume de H_2SO_4 utilizado na titulação;

V_2 – corresponde ao volume de alíquota de amostra titulada.

⁴ RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., CONVERSE, J. C. (1983). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. WPCF*. **58** (5), pp 406-411

4.8.7. Determinação de pH

A medida do pH foi realizada em pHmetro QUIMIS, sendo a mesma realizada diariamente nos reatores UASB e de leito expandido e no efluente da alimentação.

4.8.8. Determinação da temperatura

A medida de temperatura foi realizada pelo uso de termômetro ARBA.

4.9. Determinação do volume de biogás

Para determinar a produção de biogás nos reatores foi utilizado o sistema de cúpula flutuante, que pode ser observado na Figura 4.2. Este sistema foi utilizado durante todo o tempo de operação do reator UASB.

O biogás produzido no reator primeiramente era direcionado para o ponto 3 da Figura 8, pelo posicionamento da válvula de duas vias, ponto 4, que direcionava o caminho do biogás. Assim, o biogás era acumulado na cúpula flutuante, ponto 7, que com o aumento da quantidade de biogás no seu interior iria emergindo até atingir o fim de curso localizado na parte superior da régua de medida, ponto 5. Neste momento era registrado no sistema eletrônico um ciclo, ponto 6, que controlava a válvula solenóide, liberando o biogás que estava contido na cúpula para a saída, ponto 2.

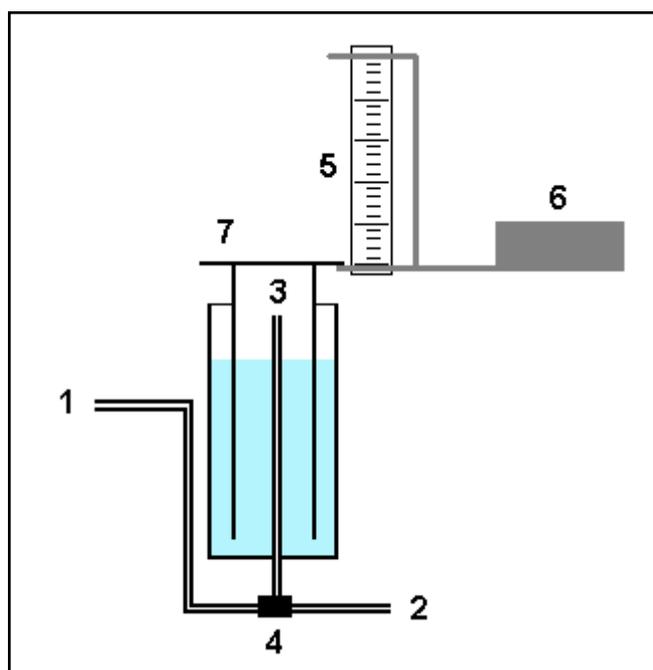


Figura 4.2: Gasômetro de cúpula flutuante; 1- Entrada do Biogás; 2- Saída de Biogás para a atmosfera; 3- Entrada do Biogás para cúpula; 4- Válvula solenóide de duas vias; 5- Régua de medida e sensores de fim de curso; 6- Sistema eletrônico de contagem dos ciclos; 7- Cúpula flutuante.

No final de um período de operação do reator, normalmente 1 dia, era feita a contagem do número de ciclos que foram realizados pelo sistema, determinando assim a quantidade de biogás formada. Para correlacionar o número de ciclos com a quantidade de biogás formada, foi utilizada a equação Clapeyron para gases ideais.

Para a determinação do volume de biogás produzido no reator LE foi utilizado o sistema de frasco invertido, o qual pode ser observado na Figura 4.3.

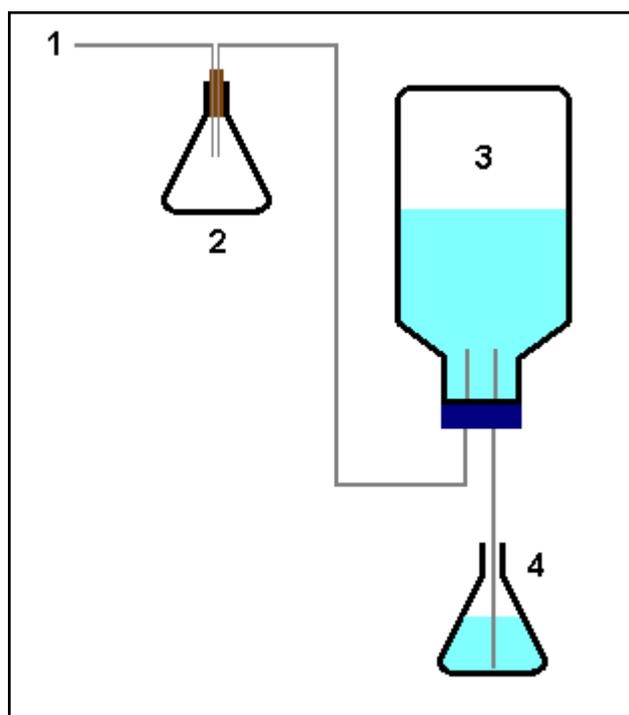


Figura 4.3: Gasômetro tipo frasco invertido; 1- Entrada de Biogás; 2- Frasco de segurança; 3- Frasco Duran; 4- Coletor de soda.

O biogás produzido no reator entra no sistema pelo ponto 1, passando por frasco de segurança, ponto 2, que tem o objetivo de proteger o reator de possíveis vazamentos de soda cáustica que está presente no frasco Duran invertido, ponto 3. Após passar pelo frasco de segurança o biogás é borbulhado no frasco Duran, que contém uma solução de NaOH 5%, fazendo com que o CO_2 que está presente no biogás reaja com a soda cáustica. Desta maneira o CO_2 é eliminado do biogás restando apenas o CH_4 , que fica retido na parte superior do frasco Duran invertido. A medida que o metano vai sendo acumulado no sistema a soda cáustica vai sendo deslocada para o frasco de coleta, ponto 4.

A medida do volume de metano está relacionada com a diferença do volume de soda no frasco coletor no início e no final de um período de operação. Para esta determinação é utilizada a seguinte seqüência de calculo:

- 1^o) Determinação do volume de CH_4 produzido na CNTP:

$$V = \frac{(P_{atm} + \rho \times H \times g) \times V_{exp} \times T^0}{P_{atm} \times T_{exp}} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde: V – volume de gás seco na CNTP;

P_{atm} – pressão atmosférica;

ρ - densidade da soda cáustica 5%;

H – altura da saída de soda cáustica do frasco Duran até o frasco coletor;

g – constante da gravidade

V_{exp} – Volume medido experimentalmente, diferença entre a quantidade de soda do início e final do período de operação;

T^0 – Temperatura padrão, CNTP (K);

T_{exp} – Temperatura experimental (K).

- 2º) Determinação do volume de CH_4 seco nas CNTP:

$$V_{seco} = V \times F \quad \text{Equação 4.6}$$

onde: V_{seco} - Volume de gás seco;

V – Volume de gás na CNTP

F – Fator de umidade.

Este volume corresponde ao gás sem umidade. Esta umidade é proveniente da solução de soda cáustica utilizada no ensaio. O fator de umidade utilizado na equação 12 é apresentado na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Fator de correção de umidade para NaOH 5%.

Temperatura (°C)	NaOH (5%)	Temperatura (°C)	NaOH (5%)
10	0,9512	21	0,9057
11	0,9470	22	0,9004
12	0,9429	23	0,8952
13	0,9388	24	0,8900
14	0,9348	25	0,8848
15	0,9307	26	0,8797
16	0,9267	27	0,8746
17	0,9228	28	0,8695
18	0,9188	29	0,8644
19	0,9149	30	0,8594
20	0,9110		

Este sistema de medida de gás também foi utilizado nos ensaios em batelada para verificar a biodegradabilidade. Nestes testes e em alguns períodos da operação do reator LE também foi utilizado o sistema de bureta, representado pela Figura 4.4.

