

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME POR CONTACTORES  
BIOLÓGICOS ROTATÓRIOS COM OPÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO POR  
REATOR ACIDOGÊNICO**

**EVELISE SEGATTO**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos  
Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como  
requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.**

**Porto Alegre, Dezembro de 2002.**

## **APRESENTAÇÃO**

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho, e em especial:

Ao Professor Luiz Olinto Monteggia, pela orientação e apoio durante a pesquisa e trabalho de conclusão.

Aos funcionários do laboratório do Setor de Saneamento Ambiental que auxiliaram nas análises.

Ao Curtume Raifer que semanalmente dispunha-se a levar a quantidade necessária de efluente para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos familiares e amigos pelo incentivo para a finalização deste trabalho.

## RESUMO

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a performance de um sistema de tratamento baseado no processo de Contactores Biológicos Rotatórios (CBR), com a opção de pré-tratamento por Reator Acidogênico (RA), para o tratamento do efluente de um curtume que realiza as operações de recurtimento e acabamento.

Os estudos experimentais foram desenvolvidos em escala de bancada, onde foram testadas duas configurações para a estação de tratamento. Na Configuração I o Reator Acidogênico precede o sistema de CBR, na Configuração II apenas um decantador precede os CBR. Para cada configuração foram testados três Tempos de Detenção Hidráulica (TDH) de 90, 45 e 22 horas no sistema de CBR correspondentes as Etapas 1, 2 e 3 respectivamente.

Deste modo foi possível avaliar a influência do RA no desempenho dos CBR, sendo que o RA teria a função de promover a hidrólise e solubilização da matéria orgânica dificilmente degradável, facilitando a ação dos microrganismos aeróbios nos CBR.

Foi avaliada a remoção de matéria orgânica nas três etapas das duas configurações estudadas, tendo como resultados eficiências (remoção de DQOt) de 60%, 61% e 63% para as etapas 1,2 e 3 respectivamente da Configuração I e 81%, 83% e 66% para as etapa 1, 2 e 3 da Configuração II.

Também foram avaliadas as remoções de cromo além da nitrificação e denitrificação no sistema de tratamento. A comparação entre as duas Configurações estudadas ficou prejudicada devido a mudanças nas características do efluente do curtume que na Configuração II apresentou uma maior degradabilidade (maior relação DBO/DQO) que na Configuração I.

Mesmo assim, foi obtida uma correlação entre os dados de carga de DQOsol aplicada e removida indicando que o Reator Acidogênico promoveu uma otimização no sistema de CBR. Assim foi possível avaliar as características operacionais e a proposição de modelo matemático referente ao desempenho de CBR tratando um efluente real de lenta degradação.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the performance of a Rotating Biological Contactor (RBC) for the treatment of tannery wastewater using the pre-treatment acidogenic reactor option.

The experimental study was investigated in laboratory-scale and two configurations were tested. In Configuration I (CI) the acidogenic reactor preceded the RBC system, in Configuration II (CII), the settler unit preceded the RBC. Hydraulic retention time of 90h, 45h and 22,5h (stages 1, 2 and 3) were tested in RBC system, in two configurations.

The Acidogenic Reactor influence and the capacity to promote hydrolysis and solubilization to the high strength substrate were evaluated, making easier the aerobics microorganisms' action in the CBR.

The result of removal efficiencies in CI were 60%, 61% and 63% (COD total removal) and CII, 81%, 83% and 66% for the first, second and third stage respectively.

Chromium removal, nitrification and denitrification in the treatment system were evaluated too. Due to the changes in the tannery wastewater characteristic, the comparison of the two configurations was damaged. The CII has shown the greater substrate degradation (ratio between BOD and COD) than CI.

A relationship between removed loads  $COD_{soluble}$  versus applied load  $COD_{soluble}$  was obtained, suggesting that the Acidogenic Reactor promotes a better performing of RBC systems. So a mathematical model was proposed for predicting the RBC performance treating a real slow degradation wastewater.

## SUMÁRIO

	Página
APRESENTAÇÃO	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Gerais .....	2
2.2 Específicos.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Efluente de Curtume.....	3
3.1.1. Processamento de Couros.....	3
3.1.2. Caracterização do Efluente de Curtume.....	5
3.1.3. Tratamentos Aplicados ao Efluente de Curtume.....	7
3.1.4. Resíduos do Sistema Depurativo.....	8
3.1.5. O Lodo de Curtume na Agricultura.....	9
3.1.6. Impacto dos Efluentes de Curtume no Meio Ambiente.....	9
3.2. Sistemas Anaeróbios.....	11
3.2.1. Digestão Anaeróbia.....	11
3.2.2. Etapas da Digestão Anaeróbia.....	12
3.2.3. Redução do Sulfato.....	16
3.2.4. Separação de Fases na Digestão Anaeróbia.....	17
3.2.5. Toxicidade dos Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios.....	18

3.3.	Sistemas Aeróbios de Biofilme.....	20
3.3.1.	Princípio do Processo de Filmes Microbiológicos.....	20
3.3.2.	Características do Processo de Biofilmes.....	22
3.3.3.	Cinética de Reação no Processo de Biofilmes.....	26
3.4.	Contactores Biológicos Rotatórios.....	27
3.4.1.	Modelos Ajustados ao Tratamento por CBR.....	32
3.5.	Nitrificação e Denitrificação.....	37
3.5.1.	Processo de Nitrificação.....	37
3.5.2.	Nitrificação e Denitrificação em CBR.....	39
3.5.3.	Parâmetros que Afetam e Nitrificação em Biofilmes.....	41
3.6.	Cromo.....	42
4	METODOLOGIA	44
4.1.	Descrição da Unidade Experimental.....	44
4.1.1.	Descrição da Configuração I.....	45
4.1.2.	Descrição da Configuração II.....	46
4.2.	Características do Esgoto Bruto.....	46
4.3.	Controle Analítico do Processo.....	47
4.4.	Análises.....	47
4.5.	Operação.....	48
4.6.	Cálculo da Hidrólise no Reator Acidogênico.....	48
4.7.	Coleta de Amostras.....	49
4.8.	Análise Estatística.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1.	Introdução.....	50
5.2.	Reator Acidogênico.....	51
5.2.1.	Variação do pH.....	51
5.2.2.	Redução de Sulfato.....	53
5.2.3.	Remoção de Cromo.....	54
5.2.4.	Hidrólise e Remoção de Matéria Orgânica.....	55
5.3.	Sistema de CBR.....	57
5.3.1.	Remoção de Cromo.....	58
5.3.2.	Consumo de Matéria Orgânica nos CBR.....	59
5.3.3.	Eficiência x Efeito do Número de Estágios.....	64

5.3.4.	Nitrificação e Denitrificação em CBR.....	65
5.3.5.	Critério de Dimensionamento para CBR.....	71
5.3.6.	Influência do Reator Acidogênico sobre a Remoção de Sólidos Suspensos no Sistema de CBR.....	74
6	CONCLUSÕES	77
7	RECOMENDAÇÕES	79
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	ANEXOS	86



## LISTA DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 3.1</b> Caracterização do efluente de um curtume completo sem reciclagem	5
<b>Tabela 3.2</b> Caracterização do efluente de um curtume completo com reciclagem	6
<b>Tabela 3.3</b> Caracterização do efluente de um curtume de acabamento	6
<b>Tabela 3.4</b> Parâmetros que afetam o desempenho de biofilmes nitrificantes	41
<b>Tabela 4.1</b> Parâmetros e frequência das análises	47
<b>Tabela 5.1</b> Dados operacionais médios do sistema de tratamento	50
<b>Tabela 5.2</b> Características médias do afluente	50
<b>Tabela 5.3</b> Parâmetros operacionais do Reator Acidogênico	51
<b>Tabela 5.4</b> Resultados médios de sulfato no Reator Acidogênico	53
<b>Tabela 5.5</b> Remoção de Cromo no Reator Acidogênico	55
<b>Tabela 5.6</b> Consumo de matéria orgânica no Reator Acidogênico	56
<b>Tabela 5.7</b> Dados operacionais médios do sistema de CBR	58
<b>Tabela 5.8</b> Remoção de Cromo nos CBR	58
<b>Tabela 5.9</b> Remoção de matéria orgânica no sistema de CBR	59
<b>Tabela 5.10</b> Remoção média de DQO <sub>sol</sub> em cada unidade dos CBR	63
<b>Tabela 5.11</b> Relação DBO/DQO média do afluente a estação experimental	63
<b>Tabela 6.1</b> Remoção média total de Cr no sistema de tratamento	78

## LISTA DE FIGURAS

	Página	
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama esquemático da fermentação de particulados	13
<b>Figura 3.2</b>	Transporte de substrato e produtos através do biofilme	27
<b>Figura 3.3</b>	Remoção de substrato	29
<b>Figura 4.1</b>	Esquema da unidade experimental na Configuração I	45
<b>Figura 4.2</b>	Esquema da unidade experimental na Configuração II	45
<b>Figura 5.1</b>	Variação do pH no Reator Acidogênico Etapa 1	52
<b>Figura 5.2</b>	Variação do pH no Reator Acidogênico Etapa 2	52
<b>Figura 5.3</b>	Variação do pH no Reator Acidogênico Etapa 3	52
<b>Figura 5.4</b>	Sulfato consumido Etapa 1	53
<b>Figura 5.5</b>	Sulfato consumido Etapa 2	54
<b>Figura 5.6</b>	Sulfato consumido Etapa 3	54
<b>Figura 5.7</b>	Consumo de DQO e redução de $SO_4$ x TRH	57
<b>Figura 5.8</b>	% de Remoção de Cromo x TRH	58
<b>Figura 5.9</b>	Carga aplicada x carga removida DQOt ( $g/m^2.dia$ )	60
<b>Figura 5.10</b>	Carga aplicada x carga removida DQOsol ( $g/m^2.dia$ )	61
<b>Figura 5.11</b>	Remoção de DQOtot e relação DBO/DQO em cada unidade do processo para TRH = 90 horas	61
<b>Figura 5.12</b>	Remoção de DQOtot e relação DBO/DQO em cada unidade do processo para TRH = 45 horas	61
<b>Figura 5.13</b>	Remoção de DQOtot e relação DBO/DQO em cada unidade do processo para TRH = 22 horas	62
<b>Figura 5.14</b>	Remoção de DQOsol x nº de estágios de CBR para TRH de 22,5 horas	64

<b>Figura 5.15</b>	Remoção de DQO <sub>tot</sub> x n <sup>o</sup> de estágios de CBR para TRH de 22,5 horas	65
<b>Figura 5.16</b>	Balanco de Nitrogênio nas seis etapas da pesquisa	66
<b>Figura 5.17</b>	Concentração de N-NH <sub>3</sub> para TRH = 90 horas.	67
<b>Figura 5.18</b>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> para CI e TRH = 90 horas	68
<b>Figura 5.19</b>	Correlação entre remoção de NH <sub>3</sub> e NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> na CI	68
<b>Figura 5.20</b>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> para CII e TRH = 90 horas	69
<b>Figura 5.21</b>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> para CII e TRH = 90 horas	69
<b>Figura 5.22</b>	Correlação entre remoção de NH <sub>3</sub> e NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> na CII	70
<b>Figura 5.23</b>	Correlação entre a concentração de DQO <sub>sol</sub> e NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> no sistema de CBR	71
<b>Figura 5.24</b>	Comparação entre a carga de DQO <sub>tot</sub> aplicada e removida no sistema de CBR na CI	72
<b>Figura 5.25</b>	Comparação entre a carga de DQO <sub>tot</sub> aplicada e removida no sistema de CBR na CII	72
<b>Figura 5.26</b>	Carga de SSV aplicada x removida nas Configurações I e II (seqüência 1 e 2 respectivamente)	74
<b>Figura 5.27</b>	Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para TRH de 90 horas	75
<b>Figura 5.28</b>	Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para TRH de 45 horas	75
<b>Figura 5.29</b>	Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para TRH de 22,5 horas	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BRS – Bactérias redutoras de sulfato

BPM – Bactérias produtoras de metano

CBR – Contactores Biológicos Rotatórios

CI – Configuração I (com o Reator Acidogênico precedendo os CBR)

CII - Configuração II (sem o Reator Acidogênico precedendo os CBR)

CO – Carga Orgânica (KgDQO/m<sup>3</sup>.d)

DBO – - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO<sub>sol</sub> - Demanda Bioquímica de Oxigênio filtrada

DBO<sub>t</sub> - Demanda Bioquímica de Oxigênio total

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DQO<sub>sol</sub> - Demanda Química de Oxigênio filtrada

DQO<sub>t</sub> - Demanda Química de Oxigênio total

$DQO_{tot(a)}$  = DQO total afluente;

$DQO_{tot(e ac)}$  = DQO total no efluente acidogênico decantado;

$DQO_{BRS}$  = DQO consumida pelas BRS;

$DQO_{OP, sed}$  = DQO particulada sedimentada no decantador.

LA – Lodos Ativados

NT – Nitrogênio total

OD – Oxigênio dissolvido

R<sup>2</sup> - Coeficiente de determinação

RA – Reator Acidogênico

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – Anglicismo para designar reator anaeróbio de manto de lodo com fluxo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

## 1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial de curtimento de couros e peles tem sido comumente relacionada com a degradação ambiental, sendo responsabilizada pela poluição dos corpos d'água tanto por via dos despejos líquidos como pela disposição de resíduos sólidos.

O setor de curtumes no Rio Grande do Sul conta com aproximadamente 200 indústrias. O Estado processa 14,4 milhões de peles anualmente, cerca de 55% do processamento nacional, (Konrad e Castilhos, 2001).

Para minimizar a carga poluidora destes efluentes têm sido mais comumente utilizados processos de tratamento biológico aeróbio que trabalham com baixa carga orgânica, tem um alto consumo de energia e em alguns casos, requerem suplementação de nutrientes e em adição, apresentam alta produção de excesso de lodo a ser desaguado e disposto. Por outro lado os sistemas anaeróbios - apesar de vantagens como baixo custo, reduzido número de acessórios e peças móveis, baixo consumo de energia e baixa produção lodo - tem sido limitados pela instabilidade frente a compostos inibidores (tóxicos), mau cheiro, corrosão e toxicidade dos sulfetos. Além disso, com a digestão anaeróbia não é atendida a demanda nitrogenada, necessitando então, um tratamento complementar para promover a nitrificação.

Neste trabalho é avaliado primeiramente um tratamento biológico em RA, como uma alternativa ao tratamento primário físico-químico, seguido de um tratamento aeróbio por Contactores Biológicos Rotatórios (CBR) em quatro estágios dispostos em série. Numa segunda fase do estudo o RA foi removido e, portanto o tratamento primário consistiu em apenas um decantador precedendo o sistema de CBR. Assim, verificou-se experimentalmente, a performance do processo de CBR com e sem o auxílio de uma etapa de hidrólise e acidificação dos poluentes orgânicos de difícil degradação.

O efluente utilizado neste estudo é de um curtume onde são realizadas as operações de recurtimento e acabamento, que representam aproximadamente 60% da carga orgânica em termos de DQO (Braile, 1979), quando comparado ao efluente de um curtume completo.

Atualmente, apesar de ser comum a reutilização de banhos e recuperação de cromo, entre outras técnicas de otimização do processo produtivo, minimizando a carga orgânica a ser tratada, o custo do tratamento ainda representa de 2 a 4% do custo final da fabricação de couros.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da performance de um sistema de tratamento baseado no processo de CBR, com a opção de pré-tratamento por RA e/ou decantador primário. Serão avaliados as seguintes operações e processos de tratamento:

- Configuração I: Emprego de RA de mistura completa e decantador, seguido de quatro unidades em série de Contactores Biológicos Rotatórios.

- Configuração II: Apenas o decantador precederá o sistema de quatro unidades em série de CBR.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Destacam-se como objetivos específicos deste estudo:

- Avaliação da eficiência individual e global em cada uma das configurações do processo (com e sem RA), com vistas à remoção da matéria orgânica e cromo.
- Avaliação da eficiência do sistema de CBR na nitrificação e denitrificação do efluente em estudo.
- Avaliação da redução de sulfatos no reator acidogênico.
- Identificação do efeito dos estágios no processo de CBR em termos de remoção de matéria orgânica.
- Comparação dos resultados de produção de excesso de lodo e presença de sólidos suspensos no efluente final, do tratamento por CBR precedido ou não de um RA.
- Proposição de critérios de dimensionamento de CBR tratando efluentes de curtumes, mediante ajuste de modelos matemáticos válidos para sistemas de biofilmes.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 EFLUENTE DE CURTUME**

O processo industrial de curtimento e acabamento do couro animal é responsável pela produção de uma grande quantidade de efluentes líquidos contendo altas concentrações de matéria orgânica e também diversos produtos químicos. Entre os poluentes presentes nestes efluentes, cromo e sulfetos podem ser mais encontrados, embora outros componentes químicos sejam de interesse tais como amônia, cloretos, detergentes, emulsificantes, bactericidas, fungicidas, agentes colorantes, etc. A maioria destes compostos determina características a este esgoto gerado que provocam efeitos negativos se dispostos diretamente no meio ambiente.

No processo completo de curtimento (ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento), o volume de água utilizada varia de 20 a 40 m<sup>3</sup> por tonelada de pele processada. Deste volume, aproximadamente 40% é oriundo da etapa de ribeira, 50% da etapa de curtimento, 6% da etapa de recurtimento e 4% do acabamento (SENAI, 1994).

##### **3.1.1 Processamento de Couros**

A seguir será apresentada uma breve descrição sobre cada etapa do processo de ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento dando ênfase aos produtos químicos utilizados.

Para as peles verdes a primeira operação de ribeira é o pré descarne que remove gorduras, sebos e pelancas aderidas ao carnal. Este material removido é enviado a graxaria. As peles salgadas ou secas passam por um pré remolho que tem por objetivo repor o teor de água das peles quando essas recobriam o animal. Pode ser necessária a utilização de agentes auxiliares como sais (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaHCO<sub>3</sub>), bases (NaOH, NH<sub>4</sub>OH), ácidos (HCOOH), tensoativos, bactericidas e enzimas (Hoinacki, 1989).

Na depilação e caleiro ocorre a remoção de pêlos e o sistema epidérmico. O processo mais utilizado é o de cal-sulfeto (Na<sub>2</sub>S + CaOH<sub>2</sub>); outros processos também podem ser usados dependendo do tipo de pele. Estes podem utilizar amina e álcalis, bactericidas, enzimas e ClO<sub>2</sub>.

Após, ocorre o descarne que elimina os materiais aderidos ao carnal e a seguir a divisão que separa a pele em duas camadas denominadas de camada flor e raspa.

Na desencalagem remove-se substâncias alcalinas, livres ou combinadas, das peles que foram submetidas às operações de depilação e caleiro. Nesta operação são utilizados

compostos como sais amoniacais, sais ácidos, ácidos orgânicos e o ácido bórico (único inorgânico).

Na purga eliminam-se os materiais queratinosos degradados; faz-se a digestão parcial destes materiais e sisões nas gorduras, utilizando enzimas proteolíticas e mais recentemente bolores como *Aspergillus niger* e *Aspergillus oryzae*. São utilizados sais amoniacais para afrouxar certas ligações favorecendo a ação das enzimas.

O píquel prepara as fibras colágenas para a penetração dos agentes curtentes. O processo mais utilizado é o NaCl (6-10%) – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1-1,5%), podendo também ser empregado ácido fórmico, acético, clorídrico ou ácidos sulfônicos aromáticos.

No curtimento a pele se torna estável e imputrescível. Os curtentes inorgânicos mais utilizados são: sais de Cromo, sais de Zircônio, sais de Alumínio e sais de Ferro. Os orgânicos são: taninos vegetais, taninos sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas e resinas acrílicas. Nesta etapa, também são utilizados compostos auxiliares como sulfito de sódio, ftalato de sódio, formiato de sódio, adipatos, lactatos. Nas soluções curtentes também são utilizados glicose, glicerina, sacarose ou SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e bicromato de sódio (Hoinacki, 1989).

O couro passa então pelo enxágüe e rebaixamento para igualar sua espessura. Na neutralização o pH é elevado de 3,8 – 4,0 para 4,6 – 5,2 ou 5,2 – 5,7, dependendo da utilização do couro. Os agentes de neutralização mais usados são: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, bórax, bicarbonato de amônio, sulfito de sódio, formiato de sódio, formiato de cálcio, acetato de sódio, tiosulfato de sódio, polifosfatos e sais de taninos sintéticos. Após faz-se a lavagem dos couros.

Antes do processo de tingimento e acabamento, o couro deve passar por um recurtimento que corrige a flor, permite o lixamento, amacia o couro e permite a estampagem. O recurtimento pode ser efetuado com sais de cromo, alumínio, zircônio, taninos vegetais e sintéticos, resinas acrílicas, melamínicas, uréicas, dicianodiamídicas e glutaraldeídos (Hoinacki, 1989).

No tingimento empregam-se corantes a base de anilinas que podem ser sais de ácido sulfônico, azóicos, corantes básicos ou corantes complexo-metálicos. O pH varia conforme o corante e o fixador utilizado.

O engraxe confere maciez ao couro. São utilizados óleos na forma de emulsão com temperatura de trabalho entre 60 e 65°C. O pH varia conforme o processo utilizado. Após, há uma lavagem e secagem dos couros até um conteúdo de umidade de 14%, para uniformizar o couro. Na seqüência o couro é amaciado e lixado. São então, aplicadas uma camada de pré-fundo, uma segunda camada de pigmentação e uma terceira camada de lustro e proteção das camadas subjacentes.



Por último o couro sofre prensagem, lustro e medição e está pronto para comercialização.

### 3.1.2 Caracterização do Efluente de Curtume

Os vários segmentos da indústria de peles e couros implicam numa diferença bastante acentuada no que se refere às características dos resíduos líquidos. Por exemplo, indústrias que processam peles somente até o curtimento geram um efluente de características muito diferentes das que processam, por exemplo, do recurtimento até o acabamento. Também, tecnologias alternativas aos processos convencionais colaboram para a diferença nas características do efluente de curtume para curtume (SENAI, 1994).

A seguir será apresentado um levantamento realizado pelo Centro Tecnológico do Couro, em algumas estações de tratamento do Rio Grande do Sul, e dados obtidos em bibliografia que caracterizam os despejos líquidos de curtume.

#### *Caracterização do efluente líquido de um curtume completo*

A tabela a seguir apresenta a média dos parâmetros de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo, não recicla banhos e procede à oxidação do sulfeto.

**TABELA 3.1:** Caracterização do efluente de um curtume completo sem reciclagem.

<b>Parâmetros</b>	<b>Concentrações</b>
pH	8,6
Sólidos Sedimentáveis	90,0 mL/L
DQO	7250 mgO <sub>2</sub> /L
DBO <sub>5</sub>	2350 mgO <sub>2</sub> /L
Cromo Total	94,0 mg/L
Sulfeto	26,0 mg/L

Fonte: SENAI (1994).

***Caracterização do efluente líquido de um curtume completo com reciclagem de banhos de depilação e caleiro e de banhos de curtimento***

A tabela a seguir apresenta a média dos parâmetros de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo e recicla os banhos de caleiro e curtimento.

**TABELA 3.2:** Caracterização do efluente de um curtume completo com reciclagem.

<b>Parâmetros</b>	<b>Concentrações</b>
pH	7,5
Sólidos Sedimentáveis	21,0 mL/L
DQO	4000 mgO <sub>2</sub> /L
DBO <sub>5</sub>	1800 mgO <sub>2</sub> /L
Cromo Total	15,0 mg/L
Sulfeto	10,0 mg/L

Fonte: SENAI (1994).

***Caracterização do efluente líquido de indústrias que processam a partir do recurtimento (inclusive)***

A tabela a seguir apresenta a média dos parâmetros de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, estabelecido a partir de dados de várias indústrias que processam os couros somente a partir do recurtimento (inclusive), até o acabamento.

**TABELA 3.3:** Caracterização do efluente de um curtume de acabamento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Concentrações</b>
pH	5,0
Sólidos Sedimentáveis	20,3 mL/L
DQO	3500 mgO <sub>2</sub> /L
DBO <sub>5</sub>	1200 mgO <sub>2</sub> /L
Cromo Total	43,0 mg/L
Sulfeto	Ausente
Sólidos Suspensos	895 mg/L

Fonte: SENAI (1994).

### 3.1.3 Tratamentos Aplicados ao Efluente de Curtume

Os processos de tratamento simples podem remover mais de 50% de sólidos suspensos e DBO do efluente. Os procedimentos mais complexos podem proporcionar níveis mais altos, mas exigem custos maiores e operações mais cuidadosas. As diversas etapas do tratamento de efluentes se iniciam com processos preliminares de tratamento, seguidos de técnicas de tratamento primárias e secundárias e se concluem com métodos avançados de tratamento.

Quando se prevê uma estratégia de tratamento, deve-se decidir entre combinar todos os efluentes dentro de uma mesma planta para seu tratamento ou segregar os resíduos para um tratamento separado mais eficiente. A separação de fluxos é, particularmente útil para o tratamento de resíduos concentrados e pode reduzir os volumes que requerem um tratamento particular. Geralmente, depois do tratamento preliminar (remoção de enxofre e cromo) os efluentes separados se combinam.

A tecnologia convencional de tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de curtimento de couros e peles compõe-se de uma unidade de tratamento físico-químico (oxidação de sulfetos, precipitação de cromo e ajuste de pH) e uma unidade de tratamento biológico, que se concentra basicamente no uso de sistemas de lodos ativados nas suas diversas variantes ou em lagoas de estabilização (aeradas mecanicamente e facultativas).

Na unidade de tratamento físico-químico, faz-se a homogeneização dos banhos gerados no processo produtivo; a correção do pH com a utilização de cal (CaO), bicarbonato de cálcio ou hidróxido de sódio (para corrigir pHs baixos) e ácido sulfúrico, ácido fosfórico, os dois juntos ou gás carbônico (para corrigir pHs altos). Para coagulação os produtos químicos utilizados mais comumente são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, hidróxido de sódio, cal, cloreto férrico e sulfato férrico. Para a floculação adicionam-se polieletrólitos que produzem a união de partículas e facilitam o processo de clarificação seguinte a esta etapa.

Um dos tratamentos biológicos mais utilizados para efluentes de curtume é o de Lodos Ativados, principalmente o de baixa aplicação de carga, com tempos de detenção hidráulico (TDH) da ordem de 12 a 36 horas, carga mássica de 0,07 a 0,2 kg DBO<sub>5</sub>/kg SSVd e carga volumétrica de 0,35 a 0,6 kg DBO<sub>5</sub>/m<sup>3</sup> d. Os Lodos Ativados de baixa carga são mais resistentes a cargas de choque e apresentam maior eficiência na remoção de carga orgânica. A unidade de sedimentação do sistema de Lodos Ativados deve ter uma taxa de aplicação da ordem de 0,5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h e um TDH de 3,0 a 3,5 horas.

O tratamento físico-químico que é aplicado normalmente em estações de tratamento de curtumes, é um pré-tratamento que se torna bastante oneroso devido a grande quantidade de produtos químicos necessários para a sua realização.

Alguns autores como Bailey *et al.*(1984), tem estudado alternativas a este pré tratamento. Uma delas é a substituição da etapa físico-química por um reator anaeróbio. Conseqüentemente o tratamento biológico complementar será aeróbio. Além disso, Bailey notou evidências indicando que os poluentes remanescentes no efluente de reatores anaeróbios são facilmente degradados aerobicamente.

A utilização de processos anaeróbios tratando efluentes de curtume foi amplamente relatada, Kumar e Khanna (1991), utilizaram reator UASB para tratar efluente de curtume previamente sedimentado e obtiveram redução de DQO de 58%, sem a inibição das BRS (bactérias redutoras de sulfato) e 80% de remoção de DQO quando adicionado molibdato de sódio para inibir a ação das BRS.

Chernicharo e Vliet, (1996), utilizaram, em escala piloto, para o tratamento de efluentes de um pequeno curtume, um pré-tratamento físico-químico (para equalização, remoção de sólidos e oxidação de sulfetos) seguido de unidades biológicas anaeróbias e aeróbias em duas linhas paralelas. A linha 1 foi composta de um reator UASB seguido por um reator seqüencial em batelada modificado, enquanto na linha 2 um filtro anaeróbio é seguido de um biofiltro aerado. Após sete meses de operação, ambas linhas responderam positivamente ao aumento de cargas orgânicas e volumétricas, alcançando uma eficiência média de remoção de DQO de 85 a 90% e eficiência de remoção de DBO variando de 90 a 95%. Estes resultados foram obtidos para efluentes de curtume diluídos com esgoto doméstico na proporção de 5% até 60% de efluente de curtume na vazão afluyente total.

Khursheed e Siddiqi (1991), apresentaram um estudo sobre o tratamento de efluentes de curtume por reator tipo UASB, que se mostraram uma solução viável devido ao seu baixo uso de energia.

#### **3.1.4. Resíduos do Sistema Depurativo**

Pode-se distinguir dois tipos de resíduos de acordo com as características físicas: sólidos oriundos do tratamento preliminar e lodos oriundos dos tratamentos primário e secundário.

A disposição final desses resíduos ao solo é discutível quando seus teores de cromo são consideravelmente altos. Este fato pode ser evitado quando o banho de curtimento e/ou recurtimento são reaproveitados no processo industrial. Excelentes adubos podem ser gerados através da estabilização dos mesmos lodos.

Para efeito de redução de volume dos resíduos lodosos, pode-se utilizar leitos de secagem, espessadores de lodo, filtros-prensa, bandas prensadoras, filtros a vácuo, centrífugas. É mais comum utilizar-se leitos de secagem para pequenos curtumes e, para

grandes curtumes, utilizar-se filtros–prensa e bandas prensadoras associadas a espessadores.(Barros e Sousa, 2002).

### **3.1.5. O Lodo de Curtume na Agricultura**

O cromo presente nos resíduos sólidos encontra-se, via de regra, na forma trivalente. Uma grande parte deste elemento no resíduo encontra-se complexado pela matéria orgânica ou precipitado na forma de Cr(III), formas de difícil assimilação pela planta. Estes lodos possuem uma ação fertilizante devido à riqueza de nutrientes. No entanto, a aplicação em solos nem sempre é benéfica, pois, pode haver a oxidação do Cr(III), transformando o elemento em uma forma tóxica, Cr(VI). A formação de Cr(VI) no solo após a aplicação de resíduo de curtume já foi verificada mesmo ante a presença de altos níveis de redutores orgânicos presentes nestes resíduos. A reação, entretanto, em virtude da natureza dos constituintes ocorre lentamente e em pequenas quantidades podendo ser controlada. Também deve ser observado que via de regra, tais resíduos possuem alta concentração de sal, que pode prejudicar de forma definitiva o efeito benéfico do fertilizante.

Em um estudo recente de Chattopadhyay (2000) apud Barros e Sousa (2002) sobre o impacto dos efluentes contendo cromo para irrigação, concluiu-se que concentrações de 0,025 – 1,70 mg/L não tem impacto sobre as plantas e peixes.

### **3.1.6. Impacto dos Efluentes de Curtume no Meio Ambiente**

A indústria de curtimento é potencialmente muito contaminante. Os gastos para minimizar a poluição podem representar até 6% dos custos produtivos enquanto que outras indústrias contaminantes, como a de polpa de papel, têm um gasto de cerca de 2% dos custos. Nestes valores estão incluídos águas residuais, resíduos sólidos, contaminação atmosférica, solo, aspectos de segurança e saúde.