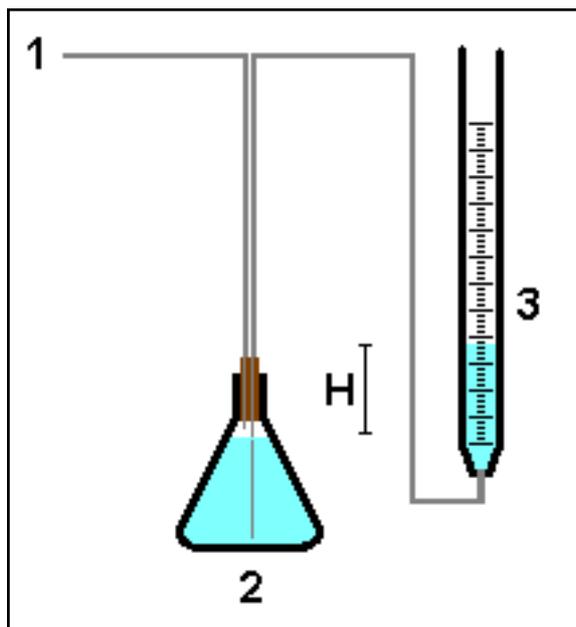


Figura 4.4: Gasômetro de Bureta; 1- Entrada do biogás; 2- Frasco de soda; 3- Bureta.

O volume de biogás neste sistema é medido através da diferença entre as leituras de volume inicial e final da bureta. O procedimento para o cálculo do volume de metano é o mesmo do sistema de frasco invertido, a única modificação que é feita é na medida da altura H , mostrada na Figura 4.4, que neste sistema corresponde a diferença das alturas de soda cáustica presente no frasco de soda e de soda na bureta.

Este sistema foi utilizado para a maioria dos ensaios em batelada devido à sua maior sensibilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente do re-curtimento

Os efluentes coletados da etapa de re-curtimento, que foram submetidos ao tratamento biológico apresentaram as características mostradas na Tabela 5.1.

A primeira amostra apresenta uma relação de ALC/DQO de 0,2, considerada baixa. LEMA (1997) recomenda, para que haja uma eficiente degradação e controle da digestão anaeróbia, a relação de 1 gNaHCO₃/gDQO. Assim, seria necessário que o efluente possuísse 7438 mg CaCO₃/L para atender esta recomendação, evitando problemas de acidificação no reator.

A relação DBO₅/DQO é de 0,2 para a primeira amostra. O que indica a baixa biodegradabilidade deste tipo de efluente, quando comparada com esgotos domésticos, que possuem esta relação numa faixa de 0,4 a 0,8, conforme cita METCALF et al. (1991). O valor de COT de 1397 mg C/L, que representa uma DQO teórica de 3725 mg O₂/L, podendo indicar que 60% da DQO é devido à matéria orgânica. A segunda amostra apresenta um valor de DQO de 11050 mg O₂/L, mais elevado que a da primeira, como pode ser observado na Tabela 5.1.

Em nenhuma das amostras analisadas foi encontrada a presença de fósforo, o que indica a necessidade de suplementação deste nutriente. Este nutriente deve ser adicionado ao efluente conforme recomendação de CHERNICHARO (1997) que propõe a relação de 350:5:1 de DQO:N:P.

Os valores de nitrogênio amoniacal foram de 231 e de 919 mg N/L, para primeira e segunda amostra, respectivamente. Segundo CHERNICHARO (1997), concentração acima de 150 mg/L de amônia livre

começa a haver toxicidade às arqueas metanogênicas, enquanto que o limite máximo de segurança para o íon amônia é da ordem de 3000 mg/L.

Tabela 5.1: Características dos efluentes do re-curtimento

Parâmetros Analisados	Unidades	
	Amostra 1	Amostra 2
pH	6,2	4,75
Temperatura (°C)	25	25
Alcalinidade Total	1295	N.D
DBO ₅ (mg/L)	1280	-
COT (mg/L)	1397	-
DQO (mg/L)	6250	11050
Fósforo Total (mg/L)	N.D.	N.D.
N-NH ₄ ⁺ (mg-N/L)	231	919
Cromo Total (mg/L)	221	-
Cloreto (mg/L)	795	-
Fluoreto (mg/L)	1698	-
Nitrito (mg/L)	0	-
Nitrato (mg/L)	8.83	-
Sulfato (mg/L)	4260	7200
ST (mg/L)	8050	17125
SV (mg/L)	3125	6950
SST (mg/L)	-	2400
SSV (mg/L)	-	1700

N.D. – Não detectável.

A concentração de cromo total encontrada na água residuária pode apresentar um problema de inibição para grupo metanogênico, já que este é completamente inibido por concentrações acima 100 mg/L, de acordo com SCAVINO et al. (1997).

Além da baixa biodegradabilidade, a alta concentração de sulfato encontrada nas amostras, 4260 e 7200 mg/L para a primeira e segunda amostras, pode representar problemas para performance da digestão

anaeróbia, já que as relações DQO/SO_4^{-2} são de 1,46 e 1,53, ficando estes valores muito abaixo do recomendado por LETTINGA et al. (1985), em torno de 10, para que não haja interferência no processo anaeróbio.

Comparando os valores de ST e SST observa-se que somente uma pequena parte dos compostos presentes na segunda amostra são insolúveis. Este fato também foi observado quando a DQO solúvel e total desta amostra foi realizada, cujos valores foram de 1730 e 2095 mg/L, respectivamente. Mostrando novamente que a maioria dos compostos oxidáveis estão solúveis no efluente.

5.2. Avaliação da massa celular nos reatores

A análise de sólidos totais e sólidos voláteis realizadas na amostra de lodo coletada de um reator UASB, o qual estava sendo utilizado para o tratamento de esgoto sanitário pela companhia de saneamento do estado de Santa Catarina, na cidade de Florianópolis, CASAN, indica uma concentração de sólidos totais de 96606 mg/l e de sólidos voláteis de 40162 mg/l.

O reator UASB foi inoculado com aproximadamente 240 ml desta suspensão de lodo. Sendo a concentração de sólidos no início da partida deste reator de 9,63 g SV/L. Para o reator de Leito expandido o volume de inóculo adicionado foi de 92,5 ml da mesma suspensão, conduzindo a uma concentração inicial de 18,57 g SV/L.

O resultado do ensaio de atividade metanogênica específica realizada no lodo durante o período de operação dos reatores pode ser observado na Figura 5.1. Este ensaio foi realizado no início da operação e no final da segunda fase de operação, no 107^o dia de operação do reator UASB.

Observa-se na Figura 5.1 uma grande diferença entre a atividade metanogênica específica (ATM) entre o início e o final da segunda fase de operação do reator UASB. A ATM máxima para o inóculo antes do início da operação do reator foi de 0,148 g DQO-CH₄/ d. gSSV, enquanto que no final da segunda fase a ATM máxima foi de 0,015 g DQO-CH₄/ d. gSSV.