Nos curtumes uma variedade de produtos tóxicos são emitidos. Valores quantitativos para um balanço ainda não são disponíveis e, portanto, conclusões mais precisas sobre seus impactos no meio ambiente ainda não podem ser feitas. Porém, uma idéia dos efeitos destas substâncias tóxicas no meio ambiente podem ser muito bem avaliadas qualitativamente. Para tanto, deve-se levar em conta a carga e a concentração destes contaminantes, principalmente a de biocidas, tensoativos e solventes.

Segundo Barros e Sousa. (2002) uma indústria que consegue finalizar entre 20 a 30% de sua matéria-prima alcança níveis de emissão de substâncias tóxicas consideráveis. Considerando, como exemplo, o processamento de 1 tonelada de couro bruto, teremos: 600 kg

resíduos sólidos, 50 m<sup>3</sup> efluentes líquidos com: 250 kg DQO, 100 kg DBO (Barros e Sousa, 2002).

Para este processamento são necessários aproximadamente: 500 kg de produtos diversos. Cerca de 80 – 95 % das fábricas do mundo utilizam Cr(III) no processo de curtimento. Sua importância é a mais debatida de todo o processo, já que existem confusões relativas ao grau de toxicidade do Cr(VI) e do Cr(III). O Cr(VI) é tóxico e conhecido por causar irritações na pele e até mesmo câncer. Já o Cr(III) tem uma toxicidade bem menor. Seu uso nos curtumes era considerado prejudicial para a saúde, mas estudos de epidemiologia, alergia e câncer mostraram que não há influências significativas na população. A importância da toxicidade do Cr(III) está na possibilidade de oxidação a Cr(VI), o que pode ocorrer durante o despejo inadequado do efluente no corpo receptor (Barros e Sousa, 2002).

Muito do Cr(III) usado nos curtumes é reciclado ou reutilizado, e a maioria do cromo que vai aos efluentes é eliminado por precipitação como hidróxido, o que corresponde a cerca de 99%. Esta insolubilidade garante que não haja contaminação de solos ou águas subterrâneas.

A substituição do cromo no curtimento não tem sido possível devido à sua versatilidade e eficiência e ser, além de tudo, relativamente barato. No entanto, outros agentes estão sendo pesquisados tais como glutaraldeído, alumínio e taninos vegetais.

A maioria dos processos dos curtumes usa água. Como consequência, os efluentes aquosos são maioria. As características deste tipo de efluente sem tratamento são elevada DQO e DBO, altas concentrações de sais e de produtos tóxicos.

Peles e couros, e conseqüentemente, os resíduos originários das frações de peles e couros, antes do tratamento alcalino, podem conter material infeccioso. Deve-se tomar cuidados especiais nestes casos, não somente para parar a disseminação da infecção no curtume e também no tratamento dos resíduos e dos efluentes líquidos.

## 3.2 SISTEMAS ANAERÓBIOS

### 3.2.1 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia completa da matéria orgânica complexa produzindo metano e gás carbônico requer o envolvimento coordenado de diversos grupos tróficos de bactérias (Iza et al., 1991):

- Hidrolíticas – fermentativas: hidrolisam e fermentam a matéria orgânica, tais como polícarboidratos, proteínas e lipídios a compostos orgânicos simples (ácidos e álcoois);
- Sintróficas acetogênicas: convertem ácidos e álcoois a acetato e hidrogênio;
- Metanogênicas: convertem acetato ou hidrogênio / gás carbônico e formiato a metano (e a gás carbônico, no caso de degradação acética).

As moléculas resultantes da hidrólise são usadas como fonte de carbono e energia pelas bactérias que realizam a fermentação. Os produtos finais da fermentação são ácidos graxos voláteis, de cadeia curta, tais como o acético, propiônico, butírico, valérico e capróico. A produção destes ácidos é referida como acidogênese e é realizada pelas bactérias acidogênicas.

Os produtos da fermentação dependem da natureza da cultura e das condições ambientais do reator. Por estes motivos, algumas bactérias acidogênicas podem oxidar coenzimas reduzidas sem passar os elétrons a um aceptor orgânico, e por isso liberam gás hidrogênio ( $H_2$ ) ao meio.

O metabolismo integrado das bactérias não metanogênicas produtoras de ácido e produtoras de  $H_2$  resulta em ácido fórmico, acético,  $CO_2$  e  $H_2$ .

Se não for formado hidrogênio, a fase não metanogênica terá uma redução de DQO insignificante, pois todos os elétrons deixados na oxidação de compostos orgânicos são passados para orgânicos aceptores que permanecem no meio. Conseqüentemente, o nível de energia de todo o sistema é diminuído somente por síntese de novas células. Quando o hidrogênio é formado, ele escapa do meio por ser gasoso, causando a redução do conteúdo energético, ou seja, a redução da DQO do líquido (Grady e Lim, 1980).

Os produtos da fase não metanogênica são usados pelas bactérias metanogênicas para a produção de gás metano. A maior parte da energia removida do líquido é convertida em gás metano.

Um mol de metano requer dois moles de oxigênio para oxidá-lo em  $CO_2$  e  $H_2O$ , logo cada 16g de metano produzido corresponde à remoção de 64 g de DQO do líquido.

Se o sulfato estiver presente, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem mineralizar os produtos da fermentação a  $H_2S$  e  $CO_2$  via redução do sulfato (Iza et al., 1991).

A temperatura é também fator limitante para o processo anaeróbio, sendo geralmente aplicadas temperaturas moderadas (25 a 40°C). Nesta faixa a estabilidade do processo é maior. A 35°C é mais rápida a partida do reator, sendo 45°C o limite superior para a digestão na fase mesofílica (Henze e Harremoës, 1983).

Algumas vantagens do tratamento anaeróbio sobre os sistemas aeróbios convencionais são:

- O sistema pode ser aplicado em reatores tecnicamente simples e relativamente baratos;
- Pode ser operado com pouco ou nenhum gasto de energia;
- Pode produzir energia sob a forma de biogás.
- Menor produção de excesso de biossólidos.

### **3.2.2 Etapas da Digestão Anaeróbia**

Atualmente sabe-se que seis diferentes etapas são identificadas na degradação de material orgânico particulado a metano. São elas:

1. Hidrólise de Biopolímeros
  - a) Hidrólise de Proteínas
  - b) Hidrólise de Carbohidratos
  - c) Hidrólise de Lipídios
2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares
3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois
4. Oxidação Anaeróbia de produtos Intermediários (tais como ácidos voláteis, com exceção do acetato)
5. Conversão de Acetato a Metano
6. Conversão de Hidrogênio a Metano

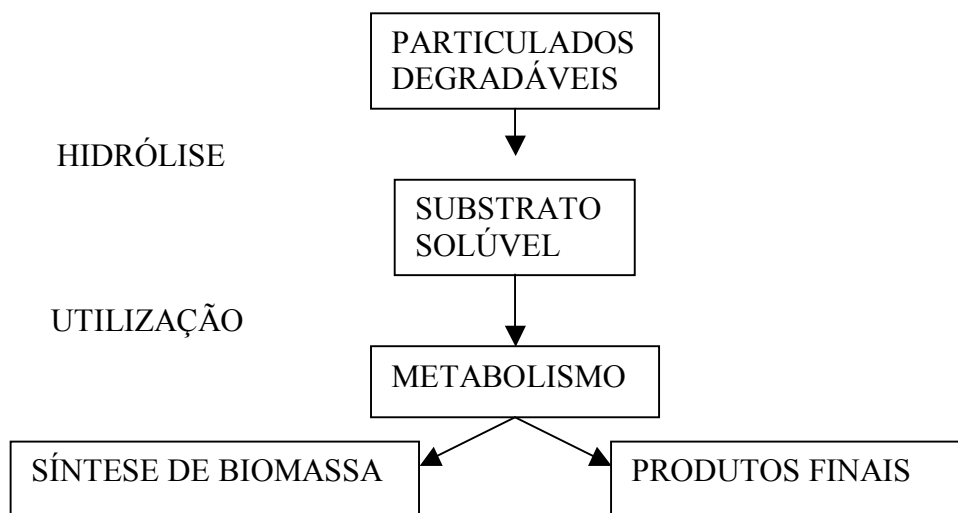
#### **Hidrólise de Biopolímeros**

O processo de degradação de matéria orgânica complexa inicia-se com a hidrólise dos biopolímeros particulados como proteínas, carbohidratos e lipídios. Primeiramente, as moléculas orgânicas insolúveis são transformadas em grandes moléculas orgânicas solúveis que por sua vez, são reduzidas em tamanho para facilitar o transporte através da membrana celular. As reações responsáveis pela solubilização e redução são usualmente hidrolíticas e são catalisadas por enzimas liberadas no meio pelas bactérias (Grady e Lim, 1980). Diversos fatores afetam a hidrólise, como a composição da massa particulada (teor de lipídios,



proteínas e carboidratos) e sua relação superfície/volume fazendo com que determinado substrato tenha uma taxa de degradação maior ou menor que outro substrato. A taxa de hidrólise varia também de acordo com o microrganismo ou enzima envolvida. A forma como o substrato se apresenta e todos os fatores citados determinam as características do ecossistema em um reator anaeróbio.

O processo fermentativo pode ser apresentado da seguinte forma:



**Figura 3.1:** Diagrama esquemático da fermentação de particulados.

(Fonte: Estman e Ferguson, 1981).

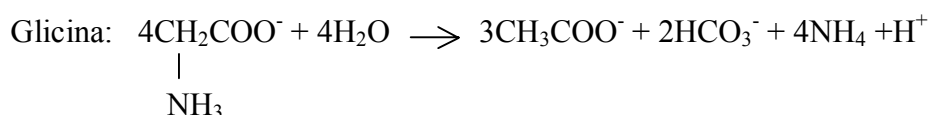
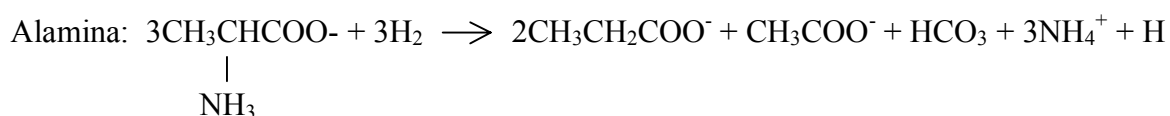
a) Hidrólise de Proteínas: As proteínas são hidrolisadas por enzimas extracelulares, chamadas proteases e peptidases, em substratos solúveis como polipeptídios, oligopeptídios e aminoácidos. Estas unidades são, então, capazes de ser metabolizadas, desde que possam penetrar a parede celular das bactérias. A utilização destas subunidades protéicas é característica de muitas bactérias, porém a atividade hidrolítica (protease) é restrita a um número pequeno destas. Fatores como solubilidade, tipo do grupo funcional, estrutura terciária e pH afetam a taxa de degradação das proteínas (McInerney, 1988 *apud*. Pavlostathis e Gomez, 1991). Hidrólise e fermentação usualmente são realizadas por diferentes grupos de bactérias como *Proteus vulgaris* e *Clostridium sp.*

b) Hidrólise de Carboidratos: Os carboidratos são hidrolisados a polissacarídeos, oligossacarídeos, glucoses, hexoses e pentoses por enzimas extracelulares tais como celulase, amilase, hemicelulase e xilanase. Os organismos envolvidos são fungos, *Clostridium sp.*, *Acetovibrio celuliticus* entre outros. A taxa aparente de hidrólise, com exceção da hidrólise da celulose, é mais alta quando comparada com proteínas e lipídios.

c) Hidrólise de Lipídios: Os lipídios são classificados em diversos grupos dependendo de suas propriedades químicas e físicas. Lipídios mais simples são ésteres contendo C, H e O e sua hidrólise resulta somente em ácidos graxos e álcool. As gorduras neutras e óleos são constituídos por três unidades de ácidos graxos resultando, por exemplo, no glicerol. Os lipídios mais complexos incluem substâncias como fosfolipídios. A cadeia carbonada pode ser saturada ou insaturada e conter de 2 a 26 átomos de carbono. A degradação de lipídios em reatores anaeróbios provavelmente realiza-se através de uma quebra inicial de gorduras pela enzima lipase. Esta degradação de ácidos graxos de cadeia longa em reatores anaeróbios ocorre por  $\beta$ -oxidação e o receptor final de elétrons é o  $\text{CO}_2$  (Jeris e McCarty, 1965). Dentre os biopolímeros, os lipídios são os de mais lenta degradação e muitas vezes, o seu desaparecimento no sistema anaeróbio deve-se ao fato de serem adsorvidos pela biomassa ou precipitados com cálcio dando uma falsa taxa de degradação.

### **Fermentação de Aminoácidos e Açúcares**

Na fermentação de monossacarídeos e aminoácidos, os compostos orgânicos servem como doadores e receptores de elétrons. Qualquer produção de  $\text{H}_2$  durante a fermentação é originada através da dehidrogenação do piruvato. Os produtos além da biomassa são propionatos, butiratos, acetatos, hidrogênio e gás carbônico. As bactérias que fermentam os aminoácidos pertencem principalmente a dois grupos: as anaeróbias formadoras de esporos e os cocos anaeróbios. Siebert e Toerien *apud* Nagase e Matsuo (1982) concluíram que as espécies *Clostridium* eram as bactérias proteolíticas predominantes. Cada aminoácido é degradado através de uma rota específica e convertido principalmente, em vários ácidos orgânicos voláteis. A degradação da alamina e glicina está exemplificada a seguir:



A fermentação de aminoácidos produzidos na hidrólise de proteínas é rápida, sendo esta última etapa limitante da taxa de degradação (Pavlostathis e Gosset, 1988 *apud* Pavlostathis e Gomes, 1991 e Estman e Ferguson, 1981).

Os principais produtos de fermentação dos açúcares são etanol, acetato,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na ausência de bactérias metanogênicas. Quando bactérias consumidoras de  $\text{H}_2$  estiverem presentes é observada uma redução na produção de etanol e um aumento na produção de

acetato. Os açúcares são rapidamente e quase que completamente fermentados, variando a velocidade de degradação conforme a afinidade microrganismo-substrato.

### **Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois**

A oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa ocorre por  $\beta$ -oxidação. Apesar dos lipídios serem de lenta degradação, sua hidrólise não constitui a etapa limitante na degradação de ácidos graxos (O'Rourke, 1968). O  $H_2$  produzido na degradação de ácidos graxos de cadeias longas, se acumulado, inibe a degradação. Isto torna esta reação dependente do pH, pois em pH baixo há um acúmulo de hidrogênio. Os produtos originados da oxidação anaeróbia são  $H_2$ ,  $CO_2$ , formiato, acetato, propionato e butirato.

### **Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (Propionato e Butirato)**

O butirato é degradado como os ácidos graxos superiores. Devido a produção de  $H_2$  durante a oxidação destes produtos intermediários e a inibição deste processo pela alta concentração de  $H_2$  é necessário que dois tipos de bactérias atuem conjuntamente, ou seja, uma associação sintrófica. O primeiro tipo de bactéria é responsável pela oxidação e conseqüente produção de  $H_2$  (*Syntrophomonas wolfei* e *Syntrophobacter wolinii*) e o segundo pelo consumo de  $H_2$  (bactérias homoacetogênicas ou hidrogenotróficas).

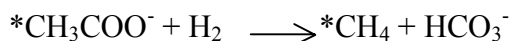
O propionato é degradado a acetato,  $CO_2$  e  $H_2$  sendo que a reação estequiométrica abaixo foi proposta por Kaspar e Wuhrmann (1978) *apud* Gujer e Zehnder (1983).



### **Metanogênese**

As bactérias metanogênicas são estritamente anaeróbias e pertencem ao reino *Archaeobacteria*. As bactérias pertencentes a este reino diferem grandemente quanto às características celulares das bactérias pertencentes ao reino *Eubacteria* (Woese, 1981 *apud* Novaes, 1986).

As bactérias metanogênicas são microrganismos anaeróbios obrigatórios, capazes de utilizar somente determinados substratos. A afinidade pelo substrato, produção de biomassa e a taxa máxima de crescimento específico variam também conforme a espécie. O principal substrato utilizado pelas bactérias metanogênicas é o acetato, responsável por 65 a 70% da produção de  $CH_4$  (Jeris e McCarty, 1965; Smith e Mah, 1966 *apud* Pavlostathis e Gomes, 1991). A conversão de acetato a metano ocorre segundo reação abaixo:



### 3.2.3 Redução do Sulfato

O ciclo do enxofre apresenta uma fase oxidativa e uma fase redutiva. Na fase redutiva, o sulfato e, algumas vezes, o enxofre elementar funciona como acceptor de elétrons no caminho metabólico de muitas bactérias anaeróbias, levando à produção de sulfeto. Inversamente, na fase oxidativa do ciclo, compostos reduzidos de enxofre servem como doadores de elétrons ou fornecem energia para um grupo extremamente diverso de bactérias. Os produtos da oxidação do sulfeto são enxofre elementar e sulfato.

As BRS são estritamente anaeróbias, e realizam a redução de sulfato de maneira dissimilatória (Postgate, 1984). A redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  ocorre porque este é o acceptor terminal de elétrons, no processo de degradação da matéria orgânica por síntese de energia. A fonte de substrato (carbono) varia de acordo com o gênero envolvido no processo de redução de  $\text{SO}_4^{-2}$ . Os substratos mais utilizados são: malato, lactato, piruvato, propionato, etanol, acetato e dióxido de carbono, produzindo na sua degradação, diferentes quantidades de biomassa. BRS que degradam substratos orgânicos complexos tem sido descobertas, demonstrando que a gama de compostos que podem ser degradados pelas BRS é muito superior a utilizada pelas bactérias produtoras de metano (BPM). As BRS atuam em vários níveis tróficos na biodegradação da matéria orgânica e empregam um mecanismo respiratório no qual o acceptor final de elétrons é o  $\text{SO}_4^{-2}$  (Hamilton, 1998), produzindo sulfeto como maior produto metabólico.

Altas concentrações de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e sulfetos ( $\text{S}^{-2}$ ) são encontradas no efluente de curtume. As BRS podem mineralizar, parciais ou inteiramente compostos orgânicos, a sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e gás carbônico, via redução de sulfato (Iza *et al.*, 1991).

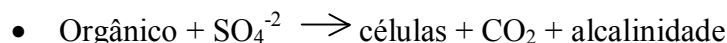
A redução de sulfato provoca, devido a produção de sulfetos, corrosão de equipamentos, odor desagradável e contribui com a DQO do efluente. A redução também pode inibir a atividade de alguns microrganismos (Clancy *et al.*, 1992).

Choi e Rim (1994), testaram variadas concentrações de sulfato e sulfeto em diferentes reatores para verificar as concentrações inibidoras aos microrganismos. Para sulfato, estas concentrações variaram de 500 a 2400 mg/L, e para sulfetos, encontraram valores entre 200mg/L para bactérias produtoras de metano (BPM) e 150 mg/L para as BRS.

A separação de fases e o efeito do sulfato e sulfeto em cada fase foram estudados por Shin *et al.* (1995). Em concentrações até 6000 mg/L de  $\text{SO}_4^{-2}$  a produção de gás total não foi afetada e nenhum efeito tóxico foi percebido quando as bactérias acidogênicas predominaram. A redução máxima de sulfato a sulfeto foi de 49,4%, sob condições da menor concentração de sulfato testada, de 500 mg/L.

Um parâmetro utilizado em tratamento de efluentes contendo  $\text{SO}_4^{-2}$  é a razão DQO/ $\text{SO}_4^{-2}$ . Para cada mol de  $\text{SO}_4^{-2}$  reduzidos há uma necessidade de 64 g de DQO, desconsiderando a quantidade de substrato (DQO) necessária para a síntese. Isto remete a uma razão mínima de DQO/ $\text{SO}_4^{-2}$  de 0,67. Assim, conclui-se que para cada kg de sulfato reduzido há uma remoção de 0,67 kg de DQO.

A redução de sulfato e a remoção de DQO podem ser apresentadas da seguinte forma: o sulfato se reduz a  $\text{H}_2\text{S}$  e oxida compostos orgânicos para produzir  $\text{CO}_2$  e alcalinidade no processo anaeróbio (Choi e Rim, 1994).



A equação acima se refere a atividade das BRS. Quando ocorre a redução de sulfato, a matéria orgânica é desviada para a geração de sulfeto.

Desta forma, espera-se que não ocorra toxicidade aos microrganismos do RA estudado, uma vez que o efluente utilizado apresenta concentrações de sulfato variando entre 178 a 352 mg/L, valores inferiores aos considerados nocivos.

### 3.2.4 Separação de Fases na Digestão Anaeróbia

Muitos estudos foram desenvolvidos, notadamente a partir da década de 70, demonstrando que o processo de digestão anaeróbia de duas fases apresenta melhor desempenho que a digestão convencional de uma fase (Ghosh e Pohland, 1974).

Vários pesquisadores admitem a existência da hidrólise e acidificação em separado da metanogênese para efluentes complexos ou com alta carga de sólidos suspensos voláteis (SSV). As principais vantagens da separação de fases são:

- Promove mais eficientemente a produção de ácidos, o que beneficiaria a produção de metano no reator metanogênico (Hanaki e Matsuo, 1986);
- Possui uma performance superior ao processo de uma única fase quando submetido a sobrecargas orgânicas (Dinopolus e Lester, 1989 *apud* Romli *et al.*, 1994);
- Maior estabilidade operacional (Ghosh *et al.*, 1985);
- Conforme o pH, remove, por biosorção, metais pesados do efluente, diminuindo a toxicidade destes para as bactérias metanogênicas;
- Havendo um sedimentador após o reator acidogênico, faz-se a retirada do excesso de lodo diminuindo assim o efeito tóxico de metais e/ou compostos que são biosorvidos pela biomassa acidogênica.

A separação de fases não garante que não haja produção de metano no reator acidogênico. O que ocorre é um condicionamento para que os microrganismos acidogênicos predominem.

A separação de fases pode ser feita de duas maneiras: controle de pH e/ou tempo de residência celular (Massey e Pohland, 1978). O pH ótimo para a acidificação situa-se entre 5,8 e 6,2 (Zoetemeyer, 1982).

A acidificação não deve ser superior a 20-40% e o sistema deve operar em mistura completa. O TDH pode variar de 6 a 24 horas dependendo da complexidade do efluente, temperatura e o grau de acidificação desejado. Um TDH muito pequeno pode provocar um arraste excessivo de biomassa acidogênica.

Beal (1995), concluiu que o rendimento do processo anaeróbio com separação de fases, tratando o efluente de um curtume completo, foi bastante satisfatório. Na fase acidogênica ocorreu a remoção de cromo, redução de sulfato, degradação parcial (hidrólise e acidificação) e remoção de compostos orgânicos complexos como taninos e corantes, pela posterior sedimentação.

Alexiou *et al.* (1994), verificaram significantes vantagens do processo de duas fases em relação ao de uma só fase, na operação, desempenho e eficiência no tratamento de um efluente da indústria de produção de café.

O efluente do tratamento anaeróbio contém grande quantidade de nitrogênio orgânico, amoniacal e sulfetos que junto com a carga orgânica remanescente devem ser removidos. Por este motivo, o sistema anaeróbio deve ser seguido por outro processo aeróbio para otimizar a eficiência global do processo de tratamento.

### **3.2.5. Toxicidade dos Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios**

As principais substâncias tóxicas contidas no efluente de curtume para processos anaeróbios são os agentes tanantes, anilinas,  $\text{SO}_4^{-2}$  (devido a redução para  $\text{S}^{-2}$ ),  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ .

Sódio e Cálcio: O  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  são íons comuns no processo de curtimento. O  $\text{Ca}^{+2}$  aparece como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no caleiro e como sal orgânico auxiliar de diversas etapas do processo. O  $\text{Na}^+$  como  $\text{NaCl}$  é utilizado para conservar as peles e no píquél e como sal orgânico. A toxicidade do  $\text{Na}^+$  é significativa somente em concentrações elevadas, acima de 8000 mg/L torna-se fortemente inibitório (McCarty, 1964). Em concentrações moderadas é considerado estimulante para a atividade anaeróbia.

O cálcio torna-se fortemente tóxico a partir de 8000 mg/L e é moderadamente tóxico em concentrações entre 2500 e 4500 mg/L. O cálcio pode combinar-se com lipídios, diminuindo então sua toxicidade e a ação dos lipídios sobre os grânulos.

Taninos: Os taninos são compostos hidrolisáveis pertencentes a classe dos fenóis di-hidroxisubstituídos do tipo catequínico e compostos pertencentes a classe dos fenóis tri-hidroxisubstituídos do tipo pirogalol. Para a cadeia trófica aclimatar-se e iniciar a degradação dos taninos pirocatequínico, são necessárias quase três semanas “in vitro” (Healy e Young, 1979 *apud* Mata-Alvarez *et. al.*, 1991).

Em um processo com separação de fases tratando efluente de vinícolas com alta concentração de taninos o reator acidogênico degradou 30% dos taninos quando a concentração destes era de 800mg/L e não houve influência dos taninos sobre a atividade acidogênica e das BRS (Healy e Young, 1979 *apud* Mata-Alvarez *et. al.*, 1991).

Segundo Arora e Chattopdhyia (1980) *apud* Khursheed e Siddiqi (1991), um efluente contendo 4500 mg/L de taninos, foi tratado com filtro anaeróbico operando com TRH de 12-24 horas com redução desta concentração entre 70 e 90%.

Cromo: Atualmente, devido às técnicas de recuperação de cromo ou banho autoesgotante, os níveis de cromo no efluente homogeneizado, para um curtume com produção de 1200 – 1500 couros ao dia está abaixo de 10mg/L atingindo níveis não maiores que 40mg/L quando a operação de recurtimento é significativa.

Embora existam muitos estados de oxidação do Cromo na natureza, apenas as formas trivalentes (III) e hexavalentes (VI) são consideradas de importância biológica. Em ambientes aquáticos o Cr (VI) está presente predominantemente na forma solúvel. Essas formas solúveis podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre meios, no entanto o Cr (VI) eventualmente será convertido em Cr (III), por meio de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito. Essa forma trivalente geralmente não migra em sistemas naturais. Ao contrário, ela é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio do Cr (III) – Cr (VI).

O Cr<sup>+6</sup> é reduzido rapidamente a Cr<sup>+3</sup> em sistemas anaeróbios, que são ambientes redutores, diminuindo a toxicidade deste, em relação as bactérias anaeróbias. As concentrações de Cr<sup>+3</sup> são consideradas inibidoras para a biomassa de um reator anaeróbico quando excederem 2,5% dos sólidos totais presentes (Mosey, 1976).

Em pH 7,0 o  $\text{Cr}^{+3}$  existe praticamente na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que precipita no interior do reator.

As possíveis formas em que os metais podem ser encontrados no lodo segundo Gould e Genetelli (1976) são: solúvel (iônica, complexos orgânicos, complexos inorgânicos), coprecipitado em óxidos metálicos, precipitados, adsorvidos (fisicamente ou por quimiossorção), complexos organometálicos (complexos simples, quelação) e resíduos biológicos.

Segundo Hayes e Theis (1978), aproximadamente 40% do cromo está associado com a biomassa, sendo que destes, somente 1% exocelularmente sendo que o restante situa-se no interior das células. A bioissorção compete com a precipitação química na remoção de metais, sendo que o mecanismo de transporte para o interior da célula possui uma função primordial no processo de bioissorção já que no caso do cromo, o transporte para o exterior torna-se muito difícil.

Sulfato e Sulfeto: A toxicidade do  $\text{S}^{-2}$  em processos anaeróbios é dependente da concentração, pH (influenciará a espécie iônica), tipo de reator, composição do substrato e o estado em que o  $\text{S}^{-2}$  se encontra. Os sulfetos insolúveis não são tóxicos. Segundo McCarty (1964) concentrações de  $\text{S}^{-2}$  solúvel entre 50 e 100 mg/L podem ser toleradas sem aclimação e até 200 mg/L com aclimação; acima deste valor o processo é severamente inibido.

### **3.3 SISTEMAS AERÓBIOS DE BIOFILME**

#### **3.3.1 Princípio do Processo de Filmes Microbiológicos**

##### **Ingestão de Substrato e Purificação do Efluente**

O filme microbiano que cresce aderido à superfície do meio sólido alimenta-se de substâncias como matéria orgânica, oxigênio, elementos traço, etc, que são necessários para a atividade biológica, através da fase líquida com a qual este está em contato. Estas substâncias penetram na superfície do filme microbiano, então percorrem o interior do filme por difusão molecular e são ingeridos e então metabolizados pelo filme de microrganismos. Se as substâncias orgânicas no líquido são coloidais ou a matéria orgânica é suspensa, elas não serão capazes de se difundir dentro do filme microbiano diretamente e deverão ser hidrolisadas em moléculas menores na superfície do filme antes de tomar o curso similar ao das substâncias orgânicas de baixo peso molecular.



Os produtos finais do metabolismo são transferidos dentro da fase líquida, movendo-se na direção inversa dos substratos. A reação que ocorre no filme microbiológico aeróbio é indicada através da fórmula a seguir:

Matéria Orgânica + Oxigênio + Nutrientes Traço → Material Celular + Produtos Finais

Quando alguns dos componentes essenciais aos microrganismos não são supridos, as reações biológicas não se estabilizam. Porém, se alguns destes componentes forem consumidos a uma certa espessura do filme microbiológico, então as reações biológicas não ocorrerão nas porções mais profundas. Por este motivo, a substância consumida por primeiro, determinará a espessura efetiva de um filme microbiológico, sendo então chamada de fator limitante. Nutrientes traços, tais como nitrogênio, fósforo e metais traço, geralmente não são fatores limitantes. Já, a matéria orgânica e o oxigênio são fatores limitantes em filmes aeróbios.

Nos filmes microbiológicos, a porção mais profunda a partir de uma certa espessura é anóxica e/ou anaeróbia. O filme consiste em uma camada aeróbia na superfície externa e uma camada anóxica e/ou anaeróbia na superfície oposta interna. A camada anaeróbia não contribui diretamente para o tratamento do esgoto, assim a espessura efetiva coincide com a camada aeróbia. Contudo, até mesmo na camada anóxica, a liquefação e/ou a fermentação ácida de orgânicos, a formação de sulfetos pela redução de sulfatos ou redução de nitritos e/ou nitratos (denitrificação) produzidos na camada aeróbia ocorrerá em muitos casos. O fato é que ambas as ações anaeróbia e aeróbia coexistem em apenas um filme microbiológico, sendo esta uma característica importante do processo de biofilmes, e a denitrificação é uma função de grande importância na camada anaeróbia.

### **Crescimento dos Filmes Microbiológicos**

O processo de crescimento dos filmes microbiológicos na superfície de um leito suporte é dividido em três estágios. O primeiro estágio mostra um crescimento logarítmico, onde o filme é fino e freqüentemente não cobre toda a superfície sólida. Quando a espessura do filme aumenta até a espessura efetiva, o segundo estágio inicia. No segundo estágio, o crescimento permanece constante, devido a espessura da camada efetiva ser constante, desconsiderando-se a espessura total do filme. Neste estágio o biofilme não cresce sob baixas concentrações de substrato, e se o suprimento de substrato é menor que a quantidade necessária para manter o metabolismo, o filme microbiológico irá diminuir.

No terceiro estágio, a espessura do filme chega ao seu máximo, onde o crescimento do filme é balanceado pelo decréscimo da respiração endógena, destruição pela cadeia alimentar ou arraste por força de cisalhamento.

No curso do crescimento do biofilme, os microrganismos demonstram mudanças não somente na sua quantidade, mas também em sua composição. No início do processo de crescimento, a maioria da biomassa é constituída de bactérias, posteriormente protozoários e então mais tarde os metazoários iniciam o seu crescimento, e um ecossistema é constituído.