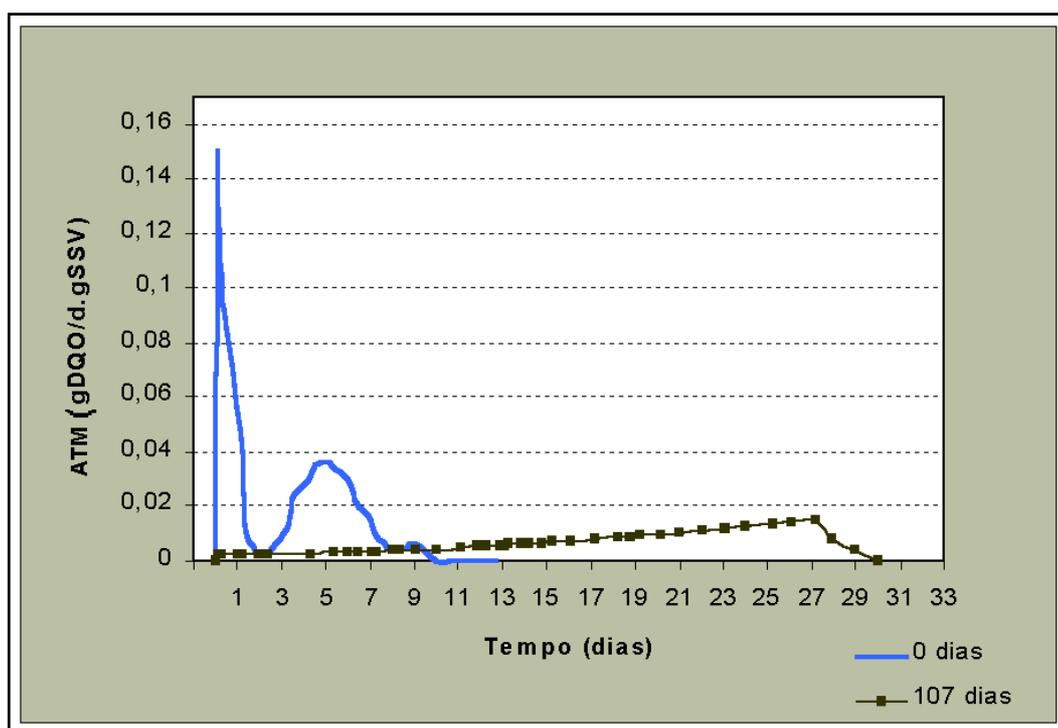


Figura 5.1: Acompanhamento da atividade metanogênica específica do lodo do reator.

Alguns fatores que certamente estão relacionados com esta diminuição da atividade dos microorganismos são:

- Inibição causada por compostos orgânicos e inorgânicos do efluente;
- Interferência na medida de SSV, devido à presença de material precipitado no leito de lodo;

A inibição dos microorganismos pode estar ligada com a adsorção de alguns compostos orgânicos à matriz do lodo. Este processo de adsorção poderia alterar a transferência de massa entre a matéria orgânica presente

no efluente e os grânulos microbianos. Este fato pode ser comprovado pelo estudo de HWU et al. (1998), que relata que apesar da adsorção ser pré-requisito para a biodegradação de ácidos de cadeia longa, uma excessiva adsorção pode gerar uma inibição aos microorganismos metanogênicos. Porém, os mecanismos de inibição da atividade de microorganismos são extremamente complexos, necessitando de um estudo específico para elucidar melhor a questão.

Durante o período de amostragem do lodo foi observada a presença de um líquido viscoso escuro em meio dos sólidos coletados no reator UASB, o que geraria uma interferência na análise de SSV para quantificar a quantidade de biomassa utilizada no teste. Este fato concorreria negativamente para execução do teste de AME, já que a quantidade de microorganismos presente no teste seria inferior daquela demonstrada pelo seu valor considerado.

Com a finalização da operação dos reatores, foi observada novamente a presença deste líquido viscoso no meio dos sólidos do reator UASB e LE, porém havia ainda a presença de grânulos no lodo do reator UASB. A quantidade de sólidos totais presentes no reator UASB e LE no final da operação teve um aumento de 238,38% e de 167,73%, respectivamente. A quantidade de sólidos voláteis durante o período de operação aumentou 311,82% para o reator UASB, e 218,17% para o reator LE.

5.3. Partida e operação dos reatores LE e UASB

Primeira Fase

Como comentado na metodologia (partida e operação dos reatores), a primeira fase consistiu da operação dos reatores LE e UASB em série. Os resultados desta primeira fase podem ser observados na Figura 5.2 a seguir.

No início da operação dos reatores houve problemas de entupimento no reator LE, o que estava prejudicando a performance do sistema, impedindo que os mesmos entrassem em regime permanente de operação. Assim, foi necessário realizar um processo para a separação dos sólidos grosseiros presente no efluente industrial. Então, foi realizada uma filtração rápida, do mesmo antes de alimenta-lo nos reatores, que minimizou o problema.

A concentração de DQO média do efluente alimentado ao reator LE nesta etapa foi de 1250 mg/L. Os resultados apresentados pelo sistema mostram que reator LE degradou a maior parte da matéria oxidável, indicada pela DQO, atingindo eficiência média de remoção de 51,21%. Nesta condição o reator UASB ficou prejudicado quanto à quantidade de matéria orgânica oxidável apresentando uma baixa remoção DQO, cerca de 20%, já que a maior parte de DQO era removida no primeiro reator. A eficiência do reator UASB decaiu ao longo do período de operação desta fase.

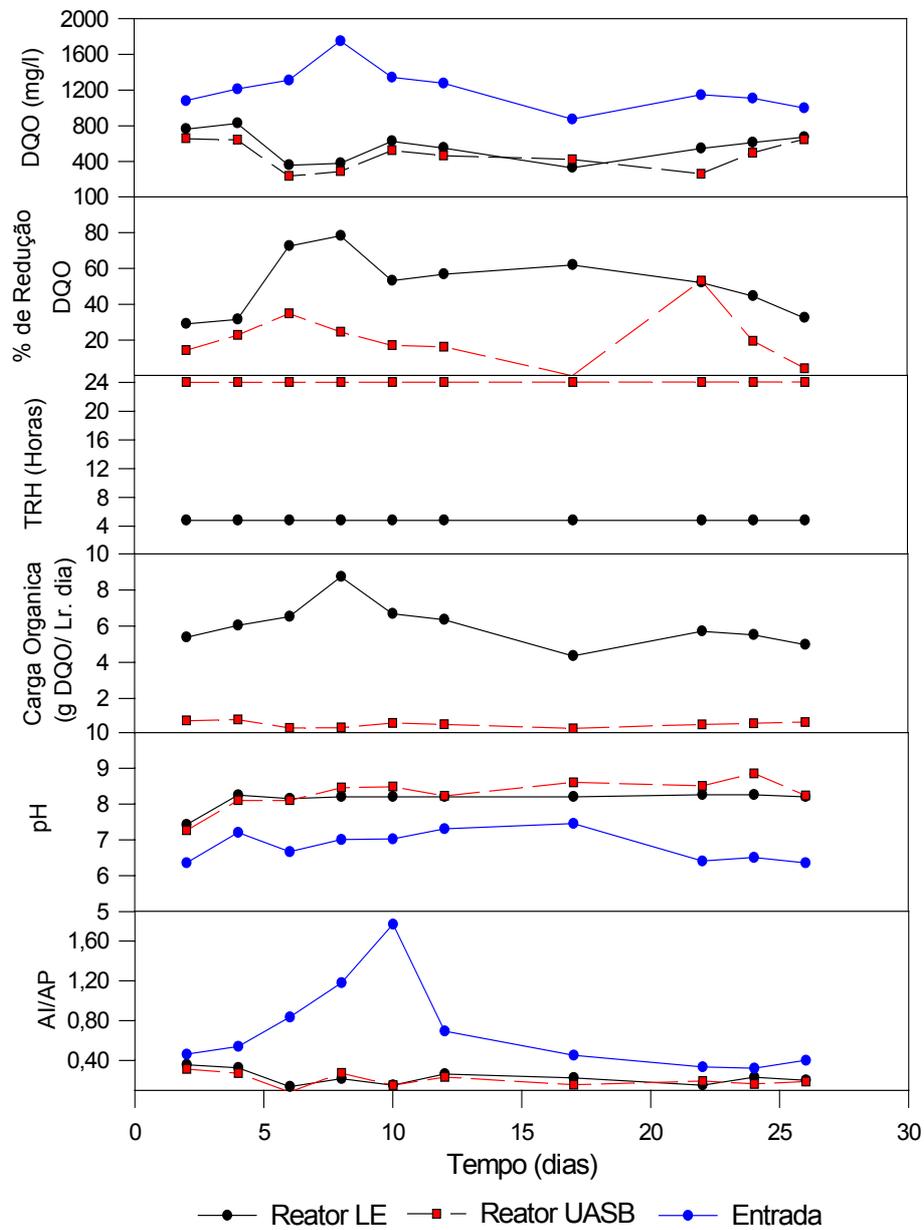


Figura 5.2: Resultados da primeira fase da operação dos reatores LE e UASB.

Durante esta fase não foi identificada a presença de ácidos orgânicos voláteis nos efluente dos reatores LE e UASB. Também não foi registrado a produção de biogás em nenhum dos reatores. Estes resultados indicam um desequilíbrio entre a quantidade de DQO na entrada e saídas dos reatores, gerando inconsistência no balanço de massa aplicado aos mesmos.

Outro fator que contribuiu para a baixa eficiência do reator UASB foi o elevado nível do pH do efluente na saída do reator LE, na ordem de 8, que era utilizado na sua alimentação.

Através dos valores de alcalinidade total média encontrado no sistema para entrada, de 259 mg de CaCO_3/L , saída do reator LE, de 647 mg de CaCO_3/L , e saída do reator UASB de 627 mg de CaCO_3/L . Estes valores indicam novamente que o processo de biodegradação foi mais intenso no reator LE, já que no reator UASB a alcalinidade do efluente na sua saída era inferior a da sua entrada.

Devido ao fato do não estabelecimento da fase ácida no reator LE e a obtenção de resultados de difícil interpretação, decidiu-se a operação dos mesmos separadamente de forma a identificar as melhores condições para a operação destes reatores. Após, os reatores seriam novamente interligados retomando o objetivo original da pesquisa. Os resultados desta segunda fase para o reator LE podem ser observados na Figura 5.3.

Segunda Fase

Nesta fase, o TRH aplicado ao reator LE foi alterado de 4,8 horas, para 24 horas. Esta modificação teve o intuito de diminuir a carga orgânica aplicada no mesmo, propiciando assim o desenvolvimento de todas as fases da digestão anaeróbia. Para posteriormente voltar a diminuí-la, na tentativa de se obter a fase ácida em maior proporção, que não ocorrera até aquele presente momento.

O longo período de operação desta fase, 109 dias, foi praticado com a intenção de promover uma melhor seleção e adaptação da flora de

microorganismos presentes, em vista dos resultados pouco expressivos e da alta concentração de compostos tóxicos presentes nos efluentes de curtume.

Apesar deste longo período de operação, o mesmo fenômeno descrito na primeira fase foi observado novamente nesta fase, ou seja, não foi possível identificar o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no reator, nem tão pouco foi detectada a produção de biogás. A remoção de DQO não apresentou nenhuma melhora durante esta fase. A eficiência média de remoção de DQO foi de 55,65% com uma carga média aplicada de 1,76 g DQO/L.dia. Estes resultados podem ser observados na figura 5.3.

Este fenômeno também foi observado no reator UASB, que durante esta fase teve uma eficiência média de 51% com uma carga orgânica aplicada de 0,52 gDQO/Lr.dia. Os resultados da operação desta fase e da terceira para o reator UASB podem ser observados na Figura 5.4.

Assim, a partir deste momento abandonou-se a idéia inicial de operar o sistema em duas fases, acidogênica e metanogênica, e passou-se a objetivar a operação e comparação dos dois reatores anaeróbios separadamente, aplicados ao tratamento deste efluente.

Uma das hipóteses da não observação de biogás seria a baixa produção do mesmo devido à pouca disponibilidade de carbono biodegradável contida no substrato. Assim, a diluição do efluente, praticada até o momento, concorreria negativamente dissolvendo as baixas quantidades de gases gerados, somando-se aos erros decorrentes da operação de um sistema em escala tão pequena. Decidiu-se então, diminuir gradativamente a diluição da alimentação, mantendo-se o mesmo TRH praticado, com conseqüente aumento da carga orgânica. Esta prática coincidiu com a mudança de amostra de efluente coletada, iniciando a terceira fase.

Figura 5.3: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator LE

Figura 5.3: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator LE - Continuação

Figura 5.4: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator UASB

Figura 5.4: Resultado da operação durante a segunda e terceira fase no reator UASB - Continuação

Terceira Fase

Com a caracterização da segunda amostra, que seria alimentada aos reatores, verificou-se o alto nível de amônia e sulfato, o que gerou a necessidade de ter-se uma melhor avaliação destes compostos sobre a performance dos reatores. Assim, iniciou-se o acompanhamento destes parâmetros.

Com o aumento de carga orgânica, as eficiências dos reatores mostraram uma melhora, sendo que a produção de gás foi identificada em determinados períodos durante a operação com efluente diluído na razão de 3 partes de água para 2 partes de efluente, porém muito aquém daquela esperada pela remoção de DQO. O reator LE durante esta operação mostrou-se instável, tendo o valor do seu pH abaixado. Na tentativa de estabilizar o processo, recuou-se a carga orgânica aplicada à níveis iguais aos aplicados no reator UASB, que permaneceu estável durante todo o tempo de operação. Durante esta nova etapa, as cargas orgânicas dos reatores foram idênticas.

O processo de operação dos reatores foi finalizado com o tratamento do efluente sem diluição, nesta etapa os reatores tiveram performances semelhantes. O reator UASB com uma carga orgânica de 3,3 gDQO/L.d e com eficiência de 73% de remoção de DQO e o reator LE com 3,7 gDQO/L.d de carga aplicada, teve a eficiência de remoção de DQO de 75%. Durante este período foi decidido realizar um processo de recirculação do efluente numa proporção de 3,33 partes de efluente tratado para 1 de efluente bruto, para o reator UASB, enquanto que o LE foi mantida a recirculação de 10:1.

Durante a terceira fase de operação observou-se uma redução da quantidade de amônia no efluente, podendo este fato ter uma justificativa baseada no processo proposto por POLANCO et al. (2001), que sugerem a ocorrência de um processo de desamonificação anaeróbia, sendo a amônia utilizada como doadora de elétrons e o sulfato como aceptor dos mesmos. A remoção média de amônia durante a terceira fase variou conforme a carga

aplicada aos reatores, ficando entre 38 e 48 % para o reator UASB e de 27 a 49% para o reator LE.

A quantidade de sulfato na saída dos reatores em alguns momentos era menor que a da entrada e em outros momentos onde era maior. Este fato deve-se à presença de matéria orgânica sulfonada presente no efluente. Com isso, este sulfato, no início incorporado à matéria orgânica, não seria contabilizado pela análise realizada no efluente alimentado aos reatores, porém, através da digestão anaeróbica seria liberado para o meio e, portanto, quantificado.

Um resumo dos resultados médios obtidos durante a operação dos reatores LE e UASB pode ser observado nas Tabela 5.2 e 5.3, apresentadas a seguir.

Tabela 5.2: Resultados médios da operação do reator de leito expandido

Fase	Tempo de Operação (dias)	Diluição aplicada	DQO (mg/L)	TRH (Horas)	Carga Orgânica (gDQO/L.dia)	Remoção de DQO (%)	Remoção de SO ₄ (%)	Remoção de NH ₄ (%)
Primeira	1-26	4:1	1250	4,8	6,02	51,21	-	-
Segunda	1-136	4:1	978	24	1,76	55,65	-	-
Terceira	136-155	4:1	1831	24	1,83	77,83	-2,5	32
Terceira	155-183	3:2	6163	24	6,16	83,89	13,29	49,2
Terceira	183-198	2:3	8577	48	4,28	81,56	-35,24	42,47
Terceira	198-222	1:0	11050	72	3,68	75,13	-55,41	27,43

Tabela 5.3: Resultados médios da operação do reator UASB

Fase	Tempo de Operação (dias)	Diluição aplicada	DQO (mg/L)	TRH (Horas)	Carga Orgânica (gDQO/L.dia)	Remoção de DQO (%)	Remoção de SO ₄ (%)	Remoção de NH ₄ (%)
Primeira	1-26	4:1	567	24	0,56	20,53	-	-
Segunda	1-107	4:1	978	48	0,52	51,54	-	-
Terceira	107-126	4:1	1831	48	0,91	37,79	19,70	39,9
Terceira	126-153	3:2	6163	48	3,08	67,5	22,65	48,49
Terceira	153-168	2:3	8576	48	4,28	64,58	16,25	45,08
Terceira	168-192	1:0	11050	72	3,315	74,77	-2,21	38,41

Mesmo conseguindo melhorar a performance do processo em ambos os reatores, não foi possível fechar o balanço de massa entre a entrada e as saídas com relação à matéria orgânica. A este fato foi atribuída as seguintes hipóteses: adsorção de compostos orgânicos à matriz de sólidos, precipitação de compostos orgânicos solúveis, dissolução de gases e a interferência de outros íons na análise de DQO.