É verificado freqüentemente que as bactérias nitrificantes ou as bactérias que assimilam o substrato lentamente degradável crescem à taxas menores que as bactérias que utilizam substratos facilmente degradáveis.

### 3.3.2 Características do Processo de Biofilmes

#### Características Biológicas

#### A QUANTIDADE DE BIOMASSA PRESENTE NO REATOR E A DIVERSIDADE DA BIOTA

De uma forma geral, pode-se assumir que a quantidade de biomassa presente por unidade de volume de biofilme é razoavelmente grande. A concentração de biomassa se descrita como massa de sólidos suspensos por volume de reator é de 20-40 Kg/m<sup>3</sup> em CBR, 10-20 Kg/m<sup>3</sup> em filtros biológicos submersos e 5-7 Kg/m<sup>3</sup> em filtros biológicos convencionais. Por outro lado, é sabido que apropriadamente operados, os processos de biofilme produzem quantidades de excesso de lodo muito menores que o processo convencional de lodos ativados, devido às cadeias alimentares serem mais longas nos filmes microbiológicos. A quantidade de sólidos biológicos presentes no reator ( $S$ ) dividido pela média diária de produção de excesso de lodo ( $\Delta S$ ) é igual ao tempo de retenção do lodo (ou idade do lodo;  $\theta_c$ ).

$$\theta_c = S/\Delta S$$

Onde,  $\theta_c$  indica o tempo médio de residência do lodo no sistema de tratamento.

Para microrganismos com pequena taxa de crescimento específico, o valor da idade do lodo  $\theta_c$ , deve ser bastante grande. Como mencionado anteriormente, no processo de biofilmes, a quantidade de biossólidos presente no reator é grande, e o excesso de lodo que sai é pequeno, sendo o valor da idade do lodo ( $\theta_c$ ) extremamente prolongado. Por este motivo é grande a quantidade de espécies de microrganismos nos processos de biofilmes.

## COEXISTÊNCIA DE MICRORGANISMOS AERÓBIOS E ANAERÓBIOS

A camada externa do biofilme é aeróbia e geralmente a camada interna, anaeróbia. A espessura da camada aeróbia é constante sob condições operacionais constantes. A camada anaeróbia contribui na liquefação do filme sólido resultando num decréscimo na produção de excesso de lodo. Além disso, a coexistência das camadas aeróbia e anaeróbia é conveniente na remoção de nitrogênio que é causada pela junção da nitrificação na camada aeróbia e denitrificação na camada anaeróbia.

Geralmente, com uma alta concentração de oxigênio dissolvido no líquido, a camada aeróbia é mais espessa e ocorre uma maior nitrificação, em compensação ocorre um prejuízo à denitrificação devido ao decréscimo da espessura da camada anaeróbia. Ao contrário, se a concentração de oxigênio dissolvido no líquido é baixa, isto conduz à denitrificação, mas a nitrificação retardará. Existe uma concentração ótima de oxigênio dissolvido que provê uma máxima remoção de nitrogênio. Esta é a razão pela qual um apropriado grau de aeração é necessário para que seja obtida uma máxima remoção de nitrogênio.

### **Características da Remoção de Substrato**

As características de remoção de substratos num processo de biofilme diferem de processos de crescimento suspenso principalmente nos seguintes aspectos:

As reações microbiológicas são reguladas por dois fatores, a difusão e a ingestão de substrato no biofilme. O processo de difusão será o fator limitante se a espessura do biofilme for maior que um certo valor. A difusão é um fenômeno físico-químico, sendo menos afetada pela temperatura que as ações biológicas como a ingestão ou metabolismo. No processo de biofilmes, então, a taxa de remoção de substrato é menos dependente da temperatura que em processos de crescimento suspenso, e conseqüentemente um tratamento mais estável é obtido.

Porém, existe o problema relativo ao comportamento das partículas coloidais e suspensas, sendo que também este problema refere-se ao transporte de substratos por difusão. Em um processo de tratamento utilizando a biomassa suspensa, o substrato suspenso ou coloidal é misturado homogeneamente com os sólidos biológicos, ingeridos e metabolizados imediatamente. No processo de biofilmes, os sólidos suspensos são incapazes de mover-se no biofilme e os sólidos coloidais movem-se a taxas insignificantes. Devido ao coeficiente de difusão molecular da substância ser proporcional a raiz quadrada do seu peso molecular, o coeficiente de difusão molecular de um composto macromolecular será bem menor que o de um composto com baixo peso molecular. Substratos coloidais ou suspensos devem ser atacados somente pelos microrganismos da superfície do filme antes que sigam o mesmo caminho dos substratos de baixo peso molecular. Quando os substratos coloidais ou suspensos

são removidos pelo processo de biofilmes, então, a etapa de hidrólise destes substratos poderá ser o fator limitante.

## **Características Operacionais**

### *FACILIDADE DE MANUTENÇÃO*

Quando comparado com o processo de lodos ativados, a mais importante vantagem do processo de biofilmes é a facilidade de manutenção. Enquanto o decantador final no processo de lodos ativados é essencial para manter funcionando o tanque de aeração, no processo de biofilmes o decantador final é instalado apenas para a remoção de sólidos sedimentáveis do efluente do reator.

A fácil manutenção, por outro lado, leva a uma pequena capacidade de ajuste das condições de tratamento unitário através de modificações na operação. Por exemplo, em uma estação de lodos ativados, um tanque de aeração de pequeno volume utilizado para uma certa carga de tratamento, será capaz de cobrir uma maior carga aumentando-se a concentração de SSV, regulando-se a quantidade de excesso de lodo retirada. Nos processos de biofilme é impossível controlar com precisão a quantidade de biomassa retida no sistema, muito menos as espécies de microrganismos. Pode-se dizer que as condições controláveis de operação no processo de biofilmes são somente a taxa de alimentação e a intensidade de aeração.

### *RÁPIDA ESTABILIZAÇÃO*

No processo de lodos ativados que é um típico processo de tratamento biológico, o período necessário para que a unidade demonstre sua máxima performance é mais ou menos um mês, usualmente dois meses. O processo de biofilmes como CBR e filtros submersos necessitam de uma a duas semanas para alcançar seu melhor desempenho.

### *CAPACIDADE DE REMOVER SUBSTRATOS LENTAMENTE DEGRADÁVEIS*

A superioridade do processo de biofilmes na remoção de substratos lentamente degradáveis pode ser explicada pelos seguintes fatores. Alguns compostos são biologicamente degradáveis, mas as taxas de decomposição destes são muito lentas e a taxa de crescimento específico dos microrganismos que utilizam estes compostos como principal substrato, conseqüentemente, são extremamente pequenas. Foi explicado anteriormente por que os microrganismos que tem uma pequena taxa de crescimento específico são capazes de crescer em biofilmes. Assim, um fator é que o processo de biofilmes é apropriado para o cultivo de microrganismos de lento crescimento. Outro fator é a relação entre a espessura da camada

efetiva e a espessura total do biofilme. A lenta taxa de ingestão de substrato é relacionada com o transporte por difusão, quanto maior a profundidade alcançada em um filme microbiano, maior será a camada efetiva. Em outras palavras, mesmo se a taxa de ingestão de substrato for pequena, mais sólidos biológicos irão contribuir para a remoção do substrato, compensando a natureza do substrato como resultado. Ao contrário, se o substrato for facilmente biodegradável, pequenas quantidades de sólidos biológicos irão trabalhar, assim a diferença de biodegradabilidade não afetará diretamente a taxa geral de ingestão de um biofilme. Conseqüentemente os processos de biofilmes são teoricamente apropriados para serem aplicados em efluentes contendo substratos lentamente degradáveis.

#### TOLERÂNCIA A VARIAÇÃO DE CARGA E TEMPERATURA

Tanto a taxa de difusão quanto as reações biológicas decrescem com o decréscimo da temperatura da água. Porém, as reações biológicas são mais intensamente afetadas. A energia de ativação é usada para indicar quantitativamente a dependência da taxa de reação em relação à temperatura, e quanto maior for este valor, maior será a dependência. Então, até mesmo se a temperatura da água for reduzida, a taxa de ingestão de substrato pelo biofilme não será tão intensamente afetada como a taxa intrínseca de reação biológica devido ao mesmo mecanismo dos substratos lentamente degradáveis, porque a diminuição da taxa de difusão molecular pela queda da temperatura é menor que as reações biológicas. Ao contrário, quando a temperatura da água aumentar, a mudança inversa acontecerá, e a taxa de ingestão de substrato pelo biofilme não aumentará tanto quanto a taxa de reação biológica intrínseca. Isto é, uma eficiência de tratamento estável pode ser esperada com a variação de temperatura.

Por outro lado, uma influência moderada sobre a eficiência de tratamento pode ser esperada também para a flutuação de carga. Se surge um aumento na carga afluente, a concentração de substrato sobre a superfície do biofilme aumenta correspondentemente, assim a espessura do biofilme para uma certa carga de substrato e a espessura da camada efetiva será também aumentada, resultando em uma supressão do aumento da concentração de substrato e vice-versa.

#### DIFÍCIL CONTROLE DA QUANTIDADE DE BIOMASSA

É normalmente impossível controlar a quantidade correta de biofilme. Além disso, o aumento da espessura do biofilme acima de um certo valor – profundidade da camada efetiva – não traz uma contribuição na performance da unidade de tratamento, e também diminui a área efetiva do biofilme e/ou o tempo efetivo de retenção hidráulica na unidade.

A falta de controle sobre a biomassa resulta na falta de controle do tempo de retenção celular, e assim as espécies de microrganismos no biofilme também não poderão ser controladas. No processo de lodos ativados, se for desejada remoção das bactérias nitrificantes para reprimir a nitrificação, o tempo de retenção celular deverá ser reduzido. Se for desejada uma aceleração na nitrificação ou crescimento de protozoários e metazoários, prolonga-se o TRC diminuindo-se a quantidade de excesso de lodo descartado. A diversidade de espécies de microrganismos em um biofilme geralmente é grande, e este fato leva ao alongamento da cadeia alimentar, assim a produção de excesso de lodo é reduzida.

Assim, o processo de biofilmes tem poucos fatores controláveis, que por um lado facilitam a operação, mas por outro, torna-se difícil alterar as condições do processo de acordo com a necessidade.

#### DIFUSÃO LIMITANDO A NATUREZA DA TAXA DE PURIFICAÇÃO

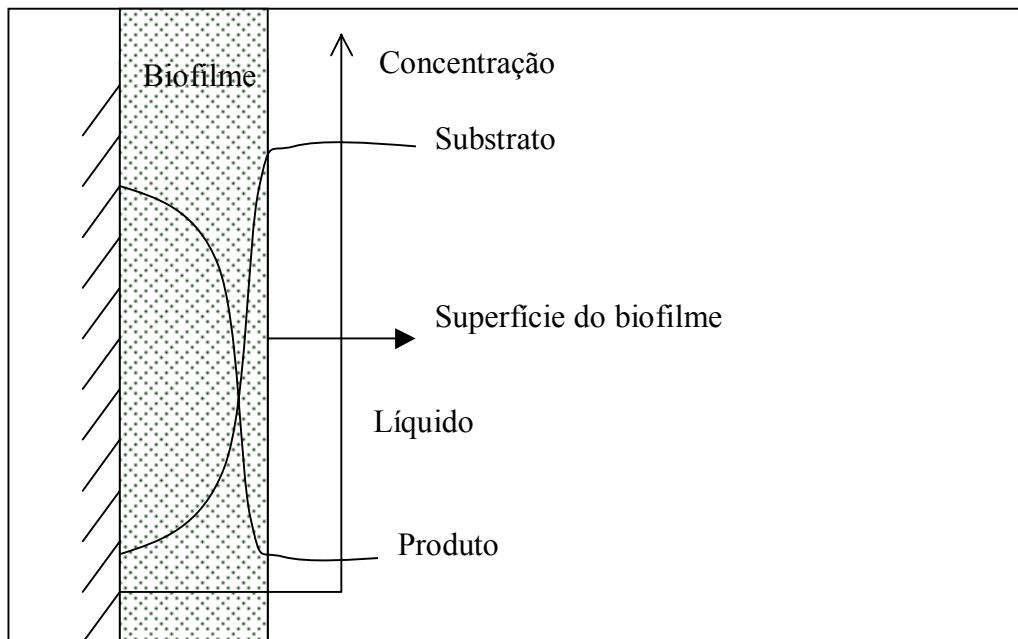
No processo de biofilmes, as etapas da purificação são controladas pela transferência de substâncias essenciais como substratos e oxigênio no biofilme, e a reação biológica pelos microrganismos do filme. Na maioria dos casos, a transferência de substâncias essenciais por difusão vem a ser a etapa limitante, sendo que a concentração de cada substância é o fator que controla a taxa de purificação.

### **3.3.3 Cinética de Reação no Processo de Biofilmes**

#### **Processo de Remoção de Substratos em Biofilmes**

Um sistema de reação contendo um filme microbiano pode ser considerado como um tipo de reação catalítica não homogênea e ser lidado com similaridade a reações de imobilização de enzimas. Em tais reações, há pelo menos duas fases – fase líquida (efluente) e fase sólida (biofilme) – participando na reação, e também em sistemas aeróbios a fase gasosa (ar).

Na figura 3.2. o esquema mostra a transferência de massa na superfície do biofilme. Da solução (massa líquida) fluindo sobre o biofilme com uma velocidade uniforme, os substratos de baixo peso molecular são transferidos sobre a superfície do filme microbiano, então se movem dentro do biofilme por difusão e são ingeridos e metabolizados pelos microrganismos do biofilme ao mesmo tempo. Os produtos finais desta reação biológica tomam a direção oposta e voltam à massa líquida. Os produtos finais algumas vezes sofrem outras reações biológicas.



**Figura 3.2.** Transporte de substrato e produtos através do biofilme.

Quando o consumo de substrato procede da maneira mencionada anteriormente, a taxa de reação observada, taxa de reação global, geralmente difere da taxa de reação intrínseca, e a reação é formada pelas seguintes etapas.

- (1) Transferência do substrato do líquido para o biofilme
- (2) Transporte por difusão do substrato dentro do biofilme
- (3) Consumo do substrato por reações biológicas dentro do biofilme
- (4) Transporte dos produtos finais para fora do biofilme.

### 3.4. CONTACTORES BIOLÓGICOS ROTATÓRIOS

Os Contactores Biológicos Rotatórios são um sistema de tratamento de resíduos líquidos, tanto de natureza doméstica como industrial, no qual a massa de microrganismos que decompõem a matéria orgânica se desenvolve em um filme fixo aderido a um meio suporte (discos ou anéis plásticos).

Cada estágio do processo consiste em uma série de discos espaçados, usualmente feitos em poliestireno ou polietileno, que tem um diâmetro máximo de 3 a 4 metros. Estes discos estão dispostos paralelamente uns aos outros e fixos a um eixo horizontal que passa através dos seus centros. O eixo pode ter até 8 metros de comprimento e acomoda um grande número de discos.

Estas unidades são montadas em tanques em série, por onde o líquido passa. A superfície dos discos fica aproximadamente 40% submersa. O eixo gira continuamente com

velocidade entre 1 e 2 rpm. O filme biológico se desenvolve gradualmente, com espessuras de 1 a 3 mm, aderido na superfície dos discos.

A rotação dos discos alterna o contato da biomassa com a matéria orgânica presente no líquido e com a atmosfera onde ocorre a adsorção do oxigênio. A rotação dos discos afeta na transferência de oxigênio para o líquido e mantém a biomassa em condições aeróbias. A rotação é também um mecanismo para a remoção do excesso de sólidos nos discos através das forças de cisalhamento que são criadas e mantém um descarte de sólidos que podem ser levados a uma unidade de clarificação.

Os CBR podem ser utilizados como tratamento secundário e terciário (nitrificação e denitrificação).

O sistema de CBR já foi amplamente estudado tanto no tratamento de efluentes domésticos quanto no tratamento de alguns efluentes industriais. Galil e Rebhun (1990), por exemplo, fizeram um estudo do sistema de CBR tratando o efluente de uma refinaria de óleo. Wilson (1993) e Hamoda e Wilson (1990) fizeram uma análise cinética dos CBR tratando o efluente de uma indústria de conservas de pepinos. Del Borghi et al. (1985) pesquisou o ajuste de modelos para o tratamento de efluente de curtume e efluente de indústria de papel, a partir de modelo desenvolvido para o tratamento de esgoto doméstico. Poon e Chao (1979), utilizaram o sistema de CBR para tratamento de efluente doméstico altamente salino.

### **Cinética de Remoção de Substrato em CBR**

A matéria em suspensão que entra no processo é biofloculada e sai do tanque de contato com a água residual tratada, passando por um decantador secundário para a sua separação.

Como não há recirculação neste processo e os sólidos em suspensão permanecem por um curto período de tempo no tanque de contato com a água residual a ser tratada, a demanda de oxigênio devido a estes sólidos é de pouca importância.

O principal mecanismo de eliminação de substrato no processo de CBR é a difusão da matéria orgânica solúvel na biomassa, onde é metabolizada. A velocidade de eliminação de substrato é controlada pela velocidade que o substrato se difunde na película da biomassa. A presença ou ausência de matéria em suspensão na água residual não afeta o processo de difusão e a velocidade com que se degrada o substrato (Cudinach, 1988).

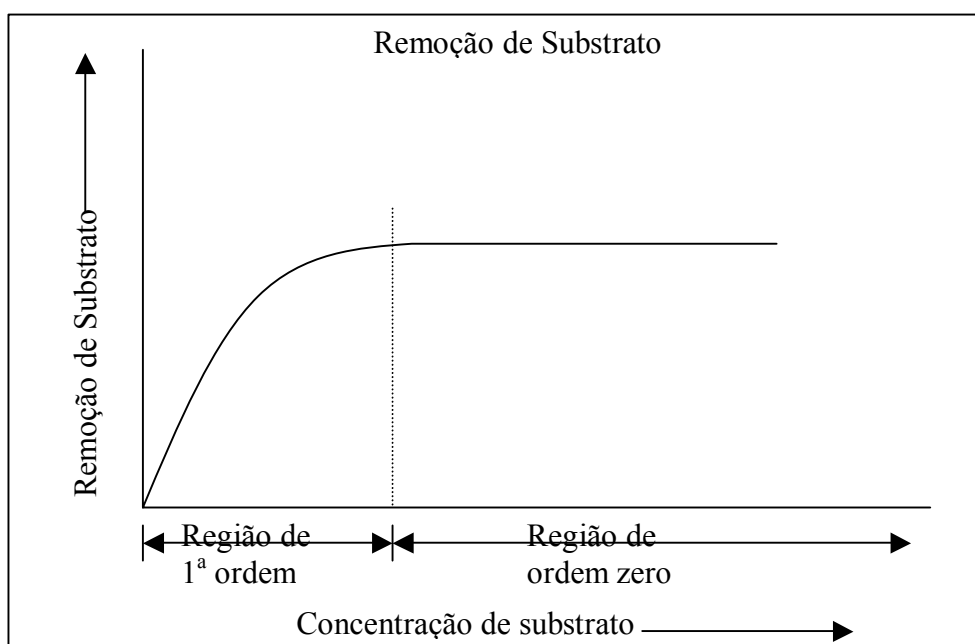
Como é difícil controlar e quantificar a quantidade de biomassa ativa no meio suporte não é interessante utilizar modelos que relacionem a eficiência do processo com a idade celular ou a carga orgânica aplicada por unidade de biomassa. Por outro lado, se tem adotado



um critério que relaciona a quantidade de substrato solúvel eliminada por unidade de superfície de biodisco em cada estágio (Cudinach, 1988).

Para baixas concentrações de substrato, a velocidade de remoção é diretamente proporcional a sua concentração. A velocidade de difusão do substrato é controlada pela velocidade de difusão do substrato solúvel no biofilme. O oxigênio absorvido pelo biofilme se difunde a uma velocidade suficiente para cobrir a demanda necessária para metabolizar o substrato solúvel. Nesta região a eliminação de substrato se caracteriza como uma reação de primeira ordem. Em consequência a carga hidráulica (TDH) é o principal parâmetro de projeto.

Para concentrações superiores, a velocidade que o oxigênio é absorvido no biofilme não é suficiente para metabolizar a grande quantidade de substrato, assim o processo apresenta um comportamento de reação de ordem zero. Nesta região, o tempo de detenção não é um parâmetro crítico, sendo a carga orgânica o principal parâmetro de projeto.



**Figura 3.3.** Remoção de Substrato.

Borzacone *et al.* (1998) realizaram estudos para determinar o modelo de fluxo em um sistema de quatro módulos iguais de CBR, tratando lixiviado de aterro sanitário. Assim, foi possível afirmar que cada módulo se comporta como um tanque contínuo agitado e que todo o sistema se comporta como quatro tanques contínuos agitados em série.

## **Vantagens do Processo**

Algumas das vantagens do sistema de CBR sobre o processo convencional de Lodos Ativados (LA) são citadas a seguir (Ramalho 1983).

- Baixa necessidade de energia e fácil manutenção;
- Ocorrência do processo de seletividade, onde é possível o desenvolvimento de culturas biológicas diferentes em cada estágio. Um grau maior de nitrificação pode ser alcançado pelo desenvolvimento de culturas bacterianas seletivas nos últimos estágios.
- A biomassa tem geralmente boa sedimentação, sendo minimizado o custo da clarificação secundária.
- Não há necessidade de reciclo da biomassa.

Segundo Galil e Rebhun (1990), os CBR são considerados como um tratamento de alta performance para efluentes industriais, tendo boa resistência a condições de altas cargas orgânicas.

Os mesmos autores apresentam uma análise comparativa dos processos de CBR e LA para o tratamento do efluente de uma refinaria de óleo concluindo que:

- Os CBR produziram um efluente final de melhor qualidade, contendo menores concentrações de Sólidos Suspensos (SS).
- Os CBR tiveram uma maior resistência a distúrbios causados pelo aumento na concentração de compostos fenólicos no afluente.
- O tempo necessário para a recuperação da biomassa após uma interrupção no processo foi menor nos CBR que nos LA.
- O lodo, no processo por CBR teve melhores características de sedimentação e espessamento.

Lew e Andowski (1996), citam as seguintes vantagens gerais do sistema de CBR em relação aos outros processos:

- O sistema de CBR é um processo que proporciona uma excelente forma de tratamento para ambos tipos de efluentes municipal e industrial;
- Os CBR ocupam menor espaço físico. Para uma mesma vazão de tratamento, os CBR ocupam 40 – 80% de espaço a menos quando comparados a Lodos Ativados;
- Menor custo de operação;

Desvantagens do processo:

Como desvantagens, o sistema de CBR apresenta um alto custo inicial de investimento devido ao preço do meio suporte, que deverá ser um material leve e com grande superfície específica (anéis plásticos - R\$500,00 a 800,00 /m<sup>3</sup>).

Outra desvantagem dos CBR é a dificuldade de alteração das condições do processo de acordo com as necessidades. O difícil controle da biomassa e do tempo de retenção celular dificultam o controle das espécies de microrganismos no biofilme.

Klimiuk, Hull e Janczukowicz (1991), determinaram um parâmetro de comparação entre os processos de LA e CBR. Este parâmetro é definido como a quantidade de massa de biofilme que pode remover a mesma quantidade de substrato que uma unidade de biomassa de LA, ou seja, é Massa Equivalente de Biofilme (MEB), a qual pode ser descrita pela equação a seguir:

$$MEB \text{ (g / m}^2\text{)} = \frac{R_{BX}}{R_{ASX}} \cdot X_B$$

$R_{XB}$  – carga orgânica removida no processo de CBR por massa de biofilme (SV), g DQO/d . g (SV).

$R_{ASX}$  – carga orgânica removida no processo de LA por biomassa de lodo (SSV), g DQO/d . g (SSV).

$X_B$  – massa total de biofilme, g/m<sup>2</sup>.

Nesta determinação distinguem-se 3 casos:

1. Quando o biofilme é muito fino e ativo, os CBR serão mais efetivos que o sistema de LA.
2. Quando a quantidade total de massa de biofilme é igual ao valor de MEB, teoricamente ambos sistemas tem a mesma efetividade.
3. Quando a quantidade total de massa de biofilme é maior que o valor de MEB, a alta atividade da camada externa é um critério insuficiente devido a alta produção de biofilme inativo nos CBR. Para estas condições o processo de LA é o melhor método.

Sendic, (1986) estudou em escala piloto, o tratamento dos efluentes da fabricação de chapas de fibra de madeira (DQO 3300 mg/L ) por CBR. Neste estudo verificou-se uma alta eficiência na remoção de DBO e DQO (95% e 83% respectivamente) e baixo volume de lodos gerados (4,3 vezes menor que o sistema de LA) com boas características de sedimentação.

### 3.4.1. Modelos Ajustados ao Tratamento por CBR

O principal objetivo dos modelos matemáticos é correlacionar analiticamente a maioria dos fenômenos bioquímicos, químicos e físicos que ocorrem em um sistema, de modo que sua performance possa ser descrita exatamente, em condições além do alcance usual dos experimentos.

Os modelos empíricos, por outro lado, não necessitam do entendimento destes fenômenos e são somente capazes de prever a performance de um sistema dentro do alcance experimental que ele foi desenvolvido.

Os sistemas de filme fixo, tais como o processo de CBR, tem sido projetados tradicionalmente usando relações empíricas entre a eficiência na remoção de poluentes e a variação de carga hidráulica ou orgânica. Uma adequada aproximação para analisar sistemas biológicos comumente envolve a cinética de remoção biológica combinada com as propriedades do regime hidráulico para produzir equações que descrevem a performance do sistema. No caso de processos de filme fixo, a resistência à transferência de massa associada com a fase líquida (transferência de massa externa) e o biofilme (transferência de massa interna) podem resultar em significantes gradientes de concentração da massa líquida aos locais de reação no biofilme, que podem controlar o desempenho do sistema (Hamoda e Wilson, 1990).

Alguns autores (Hartman, 1967; Kehrberger e Bush, 1971) verificaram a importância do filme líquido influenciando as taxas de remoção nos sistemas de filme fixo. Outros pesquisadores (Konnegay e Andrews, 1968) enfatizaram a importância do biofilme controlando as taxas de remoção de substrato. Já Williamson e McCarty (1976) demonstraram a importância de ambos os filmes na descrição de um modelo cinético de remoção em filmes fixos.

Shieh (1982), concluiu em sua pesquisa sobre a transferência de massa em CBR que o transporte de substratos na massa líquida em um CBR é principalmente induzido por convecção e uma concentração de substrato constante existe na massa líquida. Também foi observado que a taxa de reação em CBR de ordem zero passa a ser de 1ª ordem se a transferência de massa externa é o fator limitante. A ordem de reação observada muda de 1ª ordem para meia ordem quando a transferência de massa interna vem a ser predominante.

Borzacconi *et al.* (1998) realizaram experiências para caracterizar o comportamento dinâmico e cinético de um sistema de CBR. O sistema era composto de quatro módulos iguais para o tratamento aeróbio de lixiviado de um aterro sanitário. Para se determinar o modelo de fluxo se utilizou o lítio como traçador sendo que as curvas de resposta do sistema se ajustaram a um modelo de quatro tanques agitados em série, comportando-se cada módulo como um

reator contínuo agitado. Com esta informação se determinou a ordem de reação e a constante cinética para cada módulo, os dados experimentais se ajustaram a uma cinética de ordem zero, que é coerente com a equação de Monod com concentrações altas de substrato.

Diversos modelos têm sido desenvolvidos na literatura, alguns simplificados, com base na análise de regressão múltipla de dados experimentais.

Um modelo largamente empregado é derivado diretamente do modelo de Michaelis Menten ou de Monod e é baseado na seguinte suposição:  $-r$ , que é a taxa de consumo de substrato por unidade de superfície molhada de biofilme é uma função da concentração de substrato na massa líquida bem como das características físicas e operacionais do reator, que controlam o fenômeno de transferência de massa (tais como a área do disco, velocidade rotacional, etc.). Porém, se o estudo em estação piloto é feito usando um reator com as mesmas características usadas para as estações em escala real, então  $-r$  pode ser considerado como sendo uma função somente da concentração de substrato efluente.

Além disso, visto que a quantidade de biomassa fixa, em muito excede a em suspensão e já que o tempo que o líquido fica no tanque é pequeno, o consumo de substrato pela biomassa suspensa pode ser ignorado. Considerando-se o tanque como completamente misturado, pode-se escrever o balanço de massa simplificado:

$$Q \cdot S_0 - Q \cdot S + r \cdot A = 0$$

Onde:  $Q$  é a vazão (L/dia)

$S_0$  é a concentração afluenta de substrato (mg/L)

$S$  é a concentração efluente de substrato (mg/L)

$A$  é a área superficial molhada total (m<sup>2</sup>)

$-r$  é a taxa de reação determinada experimentalmente (mg/m<sup>2</sup>.dia)

Clarck *et al.* (1978), também propôs uma correlação entre  $-r$  e  $S$  usando a equação de Michaelis Menten ou Monod.

$$-r = \frac{k \cdot S}{K_M + S}$$

$k$  – taxa máxima de reação

$K_M$  – constante de Michaelis - Menten

Sob estas circunstâncias a equação geral fica:

$$\frac{Q}{A} (S_o - S) = \frac{k \cdot S}{K_M + S}$$

Os modelos simplificados não consideram efeitos como o da temperatura, número de estágios e o alcance da aplicação.

Del Borghi *et al.* (1985), propôs a formulação de um modelo correlacionando a carga hidráulica e a concentração de DBO afluente, na aplicação em uma estação piloto, avaliando a influência da temperatura, número de estágios e a extensão de aplicabilidade. A melhor equação ajustada aos dados experimentais foi:

$$\frac{Q (S_o - S)}{A \cdot S_o} = \frac{k \cdot S / S_o}{K_M + S / S_o}$$

Os valores das constantes  $k$  e  $K_M$  são calculados linearizando a equação e plotando-se  $-1/r$  vs  $S_o/S$ .

$$-\frac{1}{r} = \frac{K_M \cdot S_o}{k \cdot S} + \frac{1}{k}$$

O modelo formulado por Del Borghi *et al.* (1985), só vale em condições operacionais iguais ao da estação piloto.

- Um estágio de tratamento;
- Temperatura do líquido entre 18 e 22°C;
- Vazão mantida constante.

A velocidade de rotação dos discos e a profundidade que estes estão tem uma influência desprezível no fenômeno da purificação; contanto que uma alta concentração de OD seja obtida com baixa velocidade rotacional e a imersão seja mantida em um valor máximo.

Para estender a aplicabilidade do modelo foram introduzidos fatores de correção da temperatura, número de estágios e regularidade na taxa de vazão.

### ***Influência da Temperatura***

A temperatura é um dos fatores mais importantes que afeta a taxa de processo biológico. Sabe-se que a taxa de atividade dos microorganismos dobra a cada 10°C acrescentados à temperatura acima de 35°C, (Del Borghi *et al.*, 1985).

### ***Alcance da Aplicação***

No caso de esgotos domésticos alimentados continuamente sem cargas hidráulicas e orgânicas de choque, a seguinte correção deve ser feita com relação ao número de habitantes servidos, (Del Borghi *et al.*, 1985).

$$\alpha = 2,8 \times 10^{-5} \cdot n + 0,69$$

n – é o número de habitantes servidos. Esta correção é necessária para populações inferiores a 10000 habitantes. Para estações maiores não é necessária a correção ( $\alpha=1$ ).