Baseado nestas hipóteses foram realizados ensaios e estudos específicos no sentido de elucidar a questão, que se encontram apresentados a seguir.

5.4. Resultados do teste de adsorção

De forma a elucidar o problema de inconsistência do balanço de massa nos reatores, foi decidido realizar testes de adsorção para avaliar a influência deste fenômeno na remoção de DQO alcançada pelos reatores. Os experimentos foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção

dos lodos, de forma a indicar quanto de material oxidável presente no efluente poderia ser removido por este processo. Definiu-se com condições para realização dos ensaios, o uso da azida de sódio em pH 7,5.

A utilização da azida de sódio deve-se ao fato dela inibir qualquer atividade metabólica dos microorganismos, possibilitando assim avaliar isoladamente o processo de adsorção dos componentes de efluente, como registrado por HALL et al. (1996), que verificaram ao comparar diversos métodos de inibição dos microorganismos, que a utilização da azida de sódio fornece a melhor combinação entre inativação e preservação das características celulares, quando comparada com os processos de autoclavagem, radiação e a adição de cloreto de mercúrio.

O valor de pH foi definido como sendo de 7,5 devido a este ser um valor próximo ao encontrado na operação dos reatores. Assim, com esta escolha seria possível determinar uma capacidade de adsorção o mais próxima à encontrada no sistema em estudo, já que em estudos preliminares foi observado que existe uma influência do valor de pH utilizado no ensaio.

A isoterma de adsorção dos componentes do efluente nos microorganismos pode ser observada na Figura 5.5. A partir desta isoterma foi determinada uma equação matemática que melhor se ajustasse aos pontos experimentais, com o objetivo de poder determinar posteriormente quanto da remoção de DQO que está ocorrendo nos reatores seria promovida pelo processo de adsorção. Assim, ajustaram-se os valores obtidos experimentalmente a alguns modelos propostos pela literatura, como pode ser observado na Figura 5.6. Os modelos testados foram o de Langmuir, Freundlich e BET.

Figura 5.5: a) Isoterma de adsorção do efluente no microorganismos; b) Cinética de adsorção do efluente nos microrganismos.

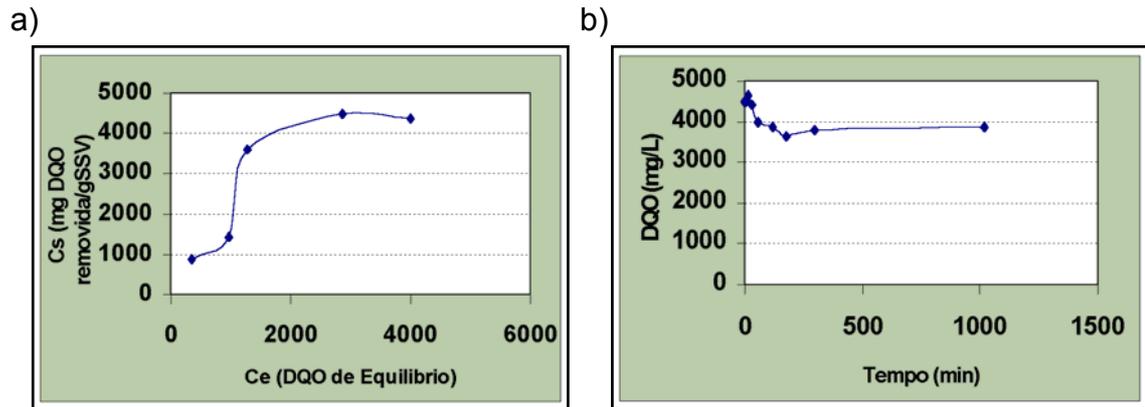


Figura 5.5: a) Isotherma de adsorção do efluente no microorganismos; b) Cinética de adsorção do efluente nos microorganismos.

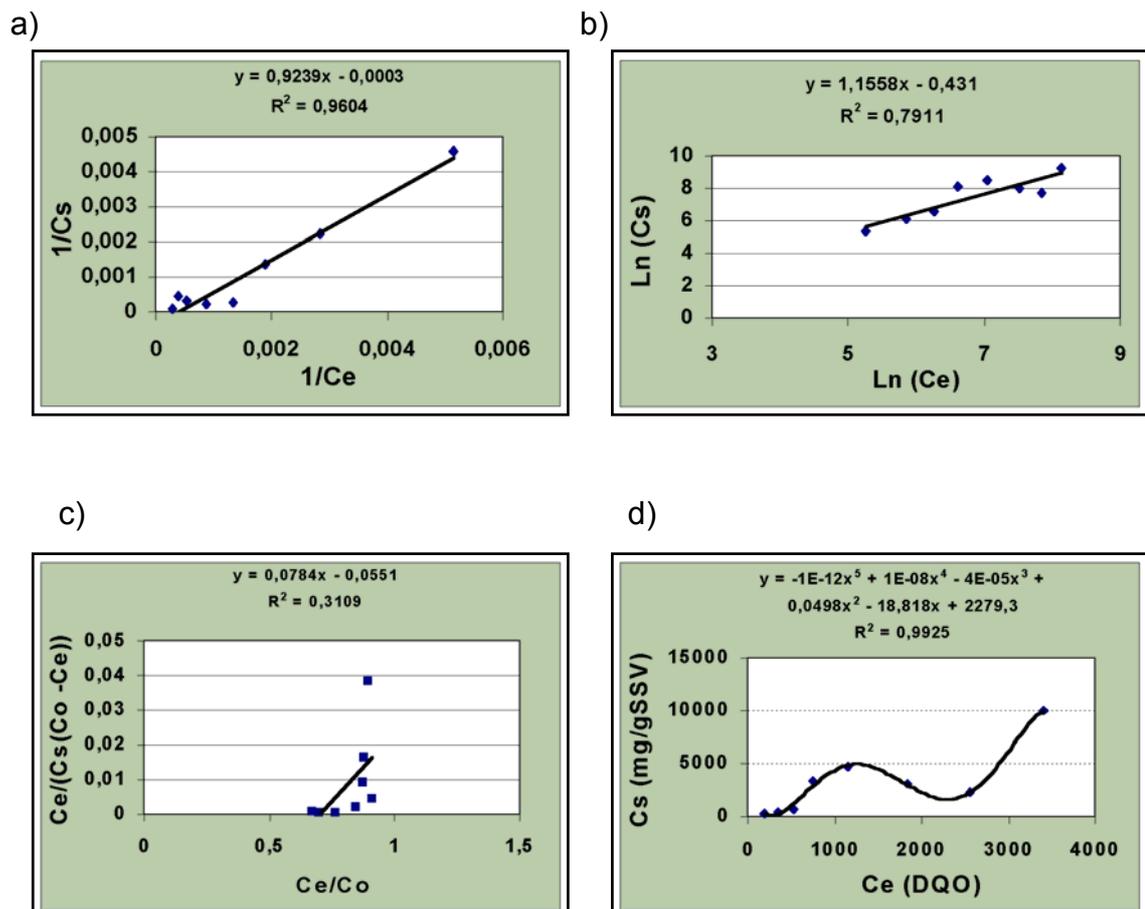


Figura 5.6: a) Ajuste ao modelo de Langmuir; b) Ajuste ao modelo de Freundlich, c) Ajuste ao modelo BET; d) Ajuste ao modelo matemático empírico.

Estes resultados mostraram que as isotermas de Langmuir e de Freundlich apresentaram os melhores ajustes aos dados de adsorção dos componentes do efluente nos lodos utilizados. Resultados similares foram obtidos por RIFFAT et al. (1995), quando estudaram o fenômeno de adsorção utilizando como substrato uma solução de leite sintético, verificando que os dados experimentais obtidos tiveram foram bem ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos na cinética de adsorção do efluente mostram que este processo atingiu um equilíbrio em 60 minutos. Nesta primeira hora a remoção de DQO do meio foi de cerca de 20 %.