### ***Número de Estágios***

Para vários estágios, há uma maior eficiência do sistema trabalhando nas mesmas condições operacionais e mesma área superficial que em um único estágio. Isto ocorre devido o crescimento de diferentes tipos de microorganismos, cada um capaz de remover uma concentração restrita de substrato. O fator de correção foi obtido a partir de diversos experimentos e dados da literatura, (Del Borghi *et al.*, 1985).

$$\beta = 0,056 N + 0,9$$

O modelo proposto fica então:

$$-r = \alpha \cdot \beta \cdot K^{(T-20)} \frac{0,23 \frac{S}{S_0}}{0,14 + \frac{S}{S_0}}$$

Para tratamento de efluentes industriais Del Borghi *et al.* (1985), propôs um modelo baseado em dados de experimentos de laboratório tratando efluentes de curtumes (após a homogeneização e remoção de cromo) e fábrica de papel. A correlação analítica dos dados experimentais foi:

$$r' = (1 - \exp[-\alpha' (S/S_0)^{n'}]) = \frac{k' \cdot S/S_0}{K'_M + S/S_0}$$

Para altos valores de S/S<sub>0</sub> a equação fica igual a descrita para efluentes domésticos:

$$r' = \frac{k' \cdot S / S_o}{K_M + S / S_o}$$

No contrário, para baixos valores de  $S/S_o$  ( $<0,13$ ), a equação pode ser simplificada como :

$$r' = (1 - \exp[-\alpha'(S/S_o)^n]) \frac{k' \cdot S}{K_M \cdot S_o}$$

Segundo Del Borghi *et al.* (1985), os modelos obtidos para efluentes urbanos não podem ser aplicados em efluentes industriais altamente concentrados onde substratos pouco biodegradáveis estão presentes junto com substratos facilmente biodegradáveis.

Hamoda e Wilson (1990), ajustaram o modelo desenvolvido por Stover- Kincannon usando uma análise cinética do processo de CBR para um tipo de efluente altamente concentrado que descreve o desempenho e formula relações de projeto e tratamento para um tipo particular de efluente industrial (indústria de conservas de pepinos).

$$\frac{A}{Q(S_i - S_e)} = \frac{K_B}{U_{máx}} \cdot \frac{A}{Q \cdot S_i} + \frac{1}{U_{máx}}$$

Onde plotando-se os valores verificados experimentalmente de  $A/Q(S_i - S_e)$  vs  $A/Q \cdot S_i$ ; obtemos  $K_B$  ( $g/m^2/d$ ) e  $U_{máx}$  ( $g/m^2/d$ ).

$Q$  – vazão

$A$  – área superficial

$S_i$  – concentração de substrato afluente

$S_e$  – concentração de substrato efluente

$K_B$  – constante de proporcionalidade

$U_{máx}$  – máxima taxa de remoção de substrato

Wilson (1993), investigou também o tratamento do efluente industrial de conservas de pepinos por CBR. A taxa de remoção de substrato foi comparada com o modelo de Stover-Kincannon, sendo que a relação achada foi satisfatória para predizer a taxa de remoção quando aplicada altas cargas.

Chen *et al.* (1989), desenvolveram um modelo matemático para a simultânea remoção de substâncias orgânicas e nitrogênio em um reator de biofilme, levando em conta as relações entre oxidação, nitrificação, desnitrificação e transporte de massa. O modelo consiste em um grupo de equações simultâneas de balanço de massa para substâncias orgânicas, nitrogênio amoniacal, nitrogênio oxidado, oxigênio e alcalinidade dentro do biofilme e outro grupo de equações para o transporte destas substâncias dentro de uma camada de difusão no biofilme. Foi concluído que as simultâneas reações de oxidação, nitrificação e desnitrificação no



biofilme dependem uma das outras, e conseqüentemente são influenciadas pela qualidade do líquido. O modelo proposto explicou satisfatoriamente este fenômeno.

### 3.5. NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO

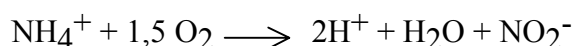
O nitrogênio em um efluente não tratado está principalmente na forma de amônia ou nitrogênio orgânico, ambos nas formas solúvel e particulado. O nitrogênio orgânico solúvel está principalmente na forma de uréia e aminoácidos. Um efluente bruto usualmente contém pouco ou nenhum nitrito e nitrato. Durante o tratamento biológico, o nitrogênio orgânico particulado, na sua maioria, é transformado em amônia e outras formas inorgânicas. Uma parte desta amônia é assimilada no material celular da biomassa. A maioria do nitrogênio em um efluente após tratamento secundário convencional está na forma de amônia. Menos de 30% do nitrogênio total é removido em tratamento secundário convencional. (Metcalf & Eddy, 1991).

#### 3.5.1. Processo de Nitrificação

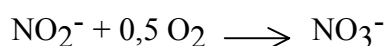
A nitrificação é um processo autotrófico (a energia para o crescimento das bactérias é derivada da oxidação de compostos de nitrogênio, principalmente amônia). Em contraste com as bactérias heterotróficas, as nitrificantes usam o dióxido de carbono (carbono inorgânico) no lugar do carbono orgânico para síntese de novas células. O crescimento celular das bactérias nitrificantes por unidade de substrato metabolizado é muitas vezes menor que o crescimento celular das bactérias heterotróficas. (Metcalf & Eddy, 1991).

A nitrificação é um processo em duas etapas envolvendo principalmente dois gêneros de microrganismos, *Nitrosomonas sp* e *Nitrobacter sp*, sendo que outros tipos de bactérias tanto autotróficas como heterotróficas também são capazes de promover a oxidação do nitrogênio amoniacal.

A seguir, é apresentada a equação estequiométrica para oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito pela *nitrosomonas*:



A reação de oxidação do nitrito a nitrato pelo grupo *nitrobacter* pode ser expressa como:



*Nitrosomonas* e *Nitrobacter* usam a energia derivada dessas reações para o crescimento e manutenção celular.

Pesquisadores sugerem que a cada grama de nitrogênio oxidado, 0,17 g de células são formadas, correspondendo a 0,15 g de células de *Nitrosomonas* por grama de nitrogênio amoniacal, e 0,02 g de células decorrentes da oxidação do nitrito pelo grupo *Nitrobacter*.

A reação total para a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato pode ser expressa como:



Pela estequiometria das reações, verifica-se que: a massa necessária de oxigênio para completar estas reações é de 4,57 g O<sub>2</sub>/g de nitrogênio oxidado, sendo 3,43 g de O<sub>2</sub> proveniente da oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,14 g da oxidação do nitrito e, o consumo de alcalinidade é de 7,14 gramas como CaCO<sub>3</sub> por grama de nitrogênio oxidado.

### ***FATORES AMBIENTAIS QUE INFLUENCIAM A NITRIFICAÇÃO***

#### **Temperatura**

O processo de nitrificação ocorre na faixa de, aproximadamente, 4 a 45 °C, sendo que as *nitrosomonas* tem como temperatura ótima 35 °C, e as *nitrobacter* a faixa ótima é de 35 a 42 °C.

Valores conservativos foram estimados para a taxa máxima de crescimento das *nitrosomonas* na faixa de 10 a 30 °C.

#### **Oxigênio Dissolvido**

A concentração de oxigênio dissolvido tem um efeito significativo na velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes e nitrificação nos sistemas de tratamento biológico de efluentes. A faixa de concentração de oxigênio dissolvido necessária para a nitrificação em sistemas de biomassa em suspensão é de 0,5-2,5 mg/l. Nos reatores de biomassa fixa, onde a transferência de massa e a resistência de difusão são características inerentes do reator de nitrificação, o nível de oxigênio dissolvido deve ser relativamente maior. Estudos recentes sugerem que a concentração de oxigênio dissolvido no líquido deve ser mantida em 70 % da concentração de saturação.

## **pH e Alcalinidade**

Uma substancial quantidade de alcalinidade é consumida durante o processo de nitrificação (7,14 g CaCO<sub>3</sub>/g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidado). Ficou demonstrado que, em um reator biológico, o pH é ditado pela alcalinidade e concentração de CO<sub>2</sub> presente no sistema operando na faixa de pH de 5 a 8.

## **Inibidores**

As bactérias nitrificantes são sensíveis a um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. Alguns dos compostos orgânicos inibidores da nitrificação são: acetona, sulfeto de carbono, clorofórmio, etanol, fenol, etilenodiamina, hexaetilenodiamina, anilina e monoetilenoamina (MEA).

Os compostos inorgânicos identificados como potencialmente inibidores da atividade das bactérias nitrificantes são: cádmio, cianeto livre, cianeto de sódio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, níquel, tiocianato e zinco.

As bactérias nitrificantes são também sensíveis a algumas formas de nitrogênio. Nitrogênio amoniacal na forma não-ionizada ou amônia livre (NH<sub>3</sub>) e ácido nitroso não-ionizado (HNO<sub>2</sub>), são conhecidos como inibidores em certas concentrações. Amônia livre começa a inibir *nitrosomonas* em concentrações de 10-150 mg/l, e a *nitrobacter* na faixa de concentração de 0,1-1,0 mg/l. O ácido nitroso inibe as *nitrosomonas* e *nitrobacter* em concentrações de 0,22 - 2,8 mg/l.

## **Relação Carbono Orgânico e Nitrogênio**

Em qualquer tipo de reator, melhores taxas de nitrificação são obtidas quando há uma limitação da concentração de matéria carbonácea e sólidos em suspensão na entrada. Diferentes estudos convergem para uma concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos inferior a 15 mg/L, para que a máxima taxa de nitrificação seja obtida. É citado, também, como regra a ser seguida, que a relação entre DBO e nitrogênio amoniacal deve ser mantida inferior a um.

### **3.5.2. Nitrificação e Denitrificação em CBR**

O sistema de biofilmes tem sido usado para a remoção de nitrogênio, pois permite um tempo de retenção da biomassa suficientemente longo para realizar seguramente a nitrificação. (Watanabe *et al.* 1992). Isto se torna necessário pois as bactérias nitrificantes tem uma baixa taxa de crescimento e reprodução quando comparadas a outros grupos.

Também se sabe que as bactérias nitrificantes e denitrificantes coexistem em toda a espessura do biofilme desenvolvido em um reator tratando efluentes com carga orgânica e nitrogênio amoniacal (Masuda *et al.* 1991).

Masuda *et al.* (1991) relatou que a densidade do biofilme e o número de bactérias heterotróficas nitrificantes e denitrificantes, por unidade de volume de biofilme, aumentam com a espessura do biofilme, mas a taxa de reação intrínseca por unidade de biomassa não tem uma mudança significativa com a espessura. Por este motivo as bactérias coexistem em todo o biofilme. A atividade destas bactérias depende dos níveis de OD dentro do biofilme. Em um CBR aeróbio, ambas bactérias nitrificantes e denitrificantes trabalham juntas quando um ambiente micro-aeróbio é formado dentro do biofilme, resultando em uma simultânea reação de nitrificação e denitrificação. A eficiência na remoção de nitrogênio através da reação é influenciada pela pressão de oxigênio no ar, a temperatura da água, o tempo de retenção hidráulico e a razão entre a concentração afluente de orgânicos e nitrogênio amoniacal.

A oxidação da matéria orgânica e amônia representa um consumo de oxigênio. A seção de entrada no sistema de CBR é caracterizada por altas concentrações de matéria orgânica, altas taxas de utilização de oxigênio, conseqüentemente baixas mas acima de zero concentrações de oxigênio e altas concentrações de amônia. A conversão de amônia vem a ser insignificante. À jusante, a penetração de matéria orgânica será menor que a penetração de oxigênio, devido a alta utilização de matéria orgânica e nitrificação. A matéria orgânica também poderá ser o fator limitante quando a penetração de oxigênio for maior que a penetração de amônia (Gönenç e Harremões 1985).

Com uma concentração de DBO de aproximadamente 30 mg/L os organismos nitrificantes se estabelecem no processo e quando a concentração de DBO alcança 8 – 10 mg/L a oxidação da amônia está virtualmente completa (Gönenç e Harremões 1985).

Weng e Molof (1974), verificaram que a nitrificação em CBR pôde somente ser notada quando a DBO e a DQO solúvel foram reduzidas à cerca de 14 e 50 mg/L respectivamente; com concentrações de oxigênio maiores que 2 mg/L. Resultados similares foram encontrados por Hao e Hendricks (1975), que concluíram que a nitrificação foi impedida na presença de uma concentração de DBO solúvel maior que cerca de 20 – 30 mg/L (Gönenç e Harremoës, 1990).

Segundo Okabe *et al.* (1996), a estrutura microbiana e a atividade nos biofilmes têm grande variação em função do tempo e são altamente dependentes de variações no ambiente. Altas cargas orgânicas (razão C/N) retardam a acumulação de nitrificantes resultando em um período de início consideravelmente longo (acima de 45 dias) para completa nitrificação. A

estrutura da comunidade microbiológica no biofilme pode ser prevista com o monitoramento da fase líquida.

### 3.5.3 Parâmetros que Afetam a Nitrificação em Biofilmes

Através de considerações teóricas sobre o transporte de nutrientes e condições de crescimento da biomassa em um biofilme nitrificante, parâmetros que determinam os nutrientes e especialmente o fluxo de  $\text{NH}_4^+$  são identificados e podem ser usados em modelos para nitrificação em sistemas de tratamento terciários. Os numerosos fatores ambientais que afetam a performance dos biofilmes nitrificantes podem ser divididos em dois tipos de parâmetros. O primeiro tipo inclui o transporte e processo de reação dentro do biofilme em um nível microscópico que são, a princípio, independentes do reator. O segundo tipo de parâmetro descreve a hidráulica e as condições de transporte de nutrientes à superfície do processo de troca de gases, configuração do reator e características operacionais; condições específicas de reação em cada tipo de reator são levadas em conta em um nível macroscópico. Os parâmetros mais importantes estão resumidos na Tabela 3.4.

**TABELA 3.4.** Parâmetros que afetam o desempenho de biofilmes nitrificantes.

Parâmetros específicos do biofilme	Elementos específicos do reator
- Concentração de nutrientes dissolvidos no efluente e no biofilme: $\text{DQO}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{O}_2$	- Configuração do reator (completamente misturado, fluxo de pistão ou misto)
- Concentração de substâncias particuladas: SST, DQO, heterotróficos	- Regime hidráulico do reator (fluxo laminar ou turbulento)
- Concentração de $\text{HCO}_3^-$ e pH	- Transferência de oxigênio $f(^\circ\text{C})$
- Concentração de substâncias tóxicas às bactérias nitrificantes	- Mudança do biofilme
- Coeficientes de difusão $f(^\circ\text{C})$ para: $\text{DQO}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{O}_2$ , $\text{HCO}_3^-$	
- Taxa de crescimento máximo das espécies de microrganismos $f(^\circ\text{C})$ : heterotróficas, <i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitrobacter</i>	
- Coeficientes de saturação $f(^\circ\text{C})$ para $\text{DQO}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{O}_2$ , $\text{HCO}_3^-$	
- Densidade da biomassa e espessura do biofilme	

### 3.6. CROMO

O estado de oxidação +3 é o mais estável do elemento cromo. O  $\text{Cr}^{3+}$  forma dois diferentes tipos de íons em solução aquosa. Um deles é o íon hidratado  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  em geral, simplesmente escrito como  $\text{Cr}^{3+}$ .

O Cromo está presente como íon trivalente entre pH 4,0 a 8,0 como produto de primeira ou segunda hidrólise. A elevação do pH intensifica a hidrolização do metal, diminuindo a sua solubilidade pela formação de macro-moléculas resultantes da união dos íons Cr(III) por meio de grupos de hidroxilas.

A complexação por compostos orgânicos afeta a solubilidade do íon, fazendo com que este se mantenha solúvel com a elevação do pH acima de 5,5, quando as formas não complexadas precipitam.

A concentração de Cr(III) e Cr(VI) é regulada pela reação de oxi-redução. A transformação de Cr(III) em Cr(VI) ou vice-versa pode ocorrer apenas na presença de outro par redox o qual aceita ou dá os três elétrons necessários. Sob condições oxidantes, o cromo está presente na forma aniônica,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , dependendo do pH.

Na oxidação do cromo, o oxigênio dissolvido oxida Cr(III) em Cr(VI). Porém, como a taxa de oxidação à temperatura ambiente é muito baixa, o cromo trivalente pode participar de outros processos como a precipitação.

A capacidade de certos microrganismos de concentrar metais pesados é bem conhecida, mas somente nas duas últimas décadas é que os microrganismos estão sendo usados como alternativa para a remoção e recuperação de metais. O termo bioissorção é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso.

A bioissorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky e Holan, 1995). As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes biosorventes metálicos.

Na maioria dos estudos sobre bioissorção de íons metálicos, os mesmos são removidos de uma solução na forma de cátions, uma vez que a maioria dos metais existe numa solução na forma catiônica. Entretanto alguns metais podem existir em solução tanto como cátion como ânion, dependendo do estado de valência do metal. O cromo é um exemplo deste tipo de metal, sendo que o ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Cr(VI)) é altamente tóxico.

A bioissorção de Cr(VI) ou a sua reação para Cr(III), relativamente muito menos tóxico, por microrganismos, são processos úteis na remediação de águas contaminadas com

este elemento. Um grande número de bactérias tanto aeróbias quanto anaeróbias removem Cr(VI) de soluções reduzindo-o a Cr(III). Uma fração do Cr(III) reduzido pode também ser retido pelas células (Cossich e Tavares, 1999).

Os CBR representam um método viável para o tratamento secundário de efluentes industriais por apresentar as vantagens dos sistemas de crescimento de microorganismos em leito fixo e suspenso. Os metais são removidos por biossorção no biofilme microbiano, assim a biomassa carregada com metais pode ser periodicamente removida para uma disposição controlada ou tratamento de recuperação do metal adsorvido.

Em experimento realizado por Costley e Wallis (2001) foram testados CBR para tratamento de efluente sintético contendo cádmio, cobre e zinco, onde se observou a capacidade de renovação do biofilme, bem como a possibilidade de recuperação dos metais adsorvidos. A remoção destes metais teve um aumento significativo após quatro semanas de contato, com eficiências de remoção de 42, 59 e 84% para Cd, Zn e Cu respectivamente.

## **4. METODOLOGIA**

O sistema de tratamento pesquisado foi o processo biológico aeróbio em leito fixo de CBR, que em uma primeira configuração foi precedido por reator anaeróbio acidogênico de mistura completa sem reciclo de biomassa seguido de um decantador; e em uma segunda configuração foi precedido apenas pelo decantador.

O efluente tratado por este sistema foi proveniente do Curtume Reifer, na cidade de Teutônia/RS. Neste curtume são realizadas as etapas a partir do recurtimento do couro wet-blue até o seu acabamento final.

O efluente bruto do curtume foi analisado com a frequência de duas vezes por semana durante o período de 23/06/1998 até 27/01/1999.

### **4.1. Descrição da Unidade Experimental**

A unidade experimental foi instalada no Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH, laboratório de Saneamento, no Campus da UFRGS em Porto Alegre – RS.

A estação experimental foi operada em duas configurações. A primeira configuração consistiu em um reator anaeróbio acidogênico, um clarificador e quatro unidades de CBR em série. Na segunda configuração foi suprimido o reator acidogênico, ficando somente o clarificador, e as quatro unidades de CBR, como pode ser visto na figura 4.1.. Cada uma das configurações foi dividida em três etapas; a Etapa 1 foi operada com uma vazão de 0,5 L/h resultando em um TDH de 48 horas no reator acidogênico, 9 horas no decantador e 22,4 horas em cada uma das unidades do sistema de CBR; a Etapa 2 foi operada com uma vazão de 1,0 L/h resultando em um TDH de 24 horas no reator acidogênico, 4,5 horas no decantador e 11,2 horas em cada uma das unidades do sistema de CBR e a Etapa 3 foi operada com uma vazão de 2,0 L/h resultando em um TDH de 12 horas no reator acidogênico, 2,25 horas no decantador e 5,6 horas em cada uma das unidades do sistema de CBR.



## CONFIGURAÇÃO I

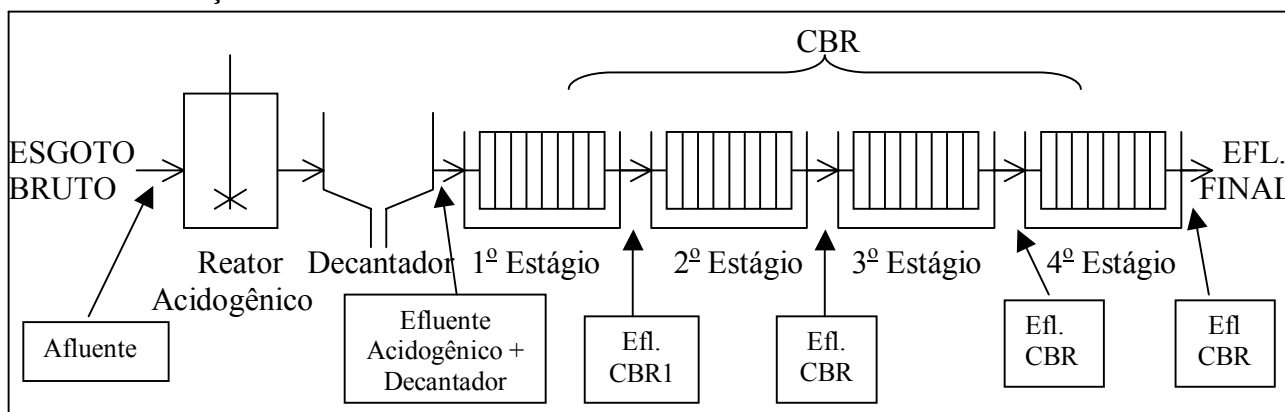


Figura 4.1. Esquema da unidade experimental na Configuração I.

## CONFIGURAÇÃO II

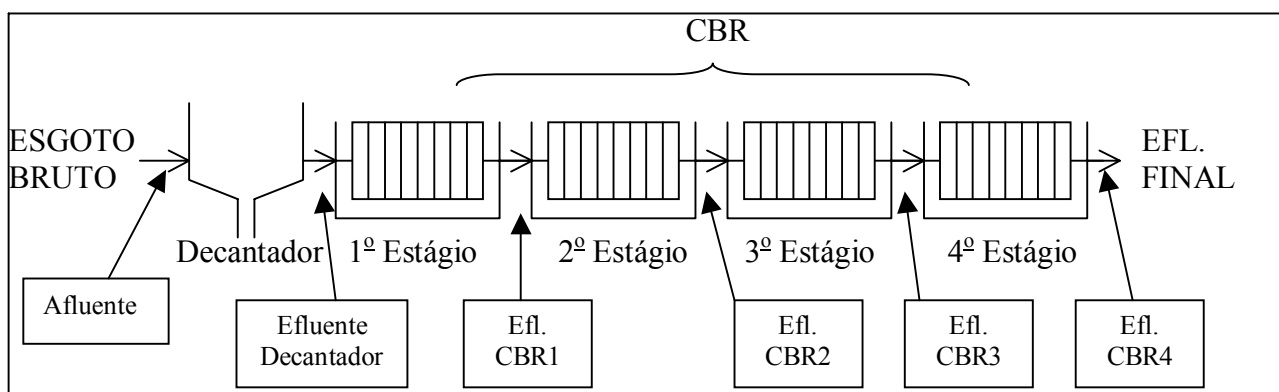


Figura 4.2. Esquema da unidade experimental na Configuração II.

### 4.1.1. Descrição da Configuração I

O reator acidogênico foi operado no período de 11 de agosto de 1998 até 09 de dezembro de 1998, apenas na Configuração I da pesquisa. O reator acidogênico foi executado na forma cilíndrica em acrílico e permaneceu imerso em um tanque contendo água com um termostato para que a temperatura fosse mantida em 35°C. Um sistema de agitação mecânica interna foi responsável pela mistura dentro do reator, sendo que este também teve um sistema coletor de gás.

O volume útil do reator acidogênico foi de 24 litros. A concentração média do afluente foi de 2300 mg/L em termos de DQO e o TDH foi de 48, 24 e 12 horas para as vazões de 0,5, 1,0 e 2,0 L/h respectivamente, sem reciclo de biomassa. As dimensões foram: altura (H)= 34 cm e diâmetro (D) = 30 cm. Segundo pesquisa desenvolvida por Beal (1995) a eficiência de remoção de DQO de um reator acidogênico tratando efluente de curtume está estimada em 40%.

O efluente do reator acidogênico foi encaminhado a um decantador. Suas dimensões foram: altura (H)= 15 cm e diâmetro (D) = 24 cm. O decantador tinha um volume útil de 4,5

litros, um TDH de 9, 4,5 e 2,25 horas para as vazões de 0,5, 1,0 e 2,0 L/h respectivamente. O líquido clarificado alimentou as unidades de CBR.

Cada uma das quatro unidade de CBR tinha um volume de 11,2 litros e trabalhou com uma vazão afluyente 0,5, 1,0 e 2,0 L/h, resultando em TDH de 22,4, 11,2 e 5,6 horas respectivamente.

Características de cada unidade de CBR:

- Volume útil: 11,2 litros
- Comprimento: 44,5 cm
- Largura: 24 cm
- Espaçamento entre discos: 2 cm
- Número de discos: 19
- Diâmetro dos discos: 20 cm
- Nível de submergência: 40%
- Superfície específica:  $90\text{m}^2/\text{m}^3$

#### **4.1.2. Descrição da Configuração II**

Na configuração II (operada de 12 de dezembro de 1998 até 12 de fevereiro de 1999), o reator acidogênico foi retirado, ficando o decantador e as quatro unidades de CBR. As vazões afluentes adotadas foram as mesmas da primeira etapa, de 0,5, 1,0 e 2,0 L/h com tempos de retenção hidráulica em cada unidade dos CBR de 22,4, 11,2 e 5,6 horas respectivamente; para fins de comparação entre as duas etapas.

#### **4.2. Características do Esgoto Bruto**

A amostra foi coletada do efluente bruto após equalização e correção do pH, no curtume em estudo. Esta amostra foi levada uma vez por semana ao IPH e não necessitou ser preservada sob refrigeração, por ser um efluente dificilmente biodegradável, conforme verificado em trabalho anterior realizado com o mesmo efluente, (Mittmann, 1999).

O efluente tratado foi de um curtume de recurtimento e acabamento, assim, este efluente é de uma composição complexa, com altas concentrações de  $\text{SO}_4^{-2}$ , taninos, acidez, corantes, resinas, óleos, etc.

Algumas características médias do efluente industrial utilizado para a alimentação da estação experimental estão descritas a seguir: DQO: 2300 mg/L, DBO<sub>5</sub>: 730 mg/L, Sulfato: 350 mg/L, Cromo: 27 mg/L.

### 4.3. Controle Analítico do Processo

As amostras para análise da fase acidogênica foram coletadas no afluente bruto e na saída do decantador, e as amostras para a análise do desempenho de cada estágio do sistema de CBR foram coletadas na saída de cada uma das unidades.

A matéria orgânica afluente e efluente a cada etapa do processo foi determinada com análises de DBO<sub>5</sub>, DQO total e DQO filtrada.

Também foi medida a remoção de nutrientes no processo fazendo-se a análise do grupo nitrogênio (NTK, N-NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>), no afluente e em cada etapa do processo. O pH também foi medido no reator acidogênico e em cada unidade dos CBR.

A eficiência na remoção de cromo pelo sistema de tratamento e redução de sulfato no reator acidogênico foram outros aspectos observados, analisando-se também as amostras do afluente e efluente a cada fase do processo.

### 4.4. Análises

Para o estudo e controle da performance do processo foram utilizadas análises físicas e químicas cujas técnicas analíticas seguiram recomendações do STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater 18<sup>th</sup>.

As análises foram obtidas com a seguinte frequência:

**TABELA 4.1:** Parâmetros e Frequência das Análises

Análise	Afluente	Efl. Acidogênico	Efl. CBR1	Efl. CBR2	Efl. CBR3	Efl. CBR4	Efl. Decantado
DQO	2	2	2	2	2	2	2
DQO filtrada	2	2	2	2	2	2	2
DBO <sub>5</sub>	2	2	2	2	2	2	2
NTK	2	2	2	2	2	2	2
N-NH <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	2
NO <sub>2</sub>	2	2	2	2	2	2	2
NO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	2
SST	2	2	2	2	2	2	2
SSV	2	2	2	2	2	2	2
Cromo	2	2	2	2	2	2	2
Sulfato	2	2	2	2	2	2	2
pH	2	2	2	2	2	2	2

2 – duas vezes por semana

A temperatura no RA foi mantida constante em 35°C conforme descrito no item 4.1.1. No sistema de CBR a temperatura manteve-se em torno de 19 a 21°C, e apesar da temperatura ser um dos fatores mais importantes que afeta o processo biológico, a variação ocorrida pouco influenciou a eficiência do tratamento pois este fator é mais significativo para temperaturas acima de 35 °C. Além disso, os sistemas de biofilmes não são tão intensamente

afetados pela variação de temperatura pois a taxa de difusão molecular (um dos fatores que regula as reações microbiológicas em sistemas de biofilmes) é um fenômeno físico-químico, sendo menos afetado pela temperatura que as ações biológicas.

Os equipamentos utilizados para as análises foram:

- Cromatógrafo iônico, DIONEX, modelo 2.000i/SP;
- Unidade de destilação – Buchi 316;
- Bloco digestor Kjeldahl, GALLENHAMP;
- Chapa elétrica QUIMIS, modelo 313-22;
- Estufa de secagem com ventilação forçada, FANEM, modelo 315E;
- Fornos Mufla, QUIMIS, modelo Q318.24 e FANEM, modelo 412;
- Balança analítica, GILBERTINI, modelo E154;
- Bomba de vácuo, PRIMAR, modelo 141;
- Medidor de pH, DIGIMED, modelo DMPH-2;
- Medidor de DBO – OXITOP® ;
- Bloco Digestor para DQO, Termo Digest.

#### **4.5. Operação**

A alimentação da estação piloto foi feita com o efluente bruto do curtume em estudo que foi armazenado em um reservatório com capacidade para aproximadamente 70 litros.

A operação das unidades experimentais foi de forma contínua ao longo do estudo, mediante o emprego de bomba dosadora tipo peristáltica. Esta bomba controlou a vazão na entrada do reator acidogênico sendo que nos estágios seguintes a alimentação foi por gravidade. A medição de vazão foi feita observando-se o volume coletado em proveta graduada em um intervalo de tempo.

A velocidade de rotação dos discos no processo de CBR foi controlada por um sistema de motores fixados no eixo de cada unidade, com o objetivo de manter o OD (oxigênio dissolvido) acima de 2 mg/L.

Para cada uma das configurações foram ajustadas três vazões diferentes, de 0,5, 1,0 e 2,0 L/h, as quais representaram as três etapas que o experimento foi dividido (Etapa 1, 2 e 3). Esta variação foi feita com o objetivo de avaliar a influência do TDH (tempo de detenção hidráulico) na eficiência do sistema de tratamento.

#### **4.6. Cálculo da Hidrólise no Reator Acidogênico**

Admite-se que a diferença entre as análises de DQO total no efluente bruto e na saída do decantador que segue o reator acidogênico é constituída de duas parcelas. A primeira é

relativa ao consumo de matéria orgânica pelas BRS, através da relação teórica de 0,67 mg de DQO necessárias para a redução de 1,0 mg de sulfato. A segunda parcela refere-se ao material particulado, que sofre sedimentação.

$$DQO_{tot(a)} - DQO_{tot(e ac)} = DQO_{BRS} + DQOP_{,sed}$$

$DQO_{tot(a)}$  = DQO total afluente;

$DQO_{tot(e ac)}$  = DQO total no efluente acidogênico decantado;

$DQO_{BRS}$  = DQO consumida pelas BRS;

$DQOP_{,sed}$  = DQO particulada sedimentada no decantador.

A diferença entre a DQO total e DQO filtrada representa a DQO particulada, relativa aos sólidos em suspensão (particulados). Admite-se que uma parte da DQO particulada no afluente é hidrolisada no reator acidogênico, uma segunda parcela está sujeita à sedimentação no decantador e a terceira parte permanece particulada no efluente decantado do reator acidogênico. Assim,

$$DQOP_{, afl} = DQO_{hid} + DQOP_{,sed} + DQOP_{,efl ac}$$

$$DQO_{hid} = DQOP_{, afl} - DQOP_{, sed} - DQOP_{, efl ac}$$

$$\%DQO_{hid} = \frac{DQO_{hid}}{DQOP_{, afl}} * 100$$

Onde:  $DQOP_{, afl}$  = DQO particulada afluente ao reator acidogênico;

$DQO_{hid}$  = DQO hidrolisada no reator acidogênico;

$DQOP_{, efl ac}$  = DQO particulada no efluente decantado do acidogênico.

#### 4.7. Coleta de Amostras

Foram feitas coletas de amostras pontuais, uma vez por dia em hora pré-determinada, duas vezes por semana, retirando de cada ponto de amostragem o volume suficiente para a execução das análises.

O efluente era recebido semanalmente e devido sua característica de baixa degradabilidade, este não era mantido sob refrigeração.

#### 4.8. Análise Estatística

Os dados foram avaliados utilizando-se o software EXCEL 2000. Foram feitas as médias e desvios padrão dos resultados das análises ao longo do tempo, possibilitando a identificação e eliminação de resultados incoerentes.

Também foram elaborados gráficos relacionando cargas aplicadas e cargas removidas de onde foram extraídas equações de ajuste que permitiram a observação do desempenho do sistema quanto à remoção de poluentes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Introdução

Como já foi comentado anteriormente, este experimento foi dividido em duas configurações. Na Configuração I um RA seguido de decantador precede o sistema de CBR. Na Configuração II, o reator acidogênico é retirado restando apenas o decantador precedendo o sistema de CBR. Em cada uma das configurações foram estudadas três vazões 0,5, 1,0 e 2,0 L/h que acarretaram em TDH no sistema como um todo de 147, 73, 37 horas respectivamente para a Configuração I e 100, 50 e 25 horas para a Configuração II.

As tabelas com os resultados destas etapas estão em anexo.

Nas tabelas 5.1 e 5.2 estão os dados operacionais médios da estação experimental e as características do afluente, respectivamente.

**TABELA 5.1.** Dados Operacionais Médios do Sistema de Tratamento.

PARÂMETROS	Configuração I			Configuração II		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Vazão Aplicada (L/h)	0,50	1,00	2,00	0,50	1,00	2,00
TDH Acidogênico (h)	48	24	12	-	-	-
TDH Decantador (h)	9	4,5	2,25	9	4,5	2,25
TRH CBR (h)	90	45	23	90	45	23

**TABELA 5.2.** Características médias do afluente.

PARÂMETROS	Configuração I			Configuração II		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Concentração de DBO Afluente ao Sistema (mg/L)	735,7	965,7	823,8	812,5	858,3	1025,0
Concentração de DQOTot Afluente ao Sistema (mg/L)	2335,9	2113,1	2231,4	2546,3	2093,1	1992,7
Concentração DQOsol Afluente ao Sistema (mg/L)	1154,8	1101,8	1124,3	1217,6	871,8	1017,5
Concentração de SST Afluente ao Sistema (mg/L)	271,4	241,5	339,7	1086,6	438,8	379,0
Concentração de Cr Afluente ao Sistema (mg/L)	15,5	19,0	13,6	44,3	43,2	30,1
Concentração de NT Afluente ao Sistema (mg/L)	81,7	82,6	75,2	93,1	70,4	124,5
Concentração de NH <sub>3</sub> Afluente ao Sistema (mg/L)	31,8	37,3	25,8	49,3	37,7	34,7
Concentração de SO <sub>4</sub> Afluente ao Sistema (mg/L)	178,2	320,2	352,6	226,4	279,7	237,4

## 5.2. Reator Acidogênico

O RA foi operado apenas na Configuração I da estação experimental, com o objetivo de avaliar a sua eficiência como unidade de pré-tratamento e a sua influência sobre o sistema de CBR.

Os parâmetros operacionais médios observados nesta unidade estão apresentados na tabela 5.3.

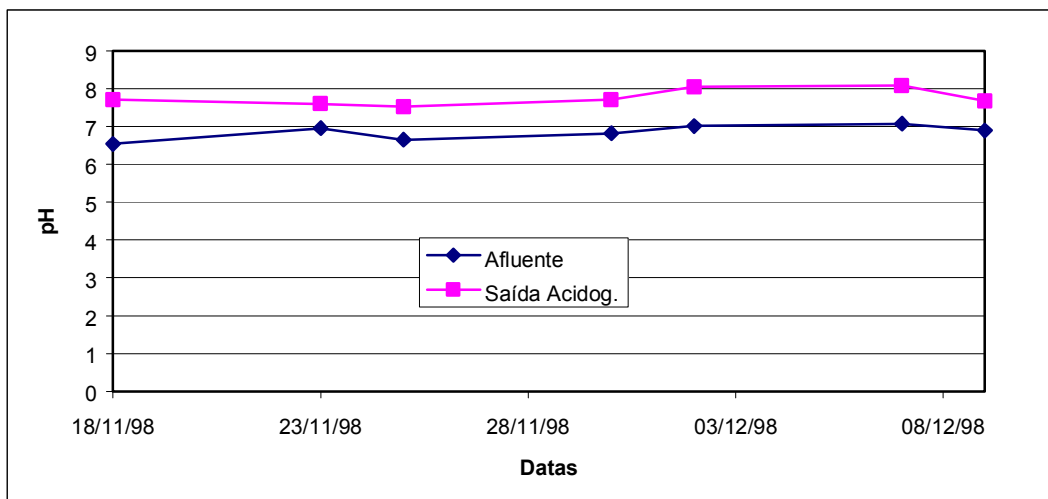
**TABELA 5.3.** Parâmetros Operacionais do Reator Acidogênico.

	TRH=48h	TRH=24h	TRH=12h
<b>Temperatura (° C)</b>	35	35	35
<b>Vazão (L/h)</b>	0,5	1	2
<b>CO (KgDQO/m<sup>3</sup>.d)</b>	1,27	2,67	4,2
<b>Razão DQO/SO<sub>4</sub></b>	11,9	6,45	6,7
<b>% Remoção DQO</b>	19,88	21,51	8,79
<b>SO<sub>4</sub> afluyente (mg/L)</b>	184,93	359,41	333,07
<b>Cr afluyente (mg/L)</b>	15,42	24,14	13,56

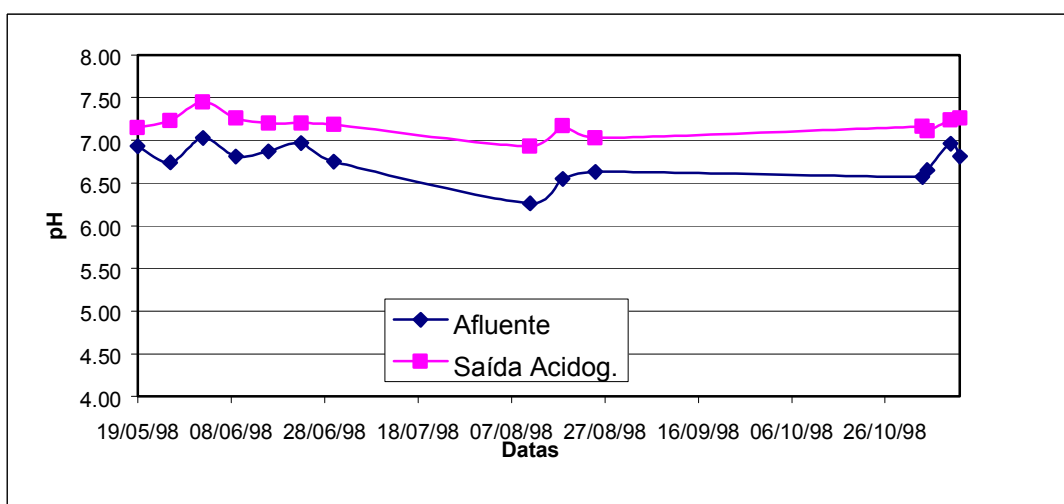
### 5.2.1. Variação do pH

O efluente bruto do curtume que alimentou a estação de tratamento experimental apresentou valores de pH de 6,65 em média. Estes valores eram mantidos com a adição de produtos alcalinizantes ainda na indústria. O valor médio de pH medido na saída do RA foi de 7,16. Os valores de pH medidos na entrada e saída do reator acidogênico para as Etapas 1, 2 e 3 (Configuração I) podem ser visualizados nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3.

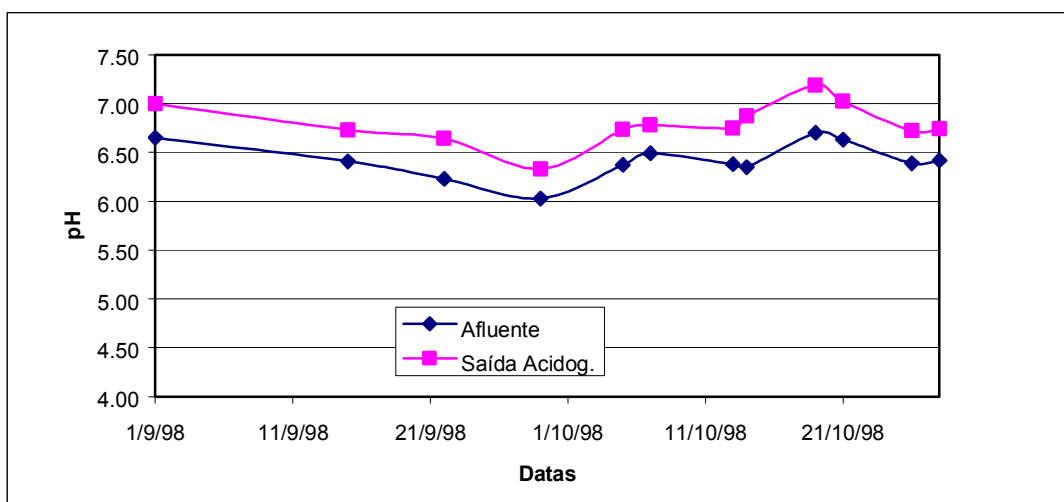
Como pode ser claramente notado, ocorreu um aumento do pH no reator acidogênico nas três etapas do experimento. Atribui-se a elevação do pH à atividade das BRS; sabe-se que as BRS caracterizam-se pela produção de alcalinidade como resultado de seu metabolismo. O aumento no pH foi de 6,85 para 7,76 no TDH=48h, 6,65 para 7,14 no TDH=24h e 6,47 para 6,85 no TDH=12h. Com a diminuição do TDH a atividade das BRS também diminuiu, resultando em menores aumentos no pH.



**Figura 5.1:** Variação do pH no reator acidogênico Etapa 1.



**Figura 5.2:** Variação do pH no reator acidogênico Etapa 2.



**Figura 5.3:** Variação do pH no reator acidogênico Etapa 3.



### 5.2.2. Redução de Sulfato

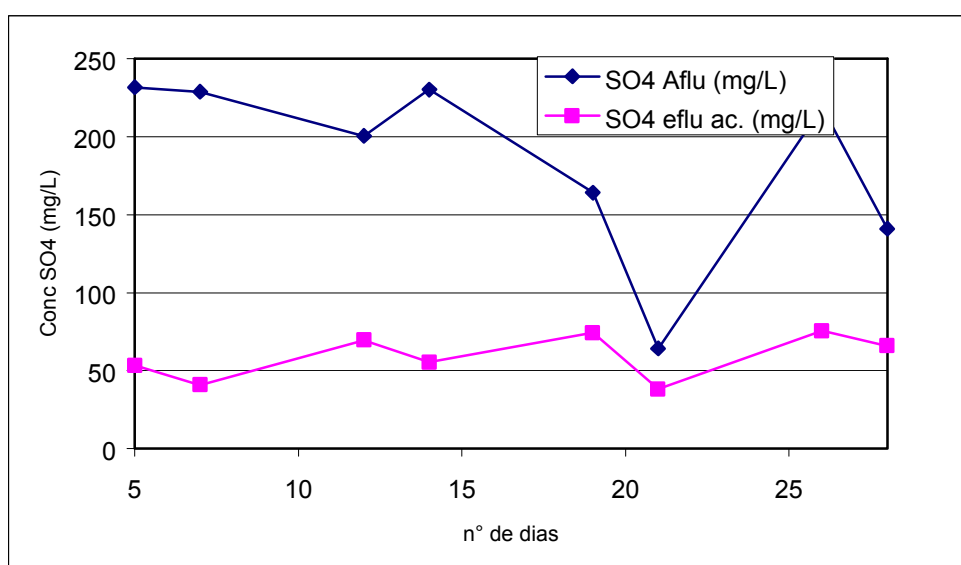
A redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  no RA pode ser considerada satisfatória (Tabela 5.4). Para TDH=48h, a redução percentual de  $\text{SO}_4^{-2}$  foi a mais alta das três etapas estudadas (64,3%). Para TDH=24h, houve uma diminuição em termos relativos (56,01%), porém a quantidade absoluta de  $\text{SO}_4^{-2}$  reduzido foi maior, devido ao aumento na concentração de  $\text{SO}_4^{-2}$  na alimentação do reator acidogênico. Esta diminuição na redução percentual de  $\text{SO}_4^{-2}$  deveu-se provavelmente, tanto a diminuição do TDH à metade do TDH da Etapa1, quanto ao aumento na concentração de  $\text{SO}_4^{-2}$  afluyente ao reator acidogênico.

Uma sensível redução no consumo de  $\text{SO}_4^{-2}$  tanto em termos percentuais (24,47%) quanto em termos absolutos (81,51 mg/L), foi verificada para TDH=12h. Como não houve grandes variações no pH e nas características do afluyente ao RA, a causa principal pode ser atribuída a diminuição do TDH de 24 horas na Etapa 2 para 12 horas na Etapa 3, causando uma provável lavagem na biomassa contribuindo para a diminuição no número de BRS e consequentemente na menor redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  nesta unidade.

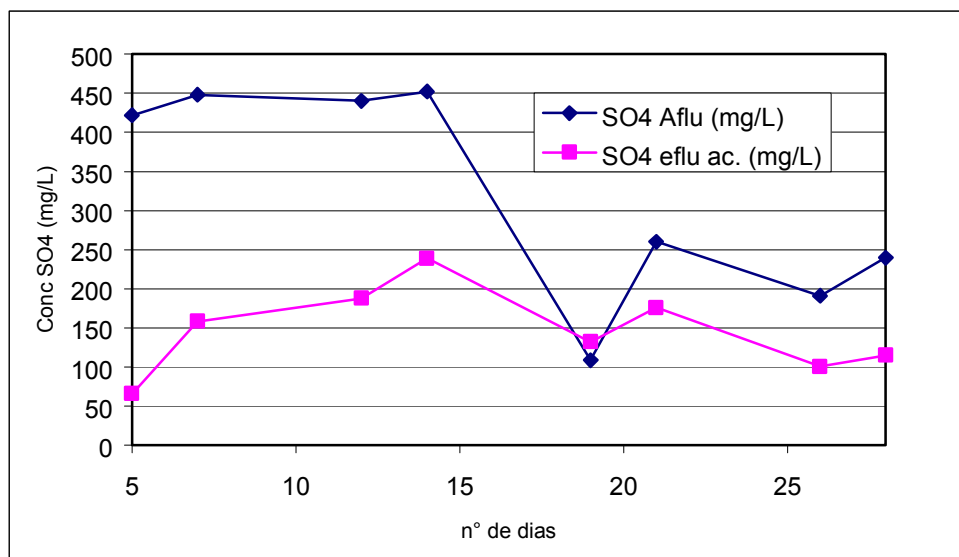
Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 pode ser observada a atividade das BRS nas etapas 1, 2 e 3 de acordo com o sulfato consumido no RA.

**TABELA 5.4** Resultados Médios de Sulfato no Reator Acidogênico.

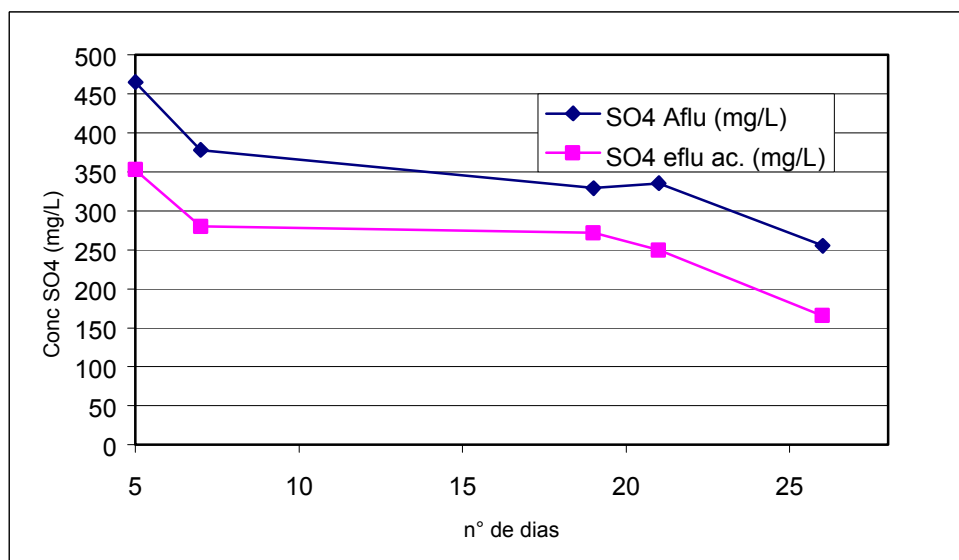
	TRH=48h	TRH=24h	TRH=12h
<b>SO<sub>4</sub> afluyente (mg/L)</b>	184,93	359,41	333,07
<b>SO<sub>4</sub> efluente (mg/L)</b>	59,14	139,58	251,56
<b>Redução de SO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	125,79	219,83	81,51
<b>Redução de SO<sub>4</sub> (g/m<sup>3</sup> d)</b>	69,19	244,01	154,87
<b>% Redução de SO<sub>4</sub></b>	64,3	56,91	24,47



**Figura 5.4:** Sulfato afluyente ao RA e saída do decantador na Etapa 1.



**Figura 5.5:** Sulfato afluente ao RA e saída do decantador na Etapa 2.



**Figura 5.6:** Sulfato afluente ao RA e saída do decantador na Etapa 3.

### 5.2.3. Remoção de Cromo

Analisando os resultados obtidos nas duas configurações para o sistema de tratamento da pesquisa, verifica-se que a utilização de pré-tratamento não contribuiu de forma significativa para a diminuição da carga de cromo aplicada ao sistema de CBR.

O reator acidogênico seguido do decantador, presente na Configuração I do experimento precedendo o sistema de CBR, apresentou as eficiências de remoção de cromo de 15,01%, 18,09% e 10,10% para as etapas 1, 2 e 3 respectivamente (tabela 5.5.).

O decantador primário, presente na Configuração II do experimento precedendo o sistema de CBR, apresentou as eficiências de remoção de cromo de 58,92%, 40,13% e 32,76% para as etapas 1, 2 e 3 respectivamente (tabela 5.4.).

A tabela 5.5. mostra o desempenho do RA + decantador (Configuração I) e do decantador (Configuração II) quanto à remoção de cromo.

**TABELA 5.5.** Remoção de Cromo no Reator Acidogênico

	Configuração I			Configuração II		
	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
<b>ALIMENTAÇÃO (mg/L)</b>	15,42	24,14	13,56	44,33	43,18	31,72
<b>SAÍDA (mg/L)</b>	13,74	16,72	11,98	19,91	18,89	17,45
<b>REMOÇÃO (mg/L)</b>	2,56	9,7	1,57	24,42	24,28	14,27
<b>REMOÇÃO (%)</b>	15,01	18,09	10,1	58,92	40,13	32,76
<b>REM SST (mg/L)</b>	127,39	223,23	43,97	909,95	273,73	237,11

Nota-se que as eficiências de remoção de cromo no decantador primário (Etapas 1, 2 e 3 da Configuração II) foram bem superiores as eficiências de remoção de cromo no RA + decantador (etapas 1, 2 e 3 da Configuração I). Estas diferenças foram influenciadas pelo grande aumento na concentração de cromo afluyente a estação experimental na Configuração II, que foi devido à introdução da etapa de recurtimento no processo industrial, que ocorreu neste período.

Na Configuração II, as eficiências decrescentes podem ser relacionadas com as taxas de aplicação superficial crescentes no decantador (Etapa1=490 mg Cr/m<sup>2</sup>.h, Etapa2=955 mg Cr/m<sup>2</sup>.h. Etapa3=1403 mg Cr/m<sup>2</sup>.h).

O pH afluyente a estação experimental manteve-se em valores próximos ao neutro (em média 6,8). Em pH neutro o Cr<sup>+3</sup> existe, praticamente, na forma de Cr(OH)<sub>3</sub> que precipita. Então se observa que o principal mecanismo de remoção do Cr é a precipitação.

#### **5.2.4. Hidrólise e Remoção de Matéria Orgânica**

Ao se calcular a quantidade de matéria orgânica hidrolisada de acordo com o item 4.6, foram verificados nas Etapas 1, 2 e 3 valores numéricos negativos, o que não é lógico. Autores como Shauer e Ferry (1980), Zeikus (1980), Zehnder et al. (1982), Pavlostathis e Giraldo Gomes (1991), referem-se em suas pesquisas a bactérias metanogênicas hidrogenotróficas que podem apresentar tempos de duplicação celular de 2 até 60 horas. Como os TDH no reator acidogênico nas etapas 1, 2 e 3 foram de 48, 24 e 12 horas respectivamente a atividade destas bactérias torna-se possível. Assim, a explicação para os valores negativos de hidrólise, pode estar baseada na provável presença de outros grupos de bactérias, além das BRS, capazes de consumir a matéria orgânica hidrolisada.

Para que se pudesse calcular a hidrólise no reator acidogênico, seria necessário a coleta de gás e a sua caracterização, assim um balanço de massa da matéria orgânica consumida poderia ser determinado matematicamente.

Nas Etapas 1, 2 e 3 a DQO hidrolisada, calculada segundo o item 4.6, teve como resultados os valores -106 mg/L, -70 mg/L e -9 mg/L, respectivamente. Deste modo é possível notar que com a diminuição no TDH (de 48 para 24 para 12 horas), também diminuiu a atividade das bactérias consumidoras de matéria orgânica hidrolisada no reator acidogênico.

Assim, o consumo de matéria orgânica total (DQO) no reator acidogênico pode ter ocorrido por efeito de dois mecanismos distintos. O mecanismo bioquímico, referente a atividade das BRS e a atividade das bactérias hidrogenotróficas; e o mecanismo físico de sedimentação, responsável pela remoção de uma outra parcela da matéria orgânica.

Como pode ser observado na tabela 5.5. a remoção de matéria orgânica (DQO) devido a atividade das BRS é uma pequena parcela da DQOT consumida no RA nas três etapas estudadas. A maior parte da remoção de matéria orgânica no RA foi, certamente, devido a sedimentação (Tabela 5.6).

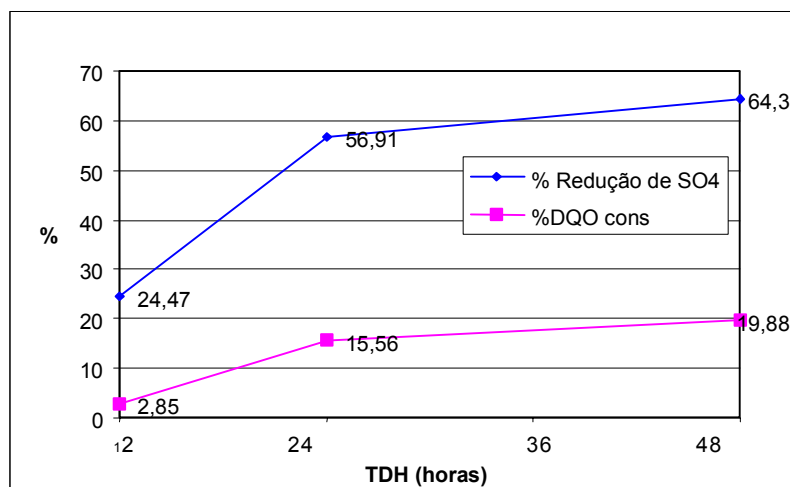
Observa-se também que a porcentagem de DQO removida devido a redução de sulfato apresenta tendência de aumento para a redução do TDH, que pode ter ocorrido pela redução do consumo de ácidos pelas bactérias hidrogenotróficas, favorecendo o crescimento das BRS no sistema devido aos menores TDH.

**TABELA 5.6.** Consumo da matéria orgânica no RA.

	<b>Etapa 1</b>	<b>Etapa 2</b>	<b>Etapa 3</b>
<b>Redução de SO<sub>4</sub> (g/m<sup>3</sup>.d)</b>	69,19	244,01	154,87
<b>Remoção Teórica de DQO devido Redução de SO<sub>4</sub> (g/m<sup>3</sup>.d)</b>	46,35	163,48	103,76
<b>% de Remoção de DQO devido a Redução de SO<sub>4</sub></b>	18,3	28,4	38,81
<b>Remoção DQO (g/m<sup>3</sup>.d)</b>	252,9	575,76	267,35
<b>Remoção DQOF (g/m<sup>3</sup>.d)</b>	104,66	239,17	72,52
<b>Remoção DQOPartic. (g/m<sup>3</sup>.d)</b>	148,24	336,59	194,83

Na figura 5.7, visualiza-se a curva de tendência de redução de sulfato com o aumento no TDH no reator acidogênico, em comparação com a curva de consumo de matéria orgânica.

Assim pode ser observado que o consumo de matéria orgânica acompanhou a tendência crescente de redução de sulfato.



**Figura 5.7.** Consumo de DQO e Redução de SO<sub>4</sub> x TDH.

### 5.3. Sistema de CBR

A alimentação do sistema de CBR foi, na Configuração I, o efluente do curtume, após passar pelo RA seguido do decantador; e na Configuração II, após passar somente pelo decantador. A concentração de DQO de entrada no sistema de CBR na Configuração I foi em média de 1910 mg/L e na Configuração II foi de 1810 mg/L, devido a variações nas características do efluente industrial durante a pesquisa. Em termos de DBO<sub>5</sub>, o valor médio foi de 747mg/L e 732mg/L para as Configurações I e II respectivamente.

O sistema de CBR apresentou, de um modo geral, uma boa performance frente aos compostos tóxicos presentes no efluente de curtume. O biofilme formado apresentou uma boa fixação no leito suporte e notou-se que os resultados das análises começaram a estabilizar em aproximadamente 7 dias após as mudanças nas vazões e na configuração.

Notou-se um desprendimento cíclico da biomassa com imediata formação de novas camadas. Esta perda cíclica da biomassa influenciou na oscilação dos valores de DQO, NT, DBO e SST, devido aos sólidos particulados presentes.

A biomassa fixada nos discos era de cor marrom escura. Com a vazão em 2,0 L/h, tanto na Configuração I quanto na Configuração II, notou-se a aparição de zonas brancas nos dois primeiros discos da primeira unidade dos CBR. Estas zonas brancas provavelmente são organismos filamentosos (Sendic, 1986) e a sua aparição seguida da redução da eficiência foi considerada indicação de provável sobrecarga do sistema.

Os dados operacionais médios e de desempenho do sistema de CBR para as duas configurações estudadas estão apresentados na Tabela 5.7.

**TABELA 5.7.** Dados operacionais médios do sistema de CBR.

	CONFIGURAÇÃO I			CONFIGURAÇÃO II		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
<b>TDH (h)</b>	90	45	22	90	45	22
<b>Vazão (L/h)</b>	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
<b>CO (g DQO/m<sup>3</sup>.d)</b>	545,98	1152,68	2205,13	604,24	1065,18	1767,41
<b>CO superficial (gDQO/m<sup>2</sup>.d)</b>	5,32	11,23	21,48	5,88	10,37	17,21
<b>% Remoção DOO</b>	59,63	64,36	62,68	85,15	84,47	64,41

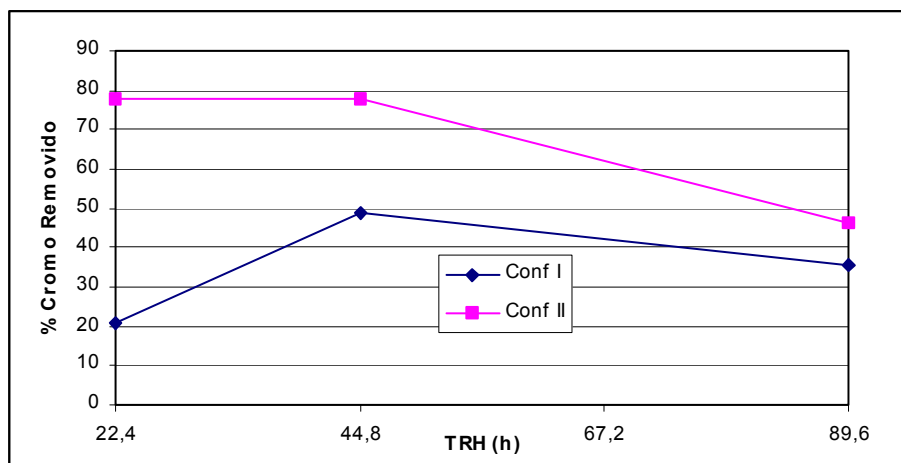
### 5.3.1. Remoção de Cromo

A remoção de cromo nos CBR se dá via precipitação com sulfeto, hidróxidos e adsorção deste elemento pela biomassa. A Tabela 5.8. apresenta dados médios de remoção de cromo no sistema de CBR.

**TABELA 5.8.** Remoção de Cromo nos CBR.

		Alimentação (mg/L)	Saída (mg/L)	Remoção (g/d)	Remoção (%)
CONFIG I	TDH=90h	13.74	8.44	0.07	35.47
	TDH=45h	16.72	6.79	0.22	48.59
	TDH=22h	11.98	9.55	0.15	21.10
CONFIG II	TDH=90h	19.91	4.54	0.23	77.59
	TDH=45h	18.89	4.09	0.39	77.80
	TDH=22h	17.45	7.52	0.41	46.41

Observa-se que a remoção de Cromo (%) na Configuração I do sistema de CBR é menor que na Configuração II. A comparação entre as duas configurações fica difícil, pois na Configuração II, a concentração de cromo afluente ao sistema de tratamento foi maior devido à introdução da operação de recurtimento no processo de fabricação de couros. Deste modo, podem ser notados que as maiores remoções de cromo são devido, principalmente, as altas concentrações afluentes deste metal, que precipita, em pH neutro e pouco devido à variação do TDH e influência do RA.



**Figura 5.8.** % Remoção de cromo x TRH

### 5.3.2. Consumo de Matéria Orgânica nos CBR

A eficiência do sistema de CBR, quanto à remoção de matéria orgânica, foi analisada em diferentes TDH; e com e sem a presença do RA precedendo os CBRs.