Apesar do bom ajuste do modelo de Langmuir, foi necessário determinar uma equação matemática a qual pudesse descrever os valores obtidos na prática com mais eficiência. Assim determinou-se uma equação matemática empírica, neste caso um polinômio de quinto grau, para descrever o processo de adsorção estudado. Independente desta equação não gerar uma compreensão do fenômeno envolvido, ela é importante para quantificar a DQO removida do sistema por este fenômeno.

Então, através das equações dos modelos ajustados para os pontos experimentais foi determinado quanto de DQO seria removida pela biomassa presente nos reatores pelo fenômeno de adsorção. Com este valor experimental determinado foi possível indicar o tempo aproximado de saturação da biomassa. A partir deste tempo os microorganismos não teriam mais a capacidade de adsorver os componentes do efluente.

Os valores de quantidade de DQO adsorvida e tempo de saturação da biomassa presente nos reatores LE e UASB estão demonstrados nas Tabelas 5.4 e 5.5, apresentadas a seguir.

Tabela 5.4: Quantidade de DQO adsorvida e tempo de saturação dos microrganismos presentes no reator UASB

Modelo	Quantidade de DQO adsorvida (mg)	Tempo de Saturação (dias)
Langmuir	14965,00	30,60
Freundlich	17902,00	36,60
Modelo Matemático	22591,00	46,00

Tabela 5.5: Quantidade de DQO adsorvida e tempo de saturação dos microrganismos presentes no reator LE

Modelo	Quantidade de DQO adsorvida (mg)	Tempo de Saturação (dias)
Langmuir	5736,00	5,86
Freundlich	6861,00	7,01
Modelo Matemático	8658,00	8,85

Nota-se pelas Tabelas 5.4 e 5.5 que a quantidade de DQO adsorvida na matriz dos sólidos presente no reator é relativamente pequena quando comparado com a quantidade total de DQO removida durante a operação dos reatores. O tempo para saturar os microrganismos foi pouco significativo quando observado o tempo total de operação dos reatores que foi de 192 e 222 dias para o reator UASB e LE respectivamente. Donde se conclui que o processo de adsorção é pouco significativo.

5.5. Precipitação de compostos solúveis

Foi realizado um ensaio de biodegradabilidade, no qual o efluente que estava sendo tratado nos reatores foi exposto a uma biomassa ativa, diferente daquela contida nos reatores, que foi retirada de um UASB, que estava sendo utilizado para o tratamento de percolados de aterro sanitário, Chorume, pela Universidade Federal de Santa Catarina. Este lodo possuía uma atividade metanogênica específica de 0,4 gDQO/gSSV.dia.

Os resultados do ensaio de biodegradabilidade podem ser observados na Figura 5.7.

Pode ser observado nesta figura que durante as 12 primeiras horas do ensaio, o pH teve uma grande alteração de 7, no início do ensaio, para 7,8. Com o decorrer do tempo este valor voltou a baixar, ficando em torno de 7,4.

No primeiro período do teste, as 12 primeiras horas, a produção de gás foi muito pequena, e praticamente devida à matéria orgânica que estava adsorvida ao inóculo. A remoção de DQO neste intervalo foi pequena, inferior a 7% da DQO solúvel presente no início do teste. A remoção de DQO ocorreu numa velocidade de 7 mg DQO/h durante às primeiras 24 horas, após isto a velocidade aumentou para 21,76 mg DQO/h nas subseqüentes 24 horas, quando os microorganismos tiveram a maior atividade. A produção de metano teve o seu começo no mesmo ponto, com uma velocidade de 5,7 mg DQO-CH₄/h, estendendo-se até o teste completar (164 horas), numa velocidade praticamente constante de 2,18 mg DQO-CH₄/h. Nota-se uma grande diferença entre a velocidade de remoção de DQO e a de produção de CH₄.

Durante o teste foi feito o acompanhamento dos sólidos totais e sólidos voláteis, sendo estes separados em duas frações, uma solúvel e outra suspensa. A primeira seria composta do material solúvel presente no efluente, e a segunda do material suspenso do efluente e do inóculo utilizado

no teste. Este acompanhamento teve o objetivo de verificar uma possível precipitação de material orgânico, que em um determinado momento deixa de ser solúvel e passa a ser insolúvel. Este fato foi observado em testes de biodegradabilidade realizados anteriormente, onde foi possível visualizar a formação de um precipitado. Porém, durante a execução deste teste não foi verificado este fenômeno, já que a quantidade de sólidos totais e voláteis permaneceu praticamente constante durante todo o tempo.

A concentração de NH_4^+ não apresentou nenhuma alteração significativa com o decorrer do ensaio. A sua maior alteração foi após as 72 horas de teste, atingindo 272 mg/L.

Foi observado no início do teste um aumento na concentração de sulfato no meio. Este fato indica que neste intervalo de tempo houve uma degradação do efluente, semelhante ao que ocorre nos reatores, comprovando também a hipótese citada anteriormente quanto a liberação de sulfato que no início do experimento estaria ligado a matéria orgânica, não sendo contabilizado pela análise, e após a degradação seria liberado para o meio, sendo assim contabilizado.

Os resultados dos testes não esclareceram os problemas de inconsistência de balanço de massa que ocorreu nos reatores em estudo. Neste teste também houve o mesmo problema, pois da quantidade total de DQO removida, 1113 mg de DQO, apenas 300 mg foram para a formação de metano.

Figura 5.7: Resultados do teste de biodegradabilidade.

5.6. Avaliação da dissolução dos gases

Com o objetivo de quantificar quanto dos possíveis gases formados durante o processo de digestão anaeróbia do efluente estariam solúveis na corrente de saída dos reatores, não sendo assim contabilizados pelos gasômetros instalados nos reatores, foi feito um estudo teórico sobre os coeficientes de solubilidade destes gases.

Para conseguir-se determinar qual a fração de gás seria solúvel, foi utilizada equação empírica de solubilidade do gás CH₄ em água, apresentada por SANDLER (1940). Através desta Equação 13 foi possível determinar o coeficiente de solubilidade deste, nas condições em que os reatores estavam sendo operados.

$$\ln(x) = a + \frac{b}{T} + c \times \ln(T) + d \times T + e \times T^2 \quad \text{Equação 13}$$

Onde: x – fração molar do gás solúvel;

a,b,c,d,e – coeficientes empíricos tabelados;

T – temperatura, em K.

Os coeficientes a,b,c,d,e utilizados na Equação 13, para o gás metano, segundo SANDLER (1940), são respectivamente: -416,16, 15557,56, 65,255, -0,0617. Esta equação informa a fração molar solúvel deste gás em água, como uma função da temperatura á uma pressão parcial de 1,013 bar. Esta pressão é muito semelhante à pressão em que os reatores estão sendo operados.

A quantidade solúvel deste gás está relacionada com a temperatura em que o reator está sendo operado e com a quantidade de efluente que é alimentado. Assim, é possível determinar quanto de cada gás é perdido com o efluente da saída dos reatores.

A Figura 5.8 apresentada a seguir, mostra quanto de DQO teórica do metano formado está solúvel no efluente, sendo assim, perdida junto com este devido à solubilidade deste composto. Neste cálculo foi utilizado o valor de 308 K, para a variável temperatura na Equação 13. Este valor refere-se ao valor médio de temperatura nos reatores.

Nas condições de vazão de alimentação de 0,5 L/d e 0,3 L/d, para o reator UASB e LE, a quantidade de metano solúvel é 37 e 22 mg DQO-CH₄/d, respectivamente. Assim, a quantidade de metano solúvel, em termos de DQO teórica, não tem uma contribuição significativa ao balanço de massa, quando comparada com a quantidade de DQO removida dos reatores.