A principal função do RA precedendo os CBR foi a de promover a hidrólise e a fermentação da matéria orgânica complexa, de forma a transformar a maior quantidade de moléculas de difícil degradabilidade em compostos intermediários, facilitando a atividade dos microrganismos aeróbios nas unidades de CBR.

Como já foi avaliada, previamente, a matéria orgânica solubilizada no RA é, em boa parte, consumida no mesmo, proporcionalmente ao TDH, ou seja, quanto maior o TDH, maior o consumo de matéria orgânica solúvel.

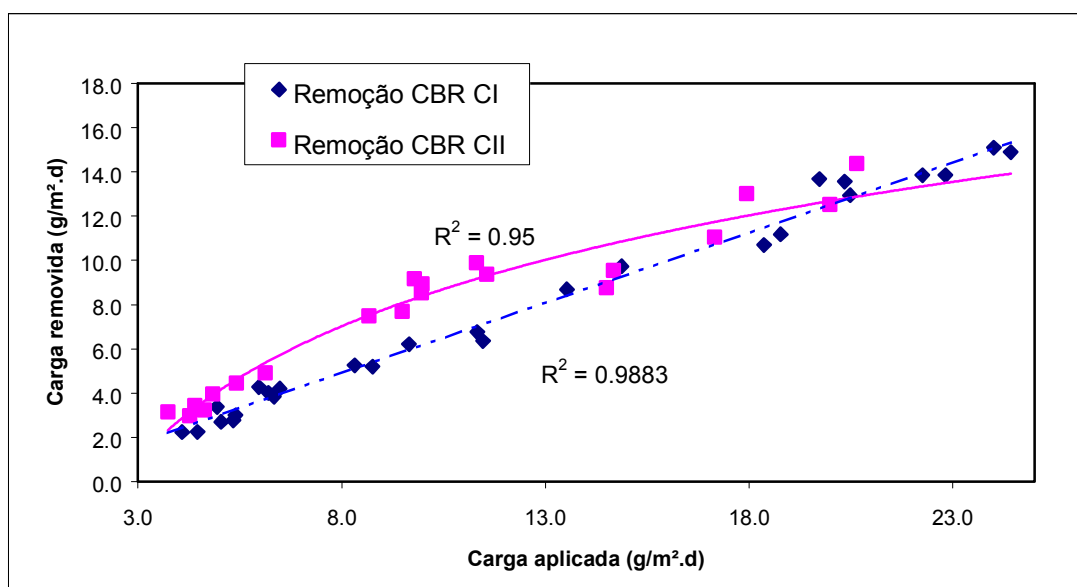
Na Tabela 5.9 são comparadas as cargas totais removidas por metro quadrado de biofilme e percentuais de remoção de matéria orgânica, no sistema de CBR.

**TABELA 5.9:** Remoção de matéria orgânica no sistema de CBR.

	CONFIGURAÇÃO I			CONFIGURAÇÃO II		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
<b>Remoção DQOt (g/m<sup>2</sup>.d)</b>	3.29	6.12	13.11	4.82	8.80	10.47
<b>%Remoção DQOt</b>	61.08	60.88	60.96	83.60	84.99	63.13
<b>Remoção DQOsol (g/m<sup>2</sup>.d)</b>	2.05	4.54	7.18	2.97	3.30	5.77
<b>%Remoção DQOsol</b>	82.77	71.62	67.17	81.53	71.87	61.47
<b>Remoção DQOpart (g/m<sup>2</sup>.d)</b>	1.24	1.58	5.93	1.85	5.50	7.70
<b>%Remoção DQOpart</b>	37.68	25.82	45.23	38.38	62.50	73.54
<b>Remoção DBO (g/m<sup>2</sup>.d)</b>	1.70	4.26	5.60	2.03	3.98	6.58
<b>%Remoção DBO</b>	93.44	87.77	76.70	96.71	92.66	79.97

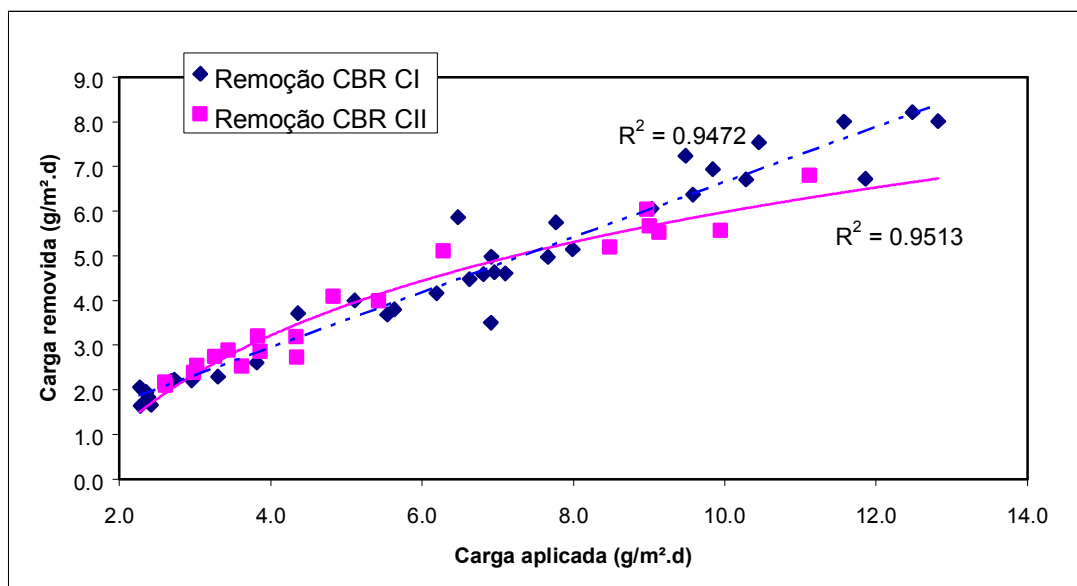
A DQOsol removida na CI, apresentou melhores resultados, tanto em valores percentuais, quanto em carga removida por m<sup>2</sup> de biofilme (Tabela 5.9). Os valores de remoção de DQOt tiveram grandes variações devido a presença de sólidos suspensos, que oscilaram muito entre as coletas. Os valores de DBOt também foram influenciados pela presença de sólidos suspensos e variações nas características do afluente a estação experimental.

Nas figuras 5.9 e 5.10 são apresentadas respectivamente as relações de DQOt aplicada e removida e DQOsol aplicada e removida no sistema de CBR para as Configurações I e II. Observa-se na figura 5.9 que a DQOt removida na CI se ajusta melhor a equação de uma reta, onde a carga aplicada é diretamente proporcional a carga removida. Na CII, os valores de carga aplicada e carga removida se ajustam a uma regressão do tipo logarítmica. Uma situação semelhante ocorre para os dados de DQOsol. Portanto tem-se indicativos que o RA apresentou o efeito esperado sobre o sistema de CBR. Assim, com a presença do RA precedendo o sistema de CBR, podem ser obtidas maiores remoções de carga para maiores cargas aplicadas por m<sup>2</sup> de biofilme, otimizando-se o volume utilizado para a remoção de uma mesma carga de poluentes. . A semelhança na performance das duas configurações em relação a DQOt deve-se, provavelmente, ao fato de ocorrer, em média, maior sedimentação de matéria orgânica particulada na CII. Na CI 36% e na CII 58% (média dos valores percentuais de remoção de DQOpart da Tabela 5.9).



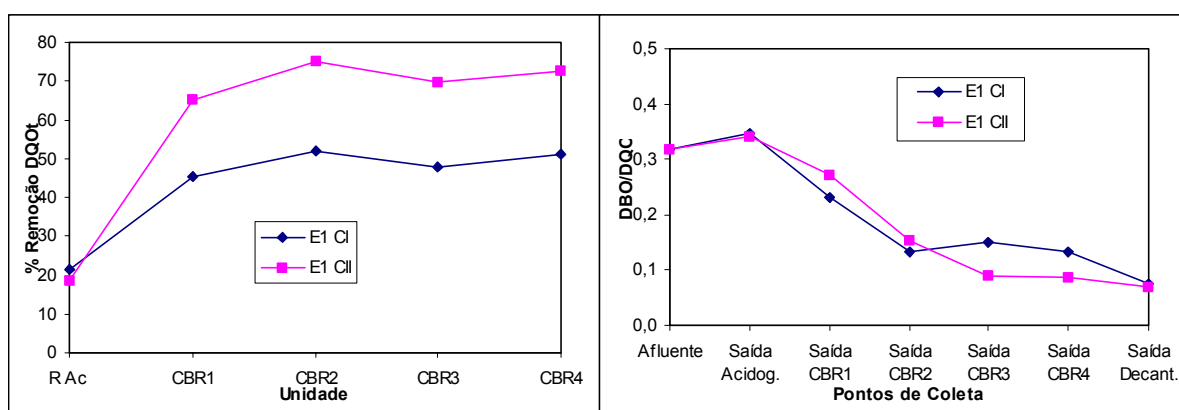
**Figura 5.9:** Carga aplicada x Carga removida DQOt (g/m<sup>2</sup>.dia).



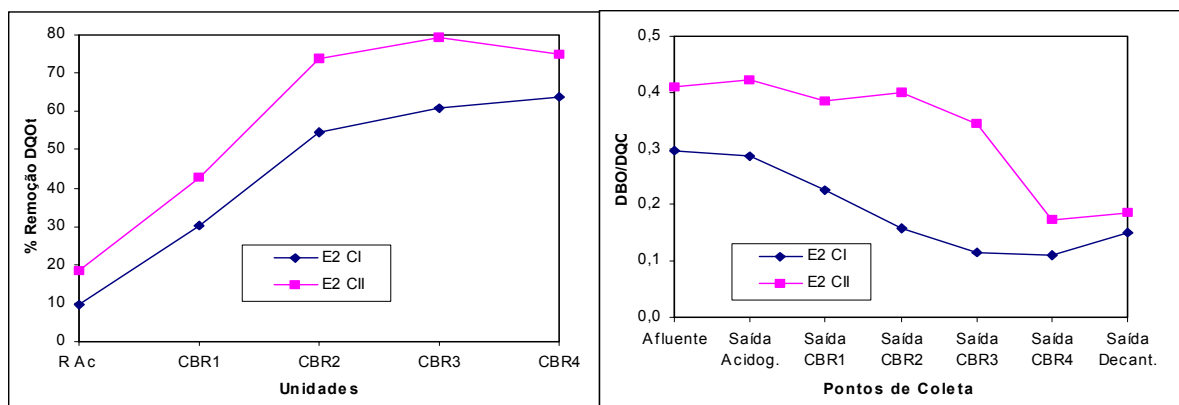


**Figura 5.10:** Carga aplicada x Carga removida DQOsol ( $\text{g/m}^2\cdot\text{dia}$ )

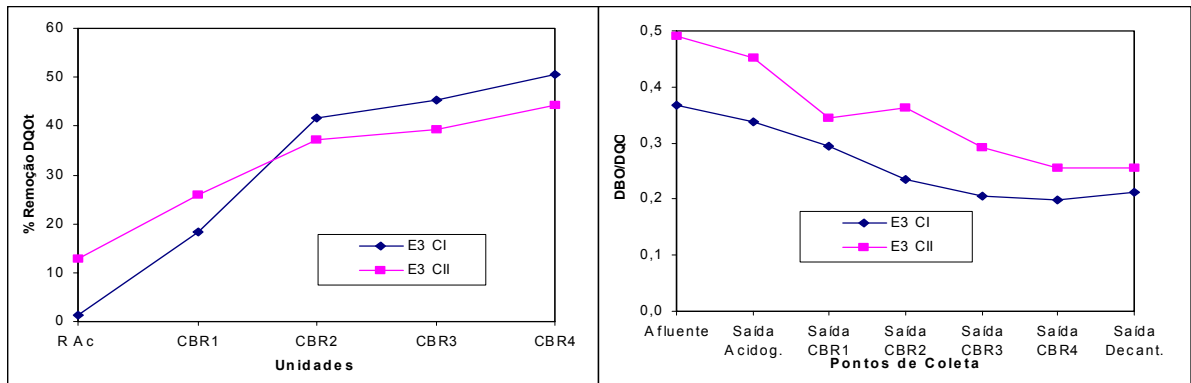
As figuras 5.11, 5.12 e 5.13 identificam o efeito do número de estágios na eficiência acumulada do tratamento e comparam as características de degradabilidade do efluente (relação  $\text{DBO}_t/\text{DQO}_t$ ) em cada unidade do sistema.



**Figura 5.11:** Remoção de  $\text{DQO}_t$  e relação  $\text{DBO}/\text{DQO}$  em cada unidade do processo para  $\text{TDH}=90\text{h}$  ( $\text{TDH}$  no reator acidogênico=48 horas).



**Figura 5.12:** Remoção de  $\text{DQO}_t$  e relação  $\text{DBO}/\text{DQO}$  em cada unidade do processo para  $\text{TDH}=45\text{h}$  ( $\text{TDH}$  no reator acidogênico=24 horas).



**Figura 5.13:** Remoção de DQOt e relação DBO/DQO em cada unidade do processo para TDH=22h. (TDH no reator acidogênico=12 horas).

Pode-se observar que os acréscimos de eficiência na remoção de DQOt para cada unidade de CBR adicionada, varia de acordo com o TDH; deste modo, nem todos os estágios de CBR são necessários pois o percentual de remoção se mantém constante a partir de um determinado ponto. O efeito global do TDH pode ser observado comparando-se a tendência de remoção de DQOt nas Etapa 1, 2 e 3, nas duas configurações estudadas. Para a Etapa 1, à partir da segunda unidade dos CBR não há acréscimos de eficiência quanto a remoção de DQOt, na Etapa 2, o mesmo é observado à partir da terceira unidade e na Etapa 3 identifica-se um acréscimo significativo de remoção de DQOt ao longo dos quatro estágios dos CBR.

Nas Etapas 1 e 2, observa-se que a porcentagem de remoção de DQOt é notadamente superior para a Configuração II. Na Etapa 1 (TDH 90 horas nos CBR) a grande diferença na concentração média de SS afluente e sua sedimentação nas unidades posteriores, justificaria este comportamento. Na Etapa 2 (TDH 42 horas nos CBR) a característica de maior degradabilidade do afluente a Configuração II pode ser relacionado diretamente com este comportamento.

Ainda referente a estas figuras observa-se que a relação DBO/DQO é maior para os afluentes à Configuração II, notadamente para as etapas E2 e E3, indicando a característica de maior degradabilidade, porém quando compara-se a DQOsol removida com a aplicada (figura 5.10), tem-se uma maior remoção na CI o que corrobora a afirmação de que o sistema de tratamento com a presença do Reator Acidogênico apresenta um melhor desempenho em relação a degradação da matéria orgânica total.

Na Tabela 5.10 podem ser visualizadas as remoções médias de DQOsol, por área de biofilme, em cada unidade dos CBR para os TDH estudados. Nas duas configurações, há um deslocamento dos estágios mais eficientes na remoção de matéria orgânica solúvel com a diminuição no TDH. Para o maior TDH, a maior parte matéria orgânica é hidrolisada,

solubilizada e acidificada no reator acidogênico (Configuração I) ou no primeiro estágio (Configuração II).

**TABELA 5.10.** Remoção média de DQOsol em cada unidade dos CBR (g/m<sup>2</sup>dia).

		<b>CBR 1</b>	<b>CBR 2</b>	<b>CBR 3</b>	<b>CBR 4</b>
<b>CONF I</b>	<b>TRH=90h</b>	4,17	2,71	0,61	0,40
	<b>TRH=45h</b>	7,18	6,89	2,18	1,48
	<b>TRH=22h</b>	2,52	14,37	9,69	5,05
<b>CONF II</b>	<b>TRH=90h</b>	0,82	7,61	2,93	0,17
	<b>TRH=45h</b>	1,83	6,05	5,14	1,51
	<b>TRH=22h</b>	7,40	8,07	5,11	2,59

Para TDH=90 e 45 horas, com o RA precedendo o sistema de CBR, ocorre um maior consumo de matéria orgânica solúvel na primeira unidade dos CBR. Sem a presença do RA, o maior consumo se dá na segunda unidade. Deste modo pode-se considerar que o RA promove a degradação inicial da matéria orgânica complexa facilitando a ação dos microrganismos na primeira unidade, em contrapartida, quando o RA não precede o sistema de CBR, os processos de degradação dos compostos orgânicos ocorrerão na primeira unidade, facilitando a ingestão de substrato dos microrganismos da segunda unidade.

Quando o TDH é reduzido para 22 horas, observa-se que para a Configuração I, o maior consumo de matéria orgânica solúvel se transfere para a segunda e terceira unidade. Na Configuração II, observa-se um elevado consumo na primeira, segunda e terceira unidade, e a possibilidade de consumo de orgânicos mais facilmente degradáveis no RA pelas BRS, este comportamento pode ser justificado pelas características do afluente a estação experimental, que nesta etapa apresenta maior degradabilidade, como pode ser verificado pelas relações DBO/DQO apresentadas na Tabela 5.11.

**TABELA 5.11:** Relação DBO/DQO média do afluente a estação experimental.

	<b>TDH=90h</b>	<b>TDH=45h</b>	<b>TDH=22h</b>
<b>CI</b>	0.32	0.31	0.36
<b>CH</b>	0.32	0.40	0.50

Nos sistemas de biofilmes, os sólidos suspensos são incapazes de mover-se no biofilme e os sólidos coloidais movem-se a taxas insignificantes. Assim os substratos coloidais ou suspensos devem ser atacados somente pelos microrganismos da superfície do filme antes que sigam o caminho metabólico dos substratos de baixo peso molecular.

As reações microbiológicas nos biofilmes são reguladas pelos seguintes fatores: a difusão, a ingestão de substrato no biofilme e, quando os substratos coloidais ou suspensos

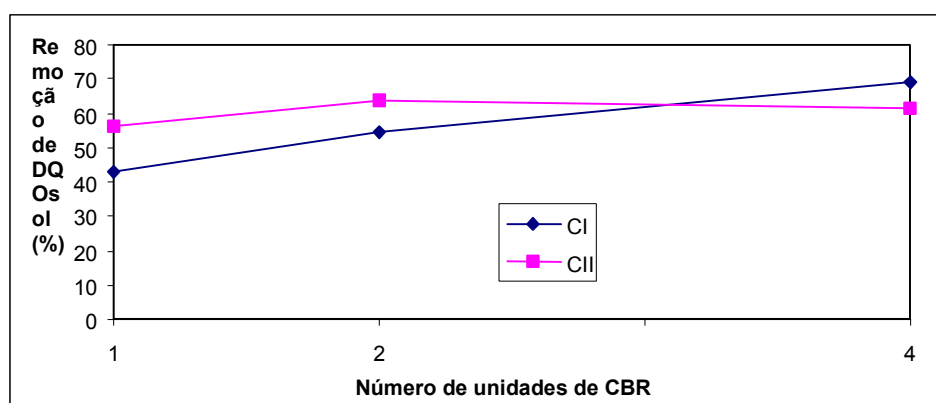
são removidos pelo processo de biofilmes, a etapa de hidrólise destes substratos poderá ser, também, o fator limitante.

Na Configuração II, como não ocorre uma prévia solubilização dos substratos de difícil degradação no RA, a hidrólise destes compostos provavelmente é o fator limitante. Nas primeiras unidades é hidrolisada e consumida a parcela facilmente degradável tanto suspensa como dissolvida, enquanto que nas últimas unidades provavelmente desenvolvem-se culturas bacterianas de pequena taxa de crescimento específico dos microrganismos que consomem a matéria orgânica refratária, mas que teriam como fator limitante a capacidade de solubilizar os compostos de alto peso molecular. Na Configuração I, o RA provavelmente promove a hidrólise e fermentação dos compostos dificilmente degradáveis, além da solubilização da matéria orgânica.

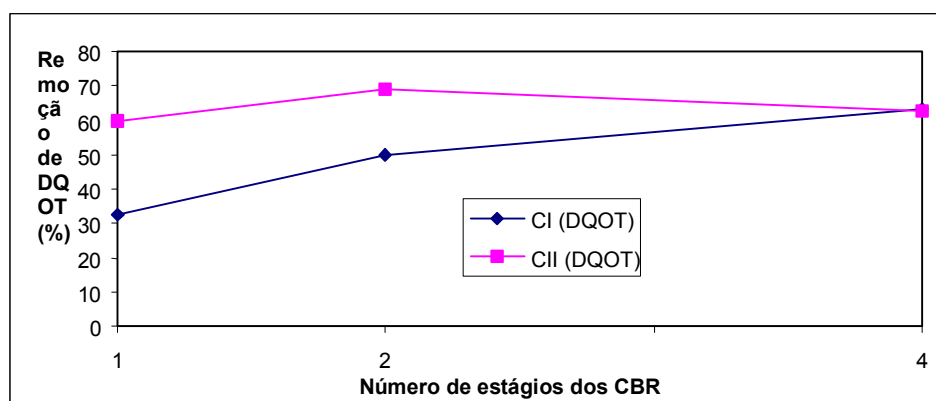
Devido as oscilações nas características do afluente a estação experimental (concentrações de DQO<sub>tot</sub> variaram de 3475 mg/L a 1171 mg/L), principalmente quanto a degradabilidade do substrato que apresentou uma maior relação DBO/DQO para a Configuração II que para a Configuração I, ficou prejudicada a comparação direta dos resultados de eficiência de remoção de matéria orgânica nos CBR.

### 5.3.3. Eficiência x Efeito do número de estágios

Nas figuras 5.14 e 5.15 é possível avaliar o efeito do número de estágios na eficiência do sistema de CBR, para as duas configurações estudadas. Nestas figuras foram comparadas as eficiências de remoção de DQO<sub>sol</sub> e DQO<sub>T</sub> para TDH total no sistema de 22,5 horas em um, dois e quatro estágios.



**Figura 5.14:** Remoção DQO<sub>sol</sub> x N° de estágios de CBR para TDH de 22,5 horas.



**Figura 5.15:** Remoção DQOT x N° de estágios de CBR para TDH de 22,5 horas.

Pode-se observar que para um mesmo TDH a eficiência é maior quando são acrescentados mais estágios. Segundo Ramalho (1983), é possível que em cada estágio desenvolvam-se culturas biológicas diferenciadas assim proporcionando uma maior eficiência do processo para um mesmo TDH. O desenvolvimento destas culturas bacterianas seletivas nos últimos estágios favoreceriam a remoção de compostos orgânicos dificilmente degradáveis pois possibilitam a fixação de microrganismos com uma menor taxa de crescimento no sistema. O aumento no número de estágios modifica o regime hidráulico de mistura completa, em apenas uma unidade dos CBR, para escoamento em pistão (4 CBR em série) que também favorece a cinética de remoção de matéria orgânica mais lentamente degradável.

Na Configuração II observa-se que a utilização de quatro estágios no lugar de dois estágios, não acrescenta eficiência ao sistema de CBR. Este desempenho pode ser explicado, principalmente pela característica de maior degradabilidade do efluente na CII. Deste modo as últimas unidades dos CBR teriam acréscimos de eficiências ao processo muito baixos pois a matéria orgânica mais facilmente degradável, em sua maioria, teria sido removida nas primeiras unidades.

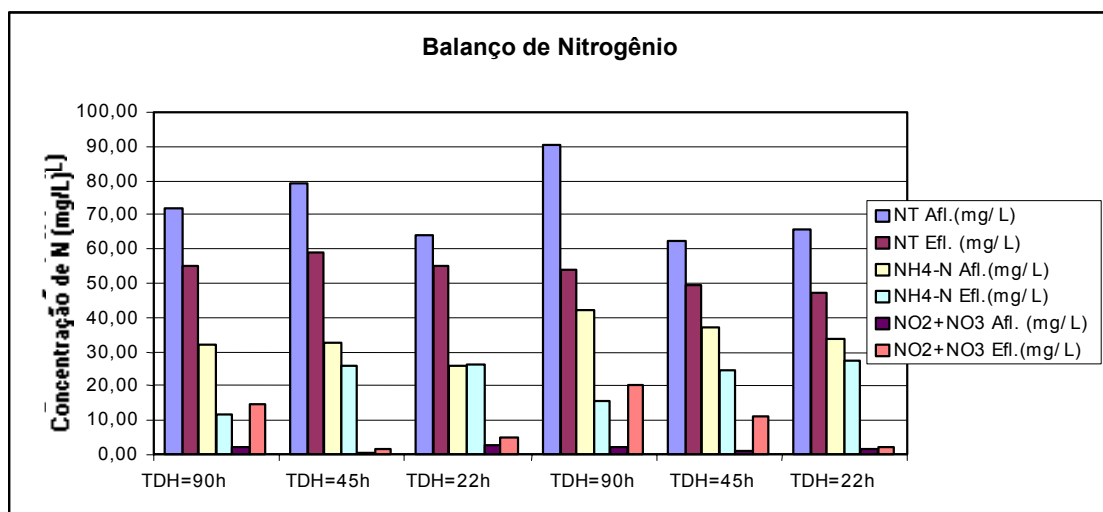
### 5. 3.4 Nitrificação e Denitrificação em CBR

O balanço de nitrogênio da figura 5.16 foi feito comparando-se os resultados médios dos parâmetros Nitrogênio Total ( $\text{NTK} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ ),  $\text{NH}_4\text{-N}$  e  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$  da saída do decantador primário (que nas 3 primeiras etapas está depois do reator acidogênico) e do efluente final decantado.

O parâmetro Nitrogênio Total (NT) sofre influência da quantidade de sólidos suspensos presentes na amostra. Por este motivo para analisar a quantidade de Nitrogênio Total removida do processo, serão comparados os resultados da saída do decantador primário com a saída do decantador secundário.

Observa-se na figura 5.16 que a nitrificação ocorre em todos os TDH estudados, nas duas Configurações. Isto pode ser verificado pela formação de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  em cada uma das etapas.

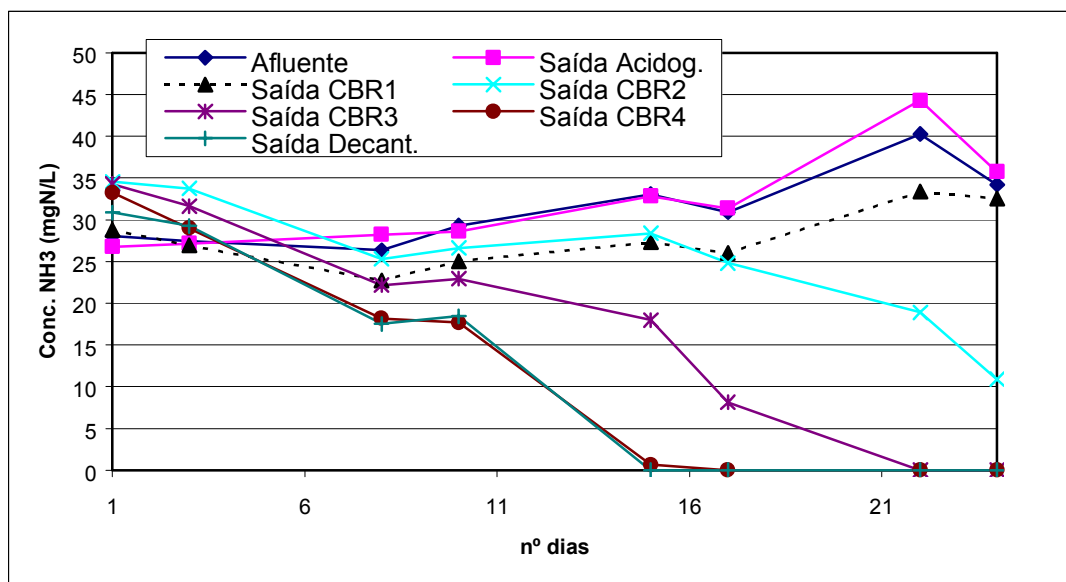
Também pode ser verificada a remoção de NT em todas as etapas do processo, que pode ser atribuída tanto a assimilação no material celular da biomassa que fica retida no sistema, quanto a denitrificação devido a bactérias desnitrificantes que coexistem com as bactérias nitrificantes em toda a espessura do biofilme (Masuda e Watanabe, 1991).



**Figura 5.16.** Balanço do Nitrogênio nas seis etapas da pesquisa.

Na Configuração I, para o TDH=90h, as concentrações de  $\text{N-NH}_3$  apresentam grandes variações ao longo do tempo, como pode ser observado na figura 5.17. O provável motivo destas variações é a natureza das bactérias nitrificantes, que são organismos sensíveis e extremamente suscetíveis a uma grande variedade de agentes orgânicos e inorgânicos inibidores da sua atividade (Metcalf & Eddy, 1991). Alguns fatores conhecidos que afetam o desempenho da nitrificação são altas concentrações de  $\text{N-NH}_3$ , efeito do pH (o pH ótimo deve ser entre 7,5 e 8,6), influência da temperatura, concentrações inferiores a 1mg/L de OD e altas cargas de matéria orgânica solúvel.

O crescimento microbiano envolve a utilização de substratos carbonáceos e nutrientes. Para cada 100 unidades de carbono incorporada na célula, aproximadamente 5 a 10 unidades de nitrogênio são incorporadas. A razão C:N das células bacterianas é entre 10 e 20. Assim a incorporação do nitrogênio amoniacal para a síntese de novas células de microrganismos pode ser estimada pela produção de biomassa ou pelo excesso de lodo removido do sistema biológico.



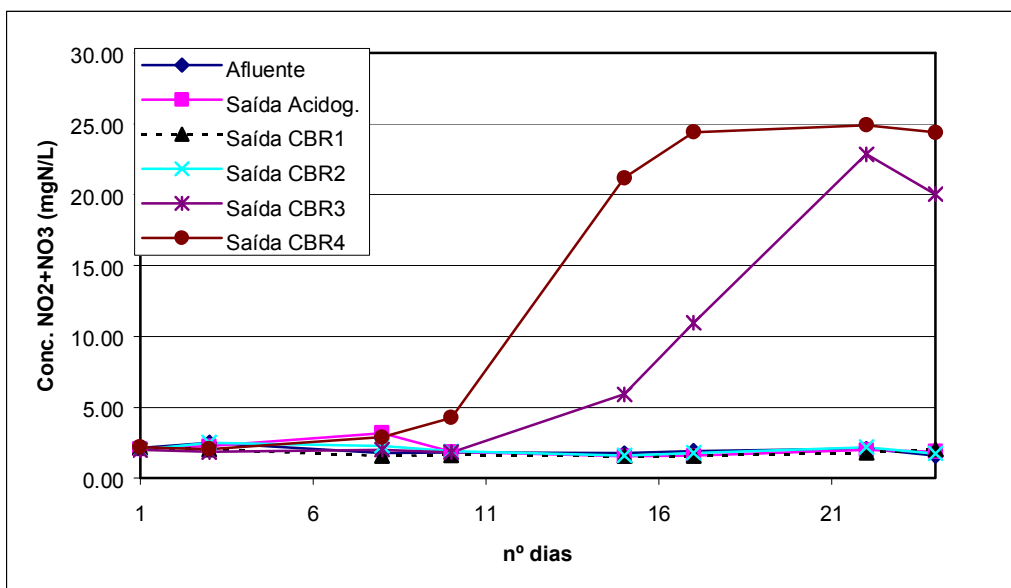
**Figura 5.17.** Concentração de N-NH<sub>3</sub> para TDH = 90 horas.

Observa-se também, na figura 5.17, que a partir do 15º dia de operação com o TDH de 90 horas, as concentrações de N-NH<sub>3</sub> na 2ª, 3ª e 4ª unidade dos CBR começam a diminuir significativamente, chegando a concentrações não detectáveis. Como o crescimento celular das bactérias nitrificantes por unidade de substrato metabolizado é muito menor que o das bactérias heterotróficas (Metcalf & Eddy, 1991), resulta que o crescimento desta população se dá mais lentamente ao longo do tempo. Também a N-NH<sub>3</sub> é consumida como nutriente pelas bactérias heterotróficas, estas bactérias competem com as bactérias nitrificantes pelo substrato e oxigênio.

As concentrações de NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub> aumentam a cada estágio do sistema de CBR na medida que ocorre a nitrificação, ou seja, há transformação de NH<sub>4</sub>-N em NO<sub>3</sub>-N.

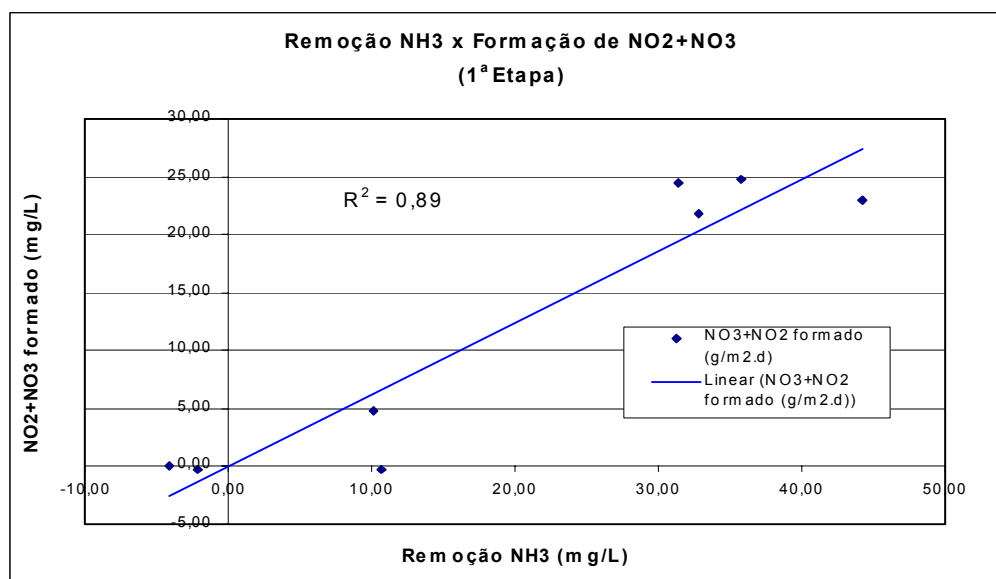
Na figura 5.18 observa-se a formação de NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub> (nitrificação) na 4ª unidade do sistema de CBR (em média 8,78 mg/L) a partir do 10º dia de operação, na 3ª unidade, (em média 13,11 mg/L) a partir do 15º dia e na 2ª unidade a partir do 22º dia, para o TDH=90 horas.

Com um alto TDH (22,4 h em cada CBR) e uma remoção de DQO<sub>sol</sub> em média de 41,5% e 47,02% no primeiro e segundo estágio dos CBR respectivamente, a nitrificação foi favorecida na segunda, terceira e quarta unidades de CBR devido à baixa concentração de matéria orgânica e altas concentrações de oxigênio dissolvido disponíveis nestas unidades. Foi observada maior formação de NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub> em concentrações de DQO abaixo de 280mg/L em média.



**Figura 5.18.** NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub> para CI e TDH=90h

Nesta primeira etapa, obteve-se boa correlação entre a remoção de nitrogênio amoniacal e a formação de NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>, como pode ser visto na figura 5.19.



**Figura 5.19.** Correlação entre remoção de NH<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>

Esta correlação ( $R^2 = 0,89$ ) comprova que a maior parte do nitrogênio amoniacal removido na primeira etapa da pesquisa foi devido a nitrificação nas unidades de CBR.

Na CII, para o TDH=90 horas, apesar das oscilações observa-se uma tendência de redução na concentração de N-NH<sub>3</sub> no 1º e principalmente no 2º estágio do sistema de CBR, como pode ser visto na figura 5.20.



Na figura 5.21. observa-se um aumento na concentração de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  principalmente na 2ª unidade do sistema de CBR. Isto demonstra que a nitrificação se dá principalmente nesta 2ª unidade. Na 1ª unidade o consumo de  $\text{NH}_3$  na sua maioria se deve provavelmente a assimilação desta pelos microrganismos heterotróficos como nutriente para síntese e reprodução. Com a retirada da etapa acidogênica a nitrificação foi menos intensa que com a presença do RA. Também foi verificada uma remoção de NT de 36,7 mg/L indicando denitrificação no sistema.

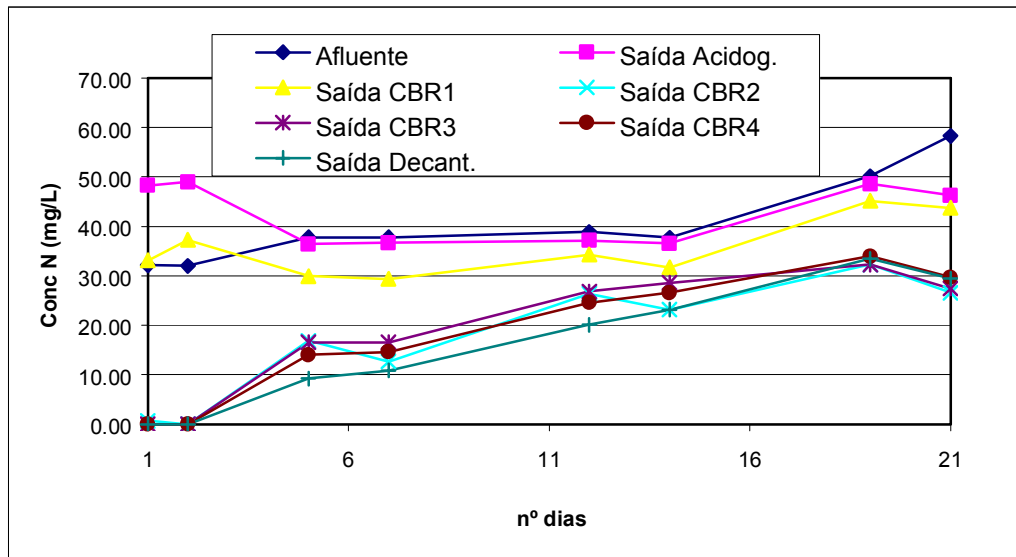


Figura 5.20.  $\text{N-NH}_3$  na CII para TDH=90 horas.

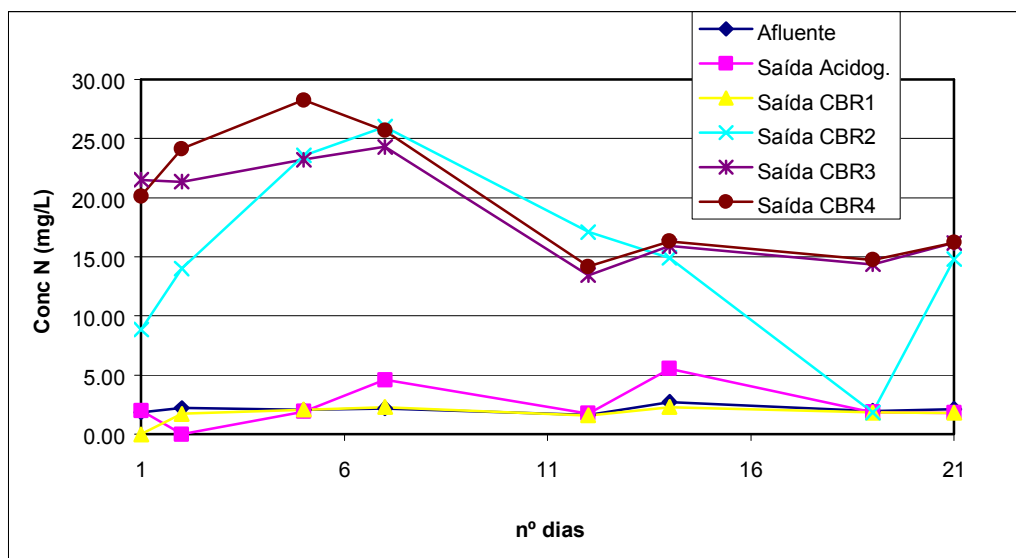
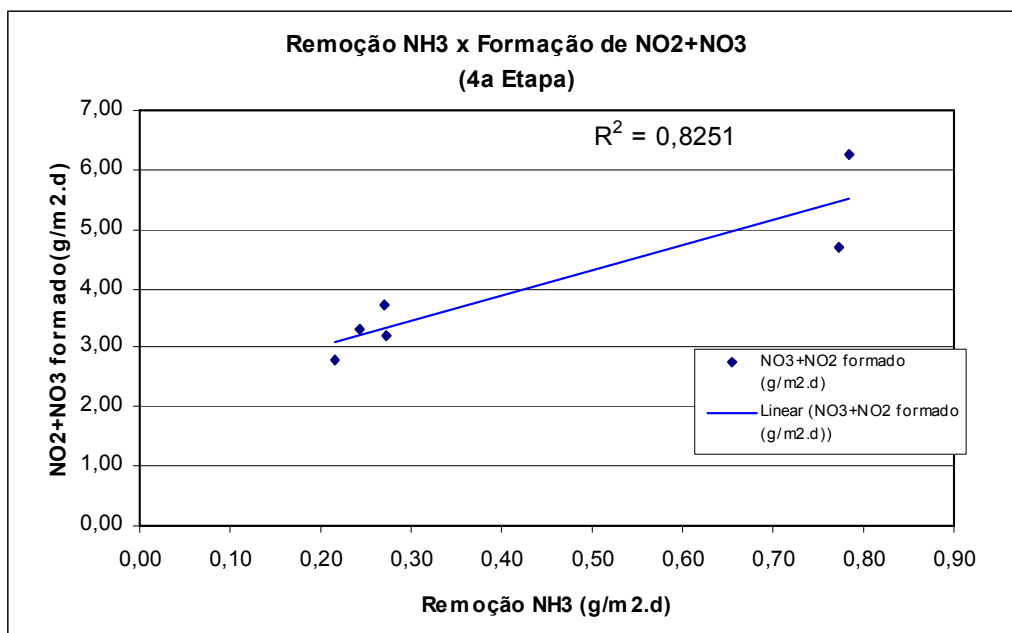


Figura 5.21.  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  na CII para TDH=90 horas

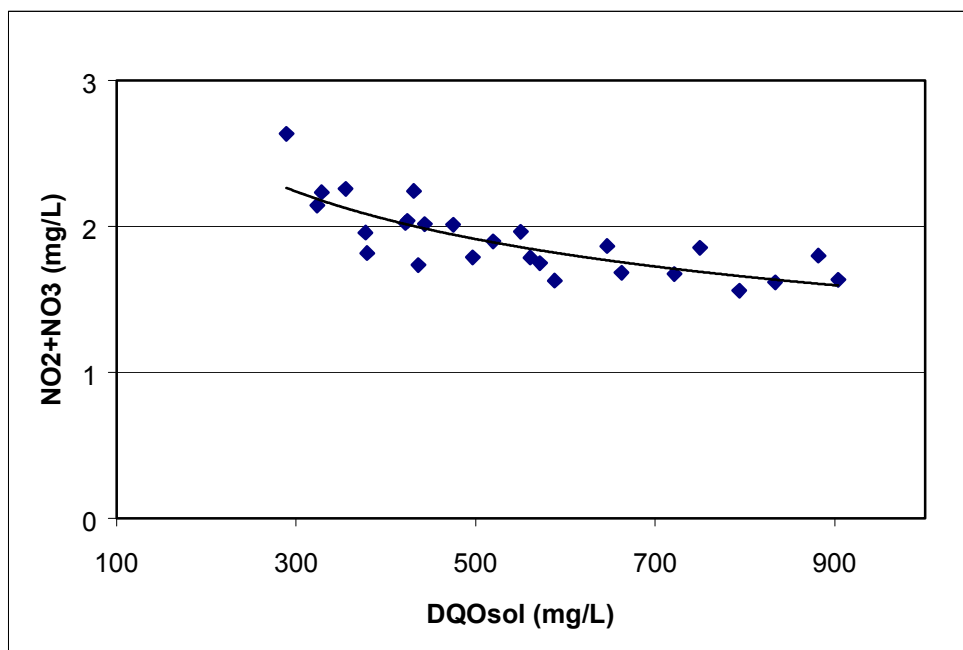
Para o TDH=90 horas, na Configuração II, apesar de poucos dados, obteve-se uma boa tendência de correlação entre a remoção de  $\text{NH}_3$  e formação de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$ , como pode ser observado na figura 5.22. Este coeficiente de determinação ( $R^2=0,8251$ ) indica que a maior parte do nitrogênio amoniacal removido foi convertida em  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$ .



**Figura 5.22.** Correlação entre a remoção de  $\text{NH}_3$  e formação de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$ .

Para os TDH de 45 e 22 horas, nas duas configurações estudadas, observa-se uma grande instabilidade nas análises de  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  ao longo do tempo. Mesmo assim, há uma maior formação de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  para o TDH de 45 horas, em relação ao TRH de 22 horas, indicando que, para este tipo de efluente com características de difícil degradabilidade, é necessário um elevado TDH para que ocorra a fixação das bactérias nitrificantes e conseqüentemente uma efetiva nitrificação.

Na figura 5.24 verifica-se que há uma tendência de aumento na concentração de  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  com a redução na concentração de matéria orgânica (DQOsol). Em qualquer tipo de reator, melhores taxas de nitrificação são obtidas quando há uma limitação na concentração de matéria orgânica e sólidos em suspensão.



**Figura 5.23.** Correlação entre a concentração de DQOsol e  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  no sistema de CBR.

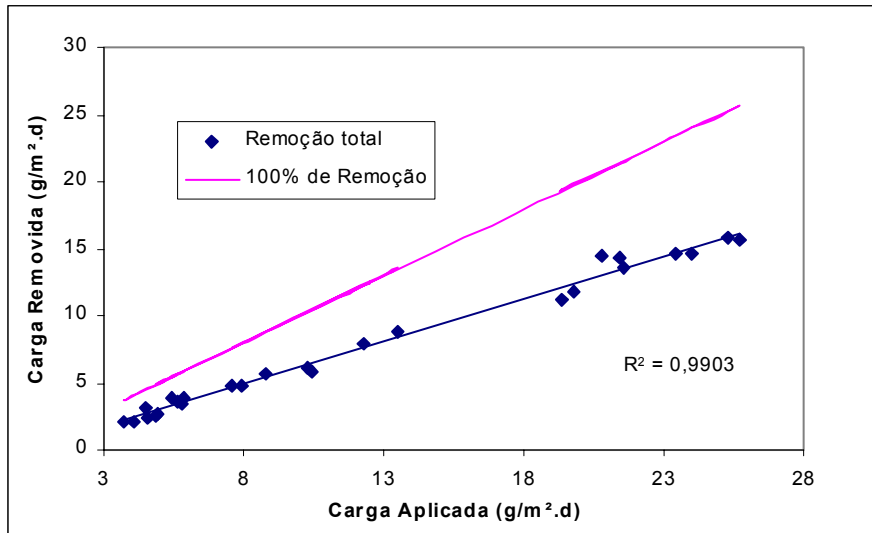
### 5.3.5 Critérios de Dimensionamento para CBR

Baseado em pesquisas já desenvolvidas é reconhecido que a incorporação da limitação na transferência de massa, difusão do substrato e difusão do oxigênio com as reações bioquímicas são necessárias na formulação de modelos cinéticos para CBR. Estes parâmetros podem ser muito importantes na performance geral dos sistemas de filme fixo, porém, eles são normalmente difíceis de ser medidos e difíceis de se ajustar um modelo na maioria dos casos. Percebe-se que no presente estágio de aplicação do processo de CBR para tratamento de efluentes altamente concentrados um modelo simplificado é muito mais útil para projeto.

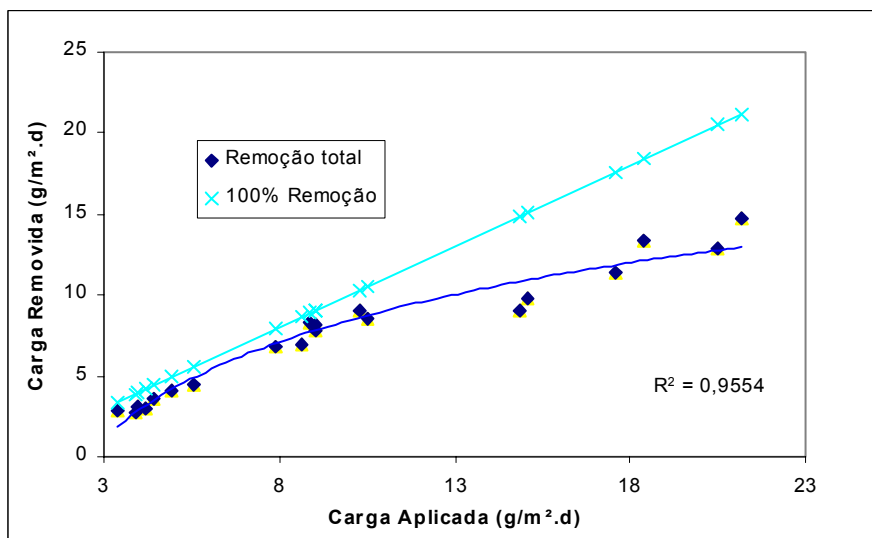
Neste estudo será apresentada uma aproximação analítica da cinética do processo de CBR para descrever a sua performance e formular relações de projeto para o efluente de um curtime de acabamento. Características especiais do estudo são a alta concentração de substrato entrando no processo, a utilização da DQOt para expressar o substrato disponível e a comparação entre duas configurações, sendo que na Configuração I precede o sistema de CBR um RA com decantador e na Etapa II, apenas o decantador precede o sistema de CBR.

A remoção de substratos carbonáceos por microrganismos no processo de CBR pode ser determinada com base na taxa de utilização de substrato por superfície de biofilme como uma função da carga aplicada de substrato.

Nas figuras 5.25 e 5.26 compara-se a carga de DQOt aplicada ao sistema de CBR com a carga removida por este nas Configurações I e II respectivamente.



**Figura 5.24.** Comparação entre carga de DQOt aplicada e removida no sistema de CBR na Configuração I.



**Figura 5.25.** Comparação entre carga de DQOt aplicada e removida no sistema de CBR na Configuração II.

Na figura 5.24, observa-se claramente que não há sobrecarga no sistema (como um todo) com a aplicação de cargas até 25 g/m<sup>2</sup>.dia no sistema de CBR, precedido pelo RA, pois a remoção de DQOt é diretamente proporcional a carga aplicada ao sistema.

Então a remoção de DQO para esta faixa de aplicação de carga pode ser ajustada por uma reação de primeira ordem, e a velocidade de difusão da DQO será controlada pela velocidade de difusão da DQO solúvel no biofilme. O oxigênio absorvido pelo biofilme se

difunde a uma velocidade suficiente para suprir a demanda dos microrganismos aeróbios para metabolizar a matéria orgânica solúvel.

O modelo ajustado à remoção de DQOt presente no efluente de curtumes de acabamento, os quais são reconhecidos como sendo de difícil degradabilidade, por CBR, precedido por RA é uma equação do tipo:

$$y = 0,64x - 0,2$$

Onde:  $y$  = carga removida de DQOt em g/m<sup>2</sup>.dia

$x$  = carga aplicada de DQOt em g/m<sup>2</sup>.dia

Para a Configuração II (figura 5.25) pode ser observado que a partir da concentração de aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup>.d a remoção de DQO cresce a taxas decrescentes. Sem a presença do reator acidogênico na Configuração II, provavelmente ocorreu, para concentrações acima de 10g/m<sup>2</sup>.d uma menor capacidade de assimilação da matéria orgânica pelo biofilme.

Novamente pode-se relacionar este comportamento à ausência da etapa de pré-acidificação, assim, a matéria orgânica com alto peso molecular que não sofreu as etapas de hidrólise, fermentação e acidificação, depende no sistema de CBR da área de biofilme disponível onde ocorrerá a quebra destas moléculas para que posteriormente este substrato possa seguir o caminho de degradação dos compostos de baixo peso molecular.

O modelo ajustado à remoção de DQOt presente no efluente de curtumes de acabamento, por CBR, precedido apenas por um decantador primário é uma equação do tipo:

$$y = 6,2 \ln(x) - 5,8$$

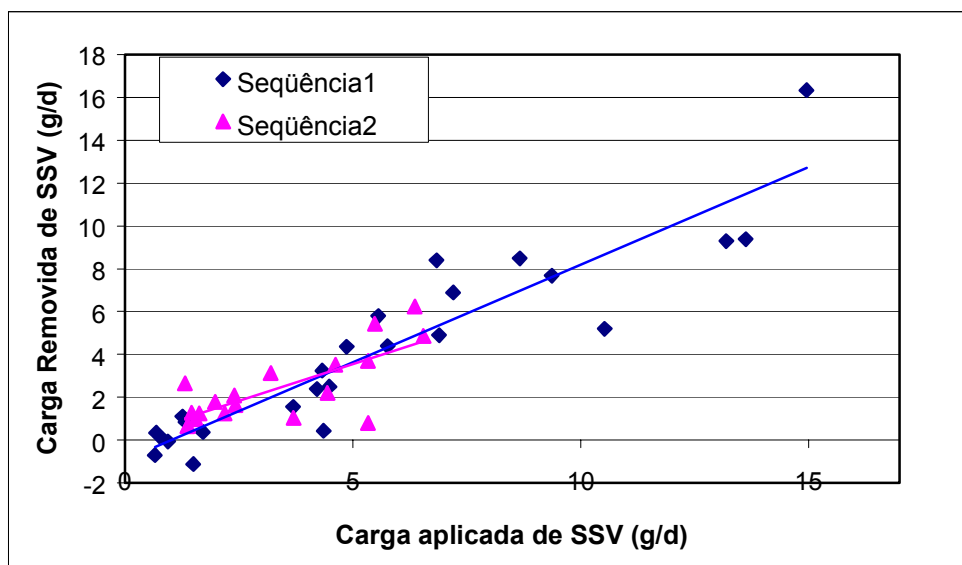
Onde:  $y$  = carga removida de DQOt em g/m<sup>2</sup>.dia

$x$  = carga aplicada de DQOt em g/m<sup>2</sup>.dia

A superfície específica de biofilme utilizada neste estudo foi de 95 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Os materiais para meio suporte disponíveis atualmente no mercado podem ter superfícies específicas de até 200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, assim, os TDH podem ser reduzidos, otimizando o volume dos reatores e conseqüentemente da estação de tratamento.

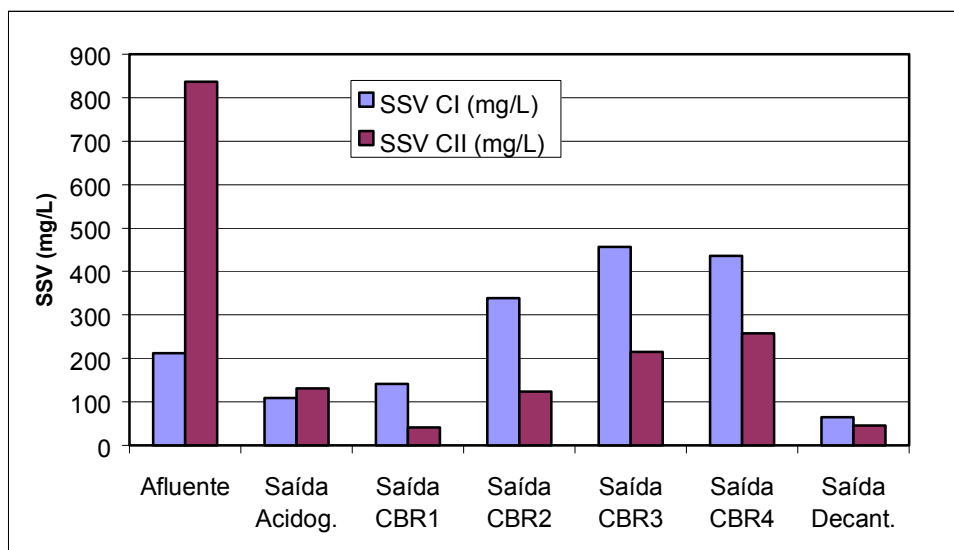
### 5.3.6 Influência do RA sobre a Remoção de Sólidos Suspensos no Sistema de CBR

De acordo com a Figura 5.27, onde a seqüência 1 refere-se a Configuração I e a seqüência 2 refere-se a Configuração II, pode-se observar que a presença da etapa de pré-acidificação não influenciou na qualidade do efluente final decantado em relação a quantidade de SS. Para as duas configurações a linha de tendência que melhor se ajustou aos pontos relacionando a carga de SSV aplicada com a carga de SSV removida apresentou características semelhantes.

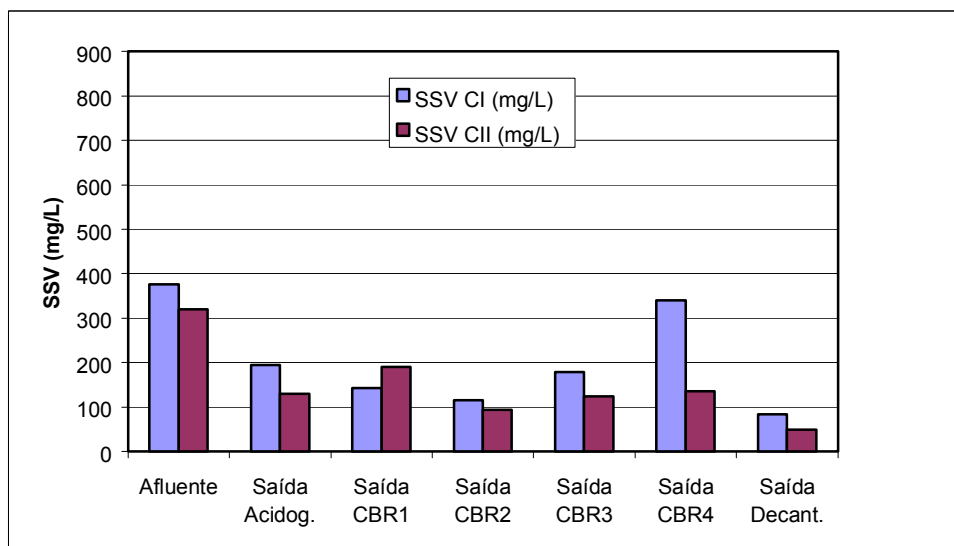


**Figura 5.26:** Carga de SSV aplicada x removida nas Configurações I e II (seqüência 1 e 2 respectivamente).

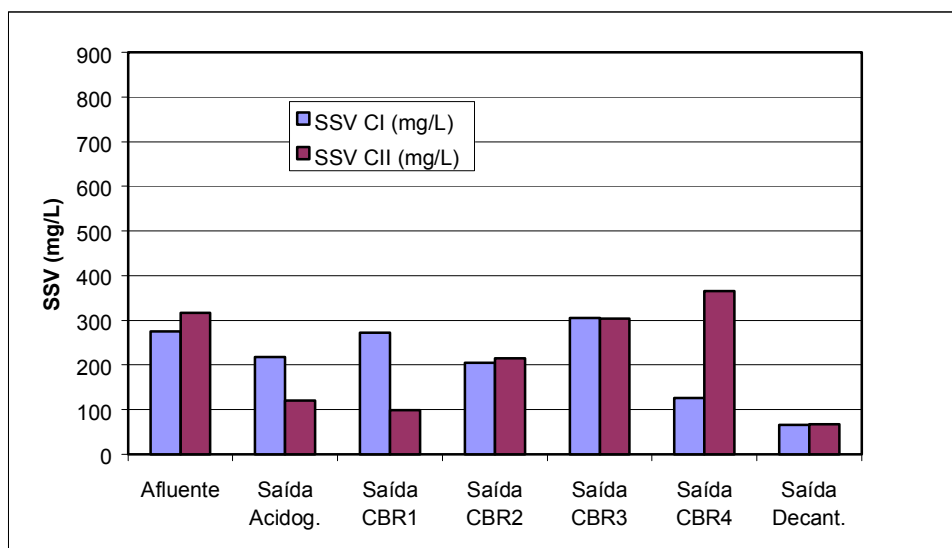
Nas Figuras 5.27, 5.28 e 5.29, são comparadas as concentrações de SSV nos pontos de coleta, para os TDH de 90, 45 e 22 horas no sistema de CBR, com e sem a presença do RA. Observa-se que nos CBR, há uma tendência de aumento na concentração de SSV na segunda, terceira e quarta unidade. Este crescimento na concentração de SSV no líquido se dá devido à síntese de células de organismos responsáveis pela formação de biofilme e posterior desprendimento do biofilme que é regulado pelo arraste devido à força de cisalhamento, decréscimo da respiração endógena e destruição pela cadeia alimentar. Estes SS apresentam boas características de sedimentação, sendo que a concentração de SSV no efluente final decantado foi de 53, 84 e 66 mg/L na CI para os TDH de 90, 45 e 22 horas respectivamente e 46, 49 e 67 mg/L na CII para os TDH de 90, 45 e 22 horas respectivamente.



**Figura 5.27** Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para o TDH de 90 horas.



**Figura 5.28** Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para o TDH de 45 horas.



**Figura 5.29.** Comparação entre a concentração de SSV nas duas configurações estudadas, para o TDH de 22 horas.



## 6. CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O desempenho do sistema como um todo foi considerado satisfatório, apresentando na Configuração I eficiência na faixa de 63 a 69% de remoção de DQOt para o TDH total no sistema variando de 36 a 146 horas e na Configuração II, eficiência de 70 a 87% de remoção de DQOt para TDH variando de 24 a 98 horas. As eficiências médias na CII foram, em geral, superiores a CI, para todos os parâmetros estudados. Estas diferenças foram influenciadas pela mudança no processo de fabricação industrial que ocorreu entre a operação das duas configurações, dificultando a comparação direta entre os resultados. O efluente na CII apresentou características de maior degradabilidade que na CI. O efeito da alteração nas características do efluente pode ser comprovado observando-se as relações entre DBO/DQO nos pontos de coleta (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13).

As análises de carga aplicada e removida de matéria orgânica solúvel nos CBR (Figura 5.10) indicaram que existe um benefício na utilização do RA, o que pode ser observado pela maior tendência de remoção de carga orgânica na Configuração I em relação à carga aplicada, ou seja, o RA promoveu hidrólise, fermentação e acidificação da matéria orgânica refratária, facilitando a ação dos microorganismos nos CBR. Assim, foi possível a proposição de modelos para dimensionamento de CBR para as duas configurações (Figuras 5.25 e 5.26), dentro da faixa de aplicação de carga estudada.

Foram obtidas as seguintes relações, como critérios de dimensionamento de CBR para efluentes de curtume que realizam as etapas de recurtimento e acabamento de couros:

- CONFIGURAÇÃO I - Reator Acidogênico + Decantador + CBR  
 $y = 0,64x - 0,2$
- CONFIGURAÇÃO II - Decantador + CBR  
 $y = 6,2\ln(x) - 5,8$

A característica de lenta biodegradação do efluente pode ser comprovada nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, onde a curva de desempenho do sistema de tratamento (% média de remoção de DQOt ao longo das unidades de tratamento) demonstra que o efluente apresenta um nível máximo de degradação, observado principalmente para os TDH de 90 e 48 horas no sistema de CBR. Deste modo, a adição de mais estágios não apresenta acréscimos significativos de eficiência ao processo.