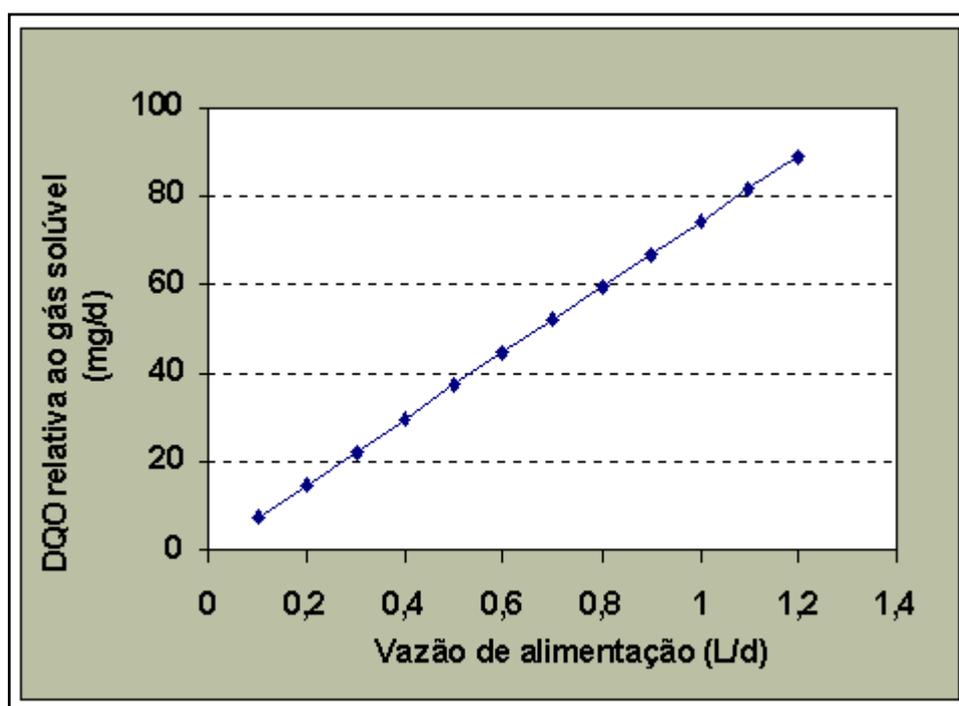


Figura 5.8: Relação entre a DQO teórica do metano solúvel e vazão de alimentação.

5.7. Avaliação do balanço de DQO para os reatores UASB e LE

Com a avaliação de todas as hipóteses especuladas para a inconsistência no balanço de DQO, devido esta inconsistência ao fato do sistema não produzir biogás, é possível realizar uma avaliação de todas as parcelas que contribuem para este fato.

Assim, pode-se observar na Tabela 5.7 a influência de todas as contribuições citadas anteriormente que poderiam ser responsável pelo não fechamento do balanço de DQO para os reatores UASB e LE, juntamente com a parcela relativa ao crescimento de biomassa. Estes resultados referem-se ao período da última fase de operação dos reatores, onde foi feito o acompanhamento de um maior número de variáveis.

Tabela 5.6: Balanço de DQO para os reatores UASB e LE

Fração	LE (mg/d)	UASB (mg/d)
DQO alimentada	1559	2598
DQO final	322	855
DQO removida	1237	1743
DQO biomassa	40	218
DQO CH ₄ solúvel	22	37

A parcela DQO Biomassa refere-se à DQO teórica da biomassa supostamente formada durante a degradação da água residuária. Este cálculo teve como base à equação empírica para células C₅H₇O₂N, proposta por McCARTY (1975). Esta medida representa a biomassa que ficou retida nos reatores, não sendo computado os sólidos na saída dos mesmos.

5.8. Considerações Finais

Através dos resultados obtidos nota-se que a tecnologia testada para o tratamento da água residuária de curtume foi satisfatória quanto à remoção de DQO, obtendo resultados similares aos encontrados por FRIEDMAN, que testou a aplicação do filtro biológico a efluentes de curtume. Porém, apesar de satisfatórios, os resultados obtidos não permitiram compreender como a DQO está sendo removida do sistema, já que neste não foi detectada a produção de biogás.

Quanto ao fenômeno de adsorção, os ensaios feitos para quantificar esse efeito mostraram que a adsorção não apresenta uma contribuição significativa para o balanço de massa, apesar dos resultados indicarem que ocorre adsorção de poluentes orgânicos na massa microbiana mesmo inativada.

O ensaio de biodegradabilidade não atingiu o seu objetivo inicial, que era de verificar a precipitação de compostos inicialmente solúveis, que se transformam em insolúveis, ficando assim depositados em conjunto com os sólidos dentro do reator. Porém, este teste, esclareceu dúvidas relativas à transformação do sulfato, cuja remoção apresentava em certos momentos valores negativos.

Foi observado que a amônia presente no efluente foi removida durante a operação dos reatores, fato este similar ao observado por POLANCO et al. (2001). Esta remoção da amônia não ficou totalmente esclarecida, devida ao fato de haver uma produção de sulfato solúvel no sistema, não sendo possível estabelecer uma estequiometria entre o sulfato e amônia.

Ao se avaliar o balanço de massa, nota-se que a parcela que contribui para remoção de DQO dos sistemas é a formação de uma suposta biomassa.

6. CONCLUSÕES

O processo de degradação da matéria orgânica em anaerobiose foi possível em ambos os reatores. O reator de leito expandido teve uma performance superior a do reator UASB, suportando cargas superiores com eficiência de remoção de DQO maiores. O reator UASB suportou uma carga orgânica máxima, em condições estáveis de operação, de 4,28 gDQO/L.d com uma remoção de 64,58% de DQO, 16,25% de SO_4^{-2} e 45,08% de NH_4^+ . E o reator de leito expandido com a mesma carga orgânica, em condições estáveis de operação, removeu 81,56% de DQO, -35,24% de SO_4^{-2} e 42,47% de NH_4^+ .

Durante a operação do sistema não foi observado, em ambos reatores, o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis, inviabilizando a operação destes em duas fases, acidogênica e metanogênica.

A produção de biogás não foi observada em ambos os reatores, apesar da obtenção de remoção de DQO, indicando a possibilidade de haver outros mecanismos diferentes da metanogênese.

O processo de adsorção de matéria orgânica na matriz dos microrganismos não ocorre em níveis significativos ao processo. Apesar deste processo, e os de produção de biomassa e solubilização do metano, terem sido contabilizados; foram encontradas inconsistências no balanço de massa nos reatores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- ALONSO, V., MARTÍN, A., BORJA, R. (1995). Anaerobic digestion of wastewater produced in manufacture of cellulosic pulp from wheat straw in immobilized cell bioreactors. *Resource, Conservation and Recycling*. **13**, pp 129-138.
- AZABAR, N., URSILLO, P, SPEECE, R. E. (2001). Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes. *Water Research*. **35** (3), pp 817-829.
- BAI, R. K. and SIVATHANAU, S. R. (1988). Anaerobic treatment of tannery effluents. A possibility for methane recovery and organic matter removal. **5th Int. Symp. Anaerobic Digest.**, pp 661-665.
- BAILEY, D. G., FRIEDMAN, A. A., REST, G. B. e TUNICK, M. H. (1983). Anaerobic treatment of tannery waste. Eastern Regional Research Center. Philadelphia, Pennsylvania.
- BHATTACHARYA, S. K., UBEROI, V. e DRONAMRAJU, M. M. (1996). Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. *Water. Research*. **30** (10), pp 2239-2246.
- BREURE, A. E VAN ANDEL, J. G. (1984). Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein gelatin in anaerobic conditions culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **20**, pp 40-45.
- CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E. (2001). Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review. *Journal of Membrane Science*. **181**, pp 111-126.
- CHEDA, P. V., MANDLEKAR U. V., HANDA, B. K. and KHANNA P. (1985). Joint wastewater management for a cluster of tanneries at Kanpur. **39th Industrial Waste Conference**, pp 151-162.

- CHERNICHARO, C. A. L. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – volume 5**. 1^o ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte.
- DI IACONI, C., LOPEZ, A., RAMADORI, R., DI PINTO, A. C., PASSINO, R. (2001). Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water Research*. Article in press.
- FANG, H. H. P., CHUI, H., LI, Y. (1995). Anaerobic degradation of butyrate in an UASB reactor. *Bioresource Technology*. **51**, pp 75-81.
- FANG, H. H. P., CHUI, H., LI, Y. e CHEN, T (1996). Degradation of Fenol in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Research*. **30** (6), pp 1356-1360.
- FRIENDMAN, A. A. Treatment of tannery beamhouse waste with a bench-scale anerobic reactor. (Referência incompleta)
- GARROTE, J. I., BAO, M., CASTRO, P. e BAO, M. J. (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulations/flicculation process. *Water Research*. **29** (11), pp 2605-2608.
- GENSCHOW, E., HEGEMANN, W. e MACHKE, C. (1996). Biological sulfate removal from wastewater on a two-stage anaerobic treatment. *Water Research*. **30** (9), pp 2072-2078.
- GONZÁLEZ, J. S., RIVERA, A., BORJA, R. e SÁNCHEZ, E. (1998). Influence of organic volumetric load rate, nutrient balance and alkalinity: COD rate on the anaerobic sludge granulation an UASB reactor treating sugar cane molasses. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **41**, pp 127-131.
- GRAY, N. F. (1990). Activated Sludge – Theory and Practice. Trinity College University of Dublin. Publish by Oxford University Press. United States. New York.

- HALL, E. R. and LIVER, S. F.(1996). Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass - II. Partitioning on biosolids. *Water Research*. **30** (3), pp 672-678.
- HWU, C. (1998). Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Research*. **32** (5), pp 1571-1579.
- INCE, O. (1998). Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*. **32** (9), pp 2707-2713.
- JOCHIMSEM,J. C., SCHENK, H., JEKEL, M. R., HEGEMANN, W. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Tecnology* , pp 209-216.
- JORDÃO, E. P. , e PESSÔA, C. A. (1995). **Tratamento de esgotos domésticos**. 3ª edição. ABES. Rio de Janeiro.
- JOST, P. T. (1989). **Tratamento de efluentes de curtumes**. Manuais CNI
- KANTHIMATHI, M., SURESH, V., THANIKAIVELAN, P., RAGHAVA RAO, J., UNNI NAIR, B. (2001). An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing. *Journal of Cleaner Production* **9**. pp 483–491
- KATO et. al. (1994). Treatment of low strength soluble wastewater in UASB reactors. *Journal of Fermentation and and Bioengineering*. **77**, pp 679-686
- KLINKOW, N., OLEKSY-FRENZEL, J., JEKEL, M (1998). Toxicity-directed fractionation of organics compounds in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity. *Water Research*. **32** (9), pp 2583-2592.
- LEMA, J. M. (1997). **Curso de digestão anaeróbia aplicada a resíduos sólidos e líquidos**. Recife-PE. Março.
- LETTINGA, G. e RINZEMA, A. (1985). Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. *Bioenvironmental System*.

- LIN, C., CHANG, F. CHANG, C. (2001). Toxic effect of sulfur compounds on anaerobic biogranule. *Journal of Hazardous Materials*. **A87**, pp 11–21.
- LIU, Y., FANG, H. H. P (1998). Precipitates in anaerobic granules treating sulphate-bearing wastewater. *Water Research*. **32** (9), pp 2627-2632.
- MANU, B. e CHAUDHARI, S. (2001). Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*.
- MCCARTY, L. P.(1975). Stoicheometry of biological reactions. *Progress in Water Technology*. **7** (1), pp 157-172.
- METCALF & EDDY (1991). **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, Reuse**. Terceira edição. Editora McGRAW-HILL INTERNATIONAL. New York. Estados Unidos.
- MITTMANN (1999). **Tratamento Anaeróbio-Aeróbio para efluentes de curtume de acabamento**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Junho, 1999. Porto Alegre.
- NING, Z., KENNEDY, J. and FERNANDES, L. (1996). Biosorption of 2,4,-Dichlorophenol by live and chemically inactivated anaerobic granules. *Water Research*. **30** (9), pp 2039-2044.
- POLANCO, F. F. (2001). New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. *Water Research*. **35** (4), pp 1111-1114.
- POOLE, B. M. (1982). Enhanced clarification of tannery wastewater. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **77**, 24-34
- RAM, B., BAJPAI, P. K. e PARWANA, K. H. (1999). Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated-sludge system. *Process Biochemisfry* **35**, 255-265.

- REEMTSMA, T. e JEKEL, M. (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Research*. **31** (5), pp 1035-1046.
- RIFFAT, R. and DAGUE, R. R. (1995). Laboratory studies on the anaerobic biosorption process. *Water Environment Research*. **67** (7), pp 1104-1110.
- RINZEMA, A., ALPHENUAR, A. e LETTINGA, G. (1993). Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. *Process Biochemistry* **28**, 527-537.
- RINZEMA, A., BOONE, M., KNIPPENBERG, K. e LETTINGA, G. (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Water Environment Research*. **66** (1), pp 40-49.
- SÁNCHEZ, E., BORJA, R., WEILAND, P., TRAVIESO, L., MARTÍN, A. (2001). Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. *Process Biochemistry* **37**, pp 483–489.
- SANDLER, I. S. (1940). **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 2^o ed. Editora John Wiley & Sons. New York. Estados Unidos.
- SASTRY, C. A. (1986). Characteristic and treatment of wastewater from tanneries. *Ind. J. Environ. Protect.* **6**, 159-168.
- SCAVINO, A. F. e SOUBES, M. (1997). Inhibition of Methanogens by heavy metals. The importance of Chromium to biological. Treatment of Tannery waste. **Progress in Microbial Ecology**. SBM. pp 533-541
- SCHRANK, S. G., MOREIRA, R. F. P., JOSÉ, H. J. (2001) Photocatalytic degradation of tannery effluent, **American Chemical Society, Book of Abstracts**: 221 in the National Meeting April 1-5, San Diego, USA.
- SEGHEZZO et. al.(1998). A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*. **65**, pp 175-190.

- SKRYPSKI-MANTELE, S. e BRIDLE T. R. (1995). Environmentally sound disposal of tannery sludge. *Water. Research.* 29 (4), pp 1033-1039.
- SILVEIRA, I. C. T, MONTEGGIA, L. O. e ROMEIRO, G. A. (2001). Conversão a baixa temperatura de lodos e resíduos de curtume. I **Workshop de Gestão Operacional – Projeto Couro**. pp 11-14.
- SOARES, H. M. (1994). **Digestão anaeróbia de Efluentes das Fábricas de Cervejas e refrigerantes de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB)**. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da universidade de São Paulo. Agosto. São Paulo.
- SOARES, H. M. e HIRATA, Y. S. (1999). Apostila de Aula Prática. **IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos**. Florianópolis.
- SPEECE, R. E. (1995). **Anarobic biotechnology for industrial wastewaters**. Vanderbilt University. Published by Archae Press. United States of America.
- SPERLING, M. V. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – volume 4**. 1^o ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte.
- STERLING, M. C., LACEY, R. E., ENGLER, C.R., RICKE, S.C. (2001). Effects of ammonia nitrogen on H₂ and CH₄ production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. *Bioresource Technology*. **77**, pp 9-18.
- TIRAVANTI, G., PETRUZZELLI, D. e PASSINO, R. (1997). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. *Water Science and Technology*. **36** (2-3), pp 197-207.
- VAZOLLER, R. F. (1999). Microbiologia de processos biológicos de tratamento. **IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos**. Florianópolis.
- VOGEL, A. I. (1981). **Análise Inorgânica quantitativa**. Quarta edição. Rio de Janeiro. Guanabara.

- YAMAGUCHI, T., HARADA, H., HISANO, T., YAMAZAKI, S. e TSENG, I (1999). Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulphate. *Water Research*. **33** (14), pp 3192-3190.
- YEH, R.Y. and THOMAS, A. (1995). Color Difference Measurement and Color Removal from Dye Wastewater Using Different Adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnology*. **63**. pp. 55-59.
- WIEGANT, W. M., KALKER, T. J. J., SONTAKKE V. N. e ZWAAG, R. R. (1999). Full scale experience with tannery water management: an integrate approach. *Water Science and Tecnology*. **39** (5), pp 169-176.