A nitrificação ocorreu em todas as etapas, com acréscimos significativos para TDH mais elevados. A eficiência de nitrificação variou de 3,5 a 64,5% de NH<sub>3</sub>-N oxidado para a faixa de TDH total no sistema de 36 a 146 horas (Configuração I) e variou de 2,6 a 64,6% de NH<sub>3</sub>-N para TDH variando de 24 a 98 horas (na Configuração II).

Também foi difícil a comparação da eficiência de remoção de Cr devido as grandes diferenças de Cr afluente nas duas configurações sendo que as eficiências de remoção de Cr para TDH total estão apresentadas na tabela 6.1.

**TABELA 6.1.** Remoção média total de Cr no sistema de tratamento.

		<b>Afluente (mg/L)</b>	<b>Efluente (mg/L)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>CI</b>	<b>E1</b>	15.48	7.74	50.00
	<b>E2</b>	18.99	6.71	64.67
	<b>E3</b>	13.57	9.08	33.09
<b>CII</b>	<b>E1</b>	44.33	4.54	89.76
	<b>E2</b>	43.18	4.09	90.53
	<b>E3</b>	30.11	7.69	74.46

Observou-se que a utilização de vários estágios de CBR para efluentes de difícil degradação proporcionou maior eficiência ao processo, pois permite o desenvolvimento de culturas bacterianas com baixa taxa de crescimento e reprodução, que consomem substratos complexos.

A eficiência de remoção de SS não sofreu influência das configurações avaliadas, como pode ser constatado na Figura 5.27, onde são relacionadas carga aplicada e carga removida de SSV nos CBR.

É importante considerar que a superfície específica de biofilme utilizada nesta pesquisa foi de 95 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, sendo que atualmente existem materiais que oferecem uma superfície específica de até 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Deste modo, no dimensionamento de um sistema de CBR o TDH terá uma redução significativa e, conseqüentemente o volume dos reatores será otimizado, para as faixas de carga aplicadas por área de biofilme, viabilizando a sua utilização para sistemas reais.

## 7. RECOMENDAÇÕES

Este estudo forneceu resultados preliminares sobre as vantagens na utilização de uma etapa de pré-acidificação no tratamento de efluentes dificilmente degradáveis por CBR. Para este caso, foram avaliadas as eficiências do processo em relação a alguns parâmetros como a remoção de matéria orgânica, cromo, nitrificação e desnitrificação e sólidos suspensos. Em função destes resultados foram ajustados modelos de dimensionamento de CBR, precedidos por RA e decantador ou somente por decantador.

Como complemento a esta pesquisa, o estudo das duas configurações em paralelo seria útil, pois possibilitaria verificar a efetiva vantagem da utilização do RA precedendo o processo de CBR. Assim, seriam reduzidas ao mínimo as variáveis que podem influenciar nos resultados como a temperatura, características do efluente, entre outras.

Para uma melhor avaliação do processo, um estudo em escala piloto proporcionaria resultados mais próximos da realidade, e alguns aspectos poderiam ser detalhados como:

- A utilização de um meio suporte com maior superfície específica verificando a eficiência de remoção da matéria orgânica dificilmente degradável; nitrificação e desnitrificação, remoção de cromo e sólidos suspensos, para menores TDH;
- Produção, caracterização e destino final do excesso de lodo;
- Comportamento do sistema de tratamento com a aplicação de maiores cargas de matéria orgânica por superfície de biofilme, avaliando a aplicabilidade dos modelos propostos e a possibilidade de extrapolação das curvas geradas;
- Coleta e análise do gás produzido no Reator Acidogênico, bem como, dos sólidos presentes dentro deste, sólidos decantados e amostras da saída do RA, antes do decantador. Assim, será possível uma análise mais profunda da hidrólise e acidificação nesta unidade de tratamento, de modo a verificar os melhores TDH e condições de operação para este tipo de efluente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ALEXIOU, I. E., ANDERSON, G.K., EVISON, L.M. 1994.** Design of pré-acidification reactors for the anaerobic treatment of industrial wastewater. Water Science and Technology Oxford, V.29, n.9, p. 199 – 204.
2. **APHA; AWWA; WEF. 1998.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>th</sup> ed. Washington, DC: APHA.
3. **BAILEY, D.G., TUNICK, M.H., FRIEDMAN, A A., 1984.** Anaerobic treatment of tannery wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38, 1983, Purdue University. Proceedings. Stoneham: Butterworth. P.673 – 682.
4. **BARROS, M. A S. D., SOUSA, E. F.** O elemento cromo e suas características. Monografia disponível na internet site: <http://www.icp.csia.es.cyted/> (acessado em 09/2002).
5. **BEAL, L.B. 1995.** Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curtume. Dissertação de Mestrado – IPH, 1995.
6. **BORZACONI, L. LÓPEZ, I., ARCIA, E., CARDELINO, L., CASTAGNA, A. E VIÑAS, M. 1998.** Modelo de flujo e expresion cinetica para un sistema de biodiscos.
7. **BRAILE, P.M. 1979.** Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo: CETESB. P.764.
8. **CHEN, H. G., OZAKI, H. e TERASHIMA, Y. 1989.** Modeling of the simultaneous removal of organic substances and nitrogen in a biofilm.
9. **CHERNICHIARO, C. A L. e VLIET, M. 1996.** Strategies for pollution control in tanneries located in Minas Gerais state, Brazil case study. Water Science and Technology, V. 34, n°.11, p. 201 – 207.
10. **CHOI, E. e RIM, L.M. 1994.** Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. Water Science and Technology, V. 21, p. 791 – 084.
11. **CLANCY, P. B., VENKATARAMAN, N. e LYND, L.R. 1992.** Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. Water Science and Technology, V. 25, p. 51 – 60.
12. **CLARCK, J.H., MOSENG, E. M. e ASANO, T. 1978.** Performance of a rotating biological contactor under varying wastewater flow. Journal Water Pollution Control Federation, (maio).

13. **COSSICH, E. S. e TAVARES, C. R. G. 1999** Biossorção do Cromo. Monografia Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química.
14. **COSTLEY, S. C., WALLIS, F. M. 2001.** Bioremediation of heavy metals in a synthetic wastewater using a Rotating Biological Contactor. Water Research, V.35, No.15, p.3715 – 3723.
15. **CUDINACH, R. G. 1988.** La Tecnologia de los R.B.C.(Contactores Biologicos Rotativos). Tecnologia del Agua, nº 46, p. 54 - 67.
16. **DEL BORGHI, M., PALAZZI, E., PARISI, F. and FERRAILOLO, G. 1985.** Influence of Process Variables on the Modeling and Design of a Rotating Biological Surface, Water Research, V.19, No.5, p.573 – 580.
17. **EASTMAN, J.A., FERGUSON, J.F. 1981.** Solubilization of particulate organic carbon during the phase of anaerobic digestion. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, Vol. 53, No. 3, p. 352-365.
18. **GALIL, N. e REBHUN, M. A 1990,** Comparative study of RBC and activated sludge in biotreatment of wastewater from an integrated oil refinery. 44<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, p. 711 – 717.
19. **GHOSH, S., OMBREGT, J. P., PIPYN, P. 1985.** Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. Water Research, V.24, No.4, p.499 – 505.
20. **GHOSH, S. e POHLAND, F.G. 1974.** Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion. Journal of Water Pollution Control Federation, Vol. 19, nº.9, p. 1083-1088.
21. **GÖNENÇ, E. e HARREMOËS, P. 1985.** Nitrification in rotating disc systems-I. Water Research, V.19, No.9, p.1119 – 1127.
22. **GÖNENÇ, E. e HARREMOËS, P. 1990.** Nitrification in rotating disc systems-II. Water Research, V.24, No.4, p.499 – 505.
23. **GOULD, M. S., GENETELLI, E. J., 1976.** Heavy metals distribution in anaerobically digested sludges. In: Industrial Waste Conference, 330. Purdue University. P. 689 – 699.
24. **GRADY JR, G., LIM, H.C. 1980.** Biological wastewater treatment-theory and application. Cap.19 e 21.
25. **GUJER, W., ZEHNDER, A. J. B. 1983.** Biological wastewater treatment. New York: Marcel Dekker. P:963.
26. **HAMILTON, W. 1998.** Microbiology and microbial ecology of sulphate reducing bacteria. The biological sulphur cycle – Environmental Science and Technology. Chapter 16.

27. **HAMODA, M.F. e WILSON, F. 1990.** Kinetic analysis of rotating biological contactors treating high strength wastes. 44<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, p 183 – 190.
28. **HANAKI, K., MATSUO, T. 1986.** Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate. Water Science and Technology, V. 39, p.958.
29. **HAO, O., HENDRICKS, G. F. 1975.** RBR remove nutrients. Water Sewage, wks.122, 48-50, 70-73.
30. **HARTMAN, C. 1967.** Influence of turbulence on the activity of bacterial slimes. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 50, p. 61-72.
31. **HAYES, T. D., THEIS, T. L. 1978.** The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, Vol. 50, p. 61-72.
32. **HENZE, M., HARREMOËS, P. 1983.** Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. Water Science and Technology, V. 15, p. 1 – 101.
33. **HOINACKI, E. 1989.** Peles e couros: origens, defeitos. 2<sup>a</sup>.Edição Porto Alegre: SENAI.
34. **IZA, J., COLLERAN, E. PARIS, J.M. e WU, W. M. 1991.** International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: summary paper. Water Science and Tchnology, V.24, n 8, p.1-16.
35. **JERIS, J.S., McCARTY, P.L., 1965.** The biochemistry of methane fermentation using C<sup>14</sup> tracers. Water Pollution Control Federation, Washington, V. 37, n. 2, p. 178-192.
36. **KEHRBERGER, G. J., BUSH, A. W. 1971.** Mass transfer effects in a maintaining aerobic conditions in film flow reactors. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 13, p. 1514.
37. **KHURSHEED, A., SIDDIQI, R.H. 1991.** Treatment of tannery wastewater by upflow anaerobic sludge blanket reactor. In: Industrial Waste Conference, 45, Purdue University. Proceedings Chelsea: Lewis. P. 403-408.
38. **KLIMIUK, E., HULL, M., JANCZUKOWICZ, W. 1991.** Comparative Studies of Activated Sludge and Rotating Biological Disc Process (I). Purdue Industrial Waste Proceedings Chelsea: Michigan. P. 331-337.
39. **KONRAD e CASTILHOS. 2001.** Atividade microbiana em um planossolo após a adição de resíduos de curtume. Revista Brasileira de Agrociência, V.7, No.2, p.131 – 135.
40. **KORNEGAY, B. H., ANDREWS, J. F. 1968.** Kinetics of fixed film biological reactors. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 40, p. R460.

41. **KUMAR, N.J., KHANNA, P. 1991.** Management of tannery effluent through chemical and biological treatment. CONGRESSO DE LA IULTCS, 21., Barcelona. T-3.6, p.597-606.
42. **LEW e ANDOWSKI. 1996.** Past, Present and Future of the CBR Industry. Water/Engineering & Management, p.31 – 34.
43. **MASSEY, M.L., POHLAND, F.G. 1978.** Phase separation of anaerobic stabilization by kinetics controls. Journal of Water Pollution Control Federation, V50, p. 2204-2222.
44. **MASUDA, S. WATANABE, Y. e ISHIGURO, M. 1991.** Biofilm properties and simultaneous nitrification and denitrification in aerobic rotating biological contactors. Water Science and Technology, V. 23, n.7 p. 1355 – 1364.
45. **MATA-ALVAREZ, J., SANS, C., CECCHI, F. 1991.** Tratamiento biotecnológico de las aguas residuales procedentes de las industrias del curtición vegetal. In Congreso de La Iultcs, 21., Barcelona. T-3.9, p. 633 – 641.
46. **McCARTY, L.P. 1964.** Anaerobic waste treatment fundamentals: chemistry and microbiology, toxic materials and their control. Part one and three.
47. **METCALF & EDDY, Inc. 1991.** Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. 3<sup>rd</sup> edition.
48. **MITTMANN, C. H. Z. 1995.** Tratamento Anaeróbio-Aeróbio para Efluente de Curtume de Acabamento. Dissertação de Mestrado – IPH, 1999.
49. **MOSEY, F. E. 1976.** Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion sludge. Water Pollution Control, Washington. P. 10 – 20.
50. **NAGASE, M., MATSUO, T. 1982.** Interações entre bactérias degradadoras de aminoácidos e bactérias metanogênicas na digestão anaeróbia. Biotechnology and Bioengineering, V.24, p. 2227 – 2239.
51. **NOVAES, R. N. 1986.** Microbiology of anaerobic digestion. In: International Seminar in Tropical Countries, São Paulo – CETESB.
52. **OKABE, S., OZAWA, Y., HIRATA, K e WATANABE, Y. 1996.** Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilms and reactor performance at various C:N ratios. Water Research, V.30, No.7, p.1563 – 1572.
53. **O'ROURKE, T.J. 1968.** Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures. Stanford: Stanford University. Tese (Doutorado).
54. **PAVLOSTATHIS, S.G., GIRALDO-GOMEZ, E. 1991.** Kinetics of anaerobic treatment. Water Science and Technology, V.24, nº 8, p. 35 – 59.

55. **POON, C. P. C., CHAO, Y. e MIKUCKI, W. J. 1979.** Factors controlling rotating biological contactor performance. Journal Water Pollution Control Federation, Vol.51, No. 3.
56. **POSTGATE, J.R. 1984.** The sulphate reducing bacteria. 2<sup>a</sup> Ed. London: CambridgeUniversity, p. 208.
57. **RAMALHO, R.S. 1983.** Introduction to Wastewater Treatment Process. Cap.6, p.411.
58. **ROMLI, M., GREENFIELD, P. F., LEE, P. L. 1994.** Effect of recycle on a two-phase high-rate anaerobic wastewater treatment system. Water Research, Oxford, V:28, n° 2, p. 475 – 482.
59. **SCHAUER, N. L., FERRY, J. G. 1980.** Metabolism of formate in methanobacterium formicium. Journal of Bacteriology. V132, n°3, p.800 – 807.
60. **SENAI. 1994-** Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume. SENAI.
61. **SENDIC, M. V. 1986.** Tratamiento biológico de un efluente de alta concentración con un sistema de discos rotatorios. Facultad de Ingeniería de Uruguay.
62. **SHIEH, W. K. 1982.** Mass transfer in a Rotating Biological Contactor. Water Research, V. 16, p. 1071.
63. **SHIN, H. S., JUNG, J. Y., BAE, B. U., PAIK, B. C. 1995.** Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulfate and sulfide. Water Environmental Research, V: 67, n°. 5, p.802-806.
64. **VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. 1995.** Biosorption of heavy metals. American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, p.235-251.
65. **WATANABE, Y., MASUDA, S. e ISHIGURO, M. 1992.** Simultaneous nitrification and denitrification in micro-aerobic biofilms. Water Science and Technology, V.26, n° 3-4, p. 511 – 522.
66. **WENG, C. N. , MOLOF,A. H. 1974.** Nitrification in the biological fixed-film RDS. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 46, p. 1674 - 1685.
67. **WILLIANSO, K., McCARTY, P. L. 1976.** A model of substrate utilization by bacterial films. Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 48, p. 9.
68. **WILSON, F. 1993.** Kinetics and reaction order in rotating biological contactors using TOC. Water Research, V. 27, n°.5, p. 1423-1429.
69. **ZEHNDER, J.B., INGVORSEN, K., MARTI, T. 1981.** Microbiology of methane bacteria. Anaerobic Digestion, P. 45 – 68.
70. **ZEIKUS, J. G. 1980.** Chemical and fuel production by anaerobic bacteria. Ann. Rev. Microbiology. V.34, p.423 – 464.



71. **ZOETEMEYER, R. J. 1982.** Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process. Water Research, Oxford, V. 16, p. 313-321.

## **ANEXOS**





**TABELA A3: RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ESTAÇÃO PILOTO TRH CBR=23h - CONFIGURAÇÃO I**

Ponto de Coleta	nº dias	pH	DBO (mg/L)	DQO T (mg/L)	DQO SOL (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	NTK (mg/L)	NH3 (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	PO4 (mg/L)	Cr (mg/L)
AFL	5	6.37	700.00	1972.24	851.53	440.00	340.00	54.75	22.55	0.00	2.94	465.08	0.00	15.38
	7	6.49	700.00	2052.19	1043.42	365.98	346.54	59.55	22.62	0.00	8.25	378.10	0.00	13.58
	12	6.38	960.00	2228.06	1196.42	512.00	368.00	70.90	28.10	0.00	2.16		0.00	21.08
	14	6.35	1040.00	2228.06	1256.59	212.00	160.00	71.42	27.58	0.00	2.54		0.00	12.52
	19	6.70	840.00	2814.48	1222.08	388.00	268.00	95.65	28.69	0.00	2.25	329.16	0.00	15.62
	21	6.63	880.00	1731.99	1207.83	345.26	322.36	70.64	27.36	0.00	2.78	335.46	0.00	11.72
	26	6.39	720.00	2675.64	1051.55	312.50	302.50	93.32	25.98	0.00	2.20	255.38	0.00	11.09
	28	6.42	750.00	2148.45	1164.92	142.00	92.00	60.07	23.78	0.00	2.41		0.00	7.54
	<b>Média</b>	6.47	823.75	2231.39	1124.29	339.72	274.93	72.04	25.83	0.00	3.19	352.64	0.00	13.57
SAIDANT	5	6.73	650.00	2065.52	911.49	278.00	190.00	57.63	24.62	0.00	2.13	352.58	0.00	14.13
	7	6.78	600.00	1852.30	992.78	305.31	298.78	56.19	20.84	0.00	8.74	280.09	0.00	10.80
	12	6.75	840.00	2420.99	1167.76	484.00	328.00	66.52	27.33	0.00	2.18		0.00	17.54
	14	6.87	840.00	2463.04	1196.42	320.00	150.00	68.32	28.87	0.00	2.98		0.00	14.29
	19	7.19	800.00	2301.72	1293.29	212.00	158.00	65.49	29.65	0.00	2.01	271.58	0.00	11.24
	21	7.02	840.00	2244.75	1259.11	300.31	289.35	61.10	27.87	0.00	2.69	249.45	0.00	10.64
	26	6.72	640.00	2052.08	966.52	256.36	205.45	65.66	24.94	0.00	2.13	165.25	0.00	10.84
	28	6.74	650.00	1989.73	1054.38	210.00	122.00	61.06	24.81	0.00	2.00		0.00	8.58
	<b>Média</b>	6.85	732.50	2173.77	1105.22	295.75	217.70	62.75	26.12	0.00	3.11	263.79	0.00	12.26
SAID1	5	7.27	450.00	1605.77	661.34	213.00	193.00	54.03	26.75	0.00	2.19	423.13	0.00	14.76
	7	7.34	500.00	1737.70	706.20	356.74	322.25	53.31	24.39	0.00	8.76	356.10	0.00	12.74
	12	7.35	840.00	1836.35	742.61	356.00	284.00	62.91	26.56	0.00	2.69		0.00	22.20
	14	7.29	800.00	2460.18	962.29	1118.18	890.91	69.61	27.84	0.00	3.17		0.00	37.57
	19	7.80	480.00	1834.54	879.20	79.00	48.00	59.81	29.65	0.00	2.55	310.90	0.00	10.79
	21	7.34	600.00	1521.19	877.30	336.25	300.15	60.33	28.62	0.00	3.15	315.26	0.00	7.31
	26	7.28	360.00	1629.76	743.47	140.00	133.00	61.01	26.91	0.00	1.99	224.05	0.00	10.15
	28	7.21	350.00	1502.21	665.06	72.00	4.00	57.54	24.04	0.00	2.98		0.00	7.54
	<b>Média</b>	7.36	547.50	1765.96	779.68	333.90	271.91	59.82	26.85	0.00	3.44	325.89	0.00	15.38
SAID2	5	7.26	220.00	1052.75	443.71	184.00	146.00	50.91	26.80	0.00	4.69	536.25	0.00	12.60
	7	7.26	290.00	1492.50	474.80	256.61	231.12	55.71	25.88	0.00	0.00	352.60	0.00	12.33
	12	7.28	540.00	1289.19	551.59	516.00	380.00	58.78	27.84	0.00	3.39		0.00	21.77
	14	7.24	660.00	1730.15	780.82	608.00	444.00	93.85	28.87	0.00	2.77		0.00	17.14
	19	7.72	240.00	1264.81	620.95	88.00	50.00	58.68	27.84	0.00	2.67	355.48	0.00	10.10
	21	7.29	280.00	1093.89	581.07	258.64	222.98	61.88	28.10	0.00	2.98	356.45	0.00	11.63
	26	7.24	180.00	1176.26	483.68	143.00	133.00	55.52	27.66	0.00	2.00	283.50	0.00	9.37
	28	7.18	225.00	1162.09	474.24	66.00	26.00	51.69	27.28	0.00	2.45		0.00	7.20
	<b>Média</b>	7.31	329.38	1282.71	551.36	265.03	204.14	60.88	27.53	0.00	2.62	376.86	0.00	12.77
SAID3	5	7.18	180.00	1106.05	354.56	70.00	61.00	51.92	26.61	0.00	2.50	545.78	0.00	9.48
	7	7.21	250.00	1146.03	356.66	376.95	355.87	53.10	25.72	0.00	9.01	407.50	0.00	18.23
	12	7.20	260.00	1257.71	413.09	134.00	134.00	56.21	27.89	0.00	5.12		0.00	15.25
	14	7.16	500.00	1500.89	499.05	448.00	256.00	61.36	27.84	0.00	3.92		0.00	14.43
	19	7.58	290.00	1492.70	507.01	928.00	892.00	82.50	28.64	0.00	3.12	384.60	0.00	8.77
	21	7.45	180.00	1008.43	477.58	356.15	336.51	53.63	28.36	0.00	3.99	388.87	0.00	10.35
	26	7.19	200.00	1020.37	392.99	167.90	159.30	53.82	25.97	0.00	2.67	307.60	0.00	9.41
	28	7.14	310.00	1238.62	369.37	336.00	246.00	62.04	27.40	0.00	3.26		0.00	11.87
	<b>Média</b>	7.26	271.25	1221.35	421.29	352.13	305.09	59.32	27.31	0.00	4.20	406.87	0.00	12.22
SAID4	5	7.28	240.00	866.19	300.69	152.00	86.00	47.16	24.49	0.00	3.33	555.58	0.00	6.42
	7	7.17	260.00	854.12	293.14	179.18	158.84	66.76	23.05	0.00	8.81	457.80	0.00	16.29
	12	7.32	280.00	885.95	360.56	168.00	130.00	52.34	25.78	0.00	4.16		0.00	12.60
	14	7.29	330.00	1362.22	518.16	222.00	162.00	55.17	25.78	0.00	5.00		0.00	9.90
	19	7.95	190.00	1150.86	485.30	148.00	88.00	56.72	26.04	0.00	4.98	422.12	0.00	10.01
	21	7.56	100.00	1264.80	431.05	177.85	159.87	62.10	28.62	0.00	5.51	419.98	0.00	8.82
	26	7.33	200.00	1247.12	324.03	224.00	166.60	52.99	26.37	0.00	2.75	363.53	0.00	9.61
	28	7.15	210.00	1159.26	293.79	114.00	60.00	63.07	26.58	0.00	5.12		0.00	13.81
	<b>Média</b>	7.38	226.25	1098.81	375.84	173.13	126.41	57.04	25.84	0.00	4.96	443.80	0.00	10.93
SAIDANT	5	7.28	165.00	759.58		92.00	43.00	42.74	25.69					5.79
	7	7.17	150.00	772.90		99.68	89.96	45.72	25.96					10.45
	12	7.32	160.00	897.94		126.00	106.00	49.50	26.02					9.48
	14	7.29	220.00	960.00		136.00	54.00	55.17	26.69					8.28
	19	7.94	150.00	903.03		61.00	32.00	56.97	28.10					7.30
	21	7.56	190.00	846.05		96.68	90.04	51.50	27.46					8.38
	26	7.33	150.00	683.08		88.00	60.25	50.25	24.58					7.80
	28	7.15	190.00	609.39		83.00	55.00	53.25	25.98					15.17
	<b>Média</b>	7.38	171.88	804.00		97.80	66.28	50.64	26.31					9.08



**TABELA A5: RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ESTAÇÃO PILOTO TRH CBR=45h - CONFIGURAÇÃO I**

Ponto de Coleta	nº dias	pH	DBO (mg/L)	DQO T (mg/L)	DQO SOL (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	NTK (mg/L)	NH3 (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	PO4 (mg/L)	Cr (mg/L)
AFL	5	6.87	600	1243.90	782.93	454.17	266.67	69.15	37.72	0.00	1.80	454.04	0.00	26.55
	7		700	2025.26	921.12					0.00			0.00	
	12	6.89	650	2165.12	716.74	131.43	95.71	55.29	32.88	0.00	0.00	243.64	0.00	16.13
	14	6.92	700	2146.40	789.14	481.67	363.30	53.38	32.41	0.00	2.14	268.22	0.00	75.00
	19	6.75	900	1718.52	1207.02	924.60	716.15	71.96	48.14	0.00	0.00	145.66	11.32	21.33
	21	6.72	1600	3259.26	814.04	201.96	158.88	96.04	37.17	0.00	2.06	286.86	0.00	76.87
	<b>Média</b>	<b>6.83</b>	<b>858.33</b>	<b>2093.08</b>	<b>871.832</b>	<b>438.77</b>	<b>320.14</b>	<b>69.164</b>	<b>37.663</b>	<b>0</b>	<b>1.2009</b>	<b>279.68</b>	<b>1.89</b>	<b>43.176</b>
SECAIDANT	5	7.45	550	1068.29	841.46	112.00	91.00	61.27	36.77	0.00	0.00	444.78	0.00	13.35
	7		650	1655.12	755.13					0.00			0.00	
	12	7.57	500	1734.76	673.3	112.00	83.00	51.71	33.01	0.00	0.00	245.42	0.00	13.70
	14	7.78	600	1969.98	629.86	123.00	92.00	50.52	31.10	0.00	2.03	243.68	0.00	15.47
	19	7.54	800	1511.11	757.89	261.53	207.69	71.96	44.80	0.00	1.91	381.08	9.80	22.42
	21	7.06	1100	2014.81	1094.74	216.67	175.00	69.82	38.48	0.00	1.81	275.04	0.00	29.53
	<b>Média</b>	<b>7.48</b>	<b>700</b>	<b>1659.01</b>	<b>792.063</b>	<b>165.04</b>	<b>129.74</b>	<b>61.056</b>	<b>36.832</b>	<b>0.00</b>	<b>1.1503</b>	<b>318</b>	<b>1.63</b>	<b>18.894</b>
SCAIR1	5	7.68	475	1631.71	587.75	785.71	595.24	54.92	35.23	0.00	1.82	477.66	0.00	31.30
	7		550	1036.96	548.99					0.00			0.00	
	12	7.71	200	764.47	369.19	79.00	66.00	45.76	32.88	0.00	0.00	317.80	0.00	8.63
	14	7.83	280	602.76	345.06	155.74	121.31	46.23	28.96	0.00	1.88	286.72	0.00	12.97
	19	7.65	520	859.26	542.64	130.77	105.13	64.1	42.42	0.00	1.81	499.12	8.80	14.83
	21	7.76	450	1540.74	776.53	65.00	61.00	61.25	36.22	0.00	1.85	569.44	0.00	17.16
	<b>Média</b>	<b>7.726</b>	<b>412.5</b>	<b>1072.65</b>	<b>528.36</b>	<b>243.24</b>	<b>189.74</b>	<b>54.452</b>	<b>35.142</b>	<b>0.00</b>	<b>1.4711</b>	<b>430.15</b>	<b>1.47</b>	<b>16.978</b>
SCAIR2	5	7.68	100.00	329.27	385.18	81.18	74.12	43.99	26.81	0.00	4.12	583.70	0.00	3.05
	7		220.00	665.14	305.14					0.00			0.00	
	12	7.51	110	573.35	224.41	121.05	77.63	38.61	23.59	0.00	9.30	396.40	0.00	8.03
	14	7.3	110	426.34	214.76	200.00	154.10	36.22	18.11	0.00	9.49	344.84	0.00	10.94
	19	7.1	290	488.89	257.28	110.61	98.48	51.95	30.74	0.00	7.20	579.00	0.00	12.83
	21	7.5	470	770.37	439.72	82.00	63.00	52.9	35.27	0.00	1.91	395.66	0.00	10.78
	<b>Média</b>	<b>7.42</b>	<b>216.67</b>	<b>542.23</b>	<b>304.42</b>	<b>118.97</b>	<b>93.47</b>	<b>44.73</b>	<b>26.90</b>	<b>0.00</b>	<b>6.40</b>	<b>459.92</b>	<b>0.00</b>	<b>9.13</b>
SCAIR3	5	6.88	50	300.00	217.05	59.00	56.00	41.99	24.34	0.00	10.20	595.28	0.00	3.35
	7		160	489.18	298.47					0.00			0.00	
	12	6.62	110	485.15	205.11	416.00	352.00	47.66	21.21	0.00	13.97	427.42	0.00	18.90
	14	6.48	70	426.34	214.76	127.63	115.80	29.07	15.73	0.00	17.74	380.14	0.00	8.44
	19	6.13	130	355.56	187.12	90.14	77.46	49.57	28.96	0.00	8.14	612.50	11.44	9.00
	21	7.2	340	444.44	308.74	36.00	18.00	44.8	31.22	0.00	2.77	448.36	0.00	8.69
	<b>Média</b>	<b>6.66</b>	<b>143.33</b>	<b>416.78</b>	<b>238.54</b>	<b>145.75</b>	<b>123.85</b>	<b>42.62</b>	<b>24.29</b>	<b>0.00</b>	<b>10.56</b>	<b>492.74</b>	<b>1.91</b>	<b>9.68</b>
SCAIR4	5	5.95	24	168.29	129.26	50.54	34.41	44.56	25.68	0.00	10.80	610.22	0.00	3.00
	7		80	585.12	201.08					0.00			0.00	
	12	6.21	76	926.19	176.15	345.16	277.42	48.61	23.36	0.00	16.24	485.26	0.00	17.57
	14	6.3	48	367.53	190.63	132.00	100.00	32.89	17.63	0.00	17.12	401.58	0.00	7.56
	19	6.11	80	503.70	282.5	124.60	111.48	50.04	31.46	0.00	8.09	632.30	0.00	8.17
	21	6.55	250	651.85	205.83	176.47	152.94	47.66	30.03	0.00	3.74	509.52	0.00	10.03
	<b>Média</b>	<b>6.22</b>	<b>93.00</b>	<b>533.78</b>	<b>197.58</b>	<b>165.75</b>	<b>135.25</b>	<b>44.75</b>	<b>25.63</b>	<b>0.00</b>	<b>11.20</b>	<b>527.78</b>	<b>0.00</b>	<b>9.27</b>
SECAIDANT	5	5.95	20	212.19		33.00	26.00	38.55	25.15					2.70
	7		54	318.97										
	12	6.21	36	249.92		64.63	47.56	35.75	22.64					2.57
	14	6.3	36	249.92		61.00	56.00	28.12	17.63					4.78
	19	6.13	58	209.23		56.00	38.00	46.23	29.07					5.42
	21	6.55	98	385.19		83.00	76.00	43.61	30.38					5.00
	<b>Média</b>	<b>6.228</b>	<b>50.333</b>	<b>270.903</b>		<b>59.526</b>	<b>48.712</b>	<b>38.452</b>	<b>24.974</b>					<b>4.094</b>

**TABELA A6: RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ESTAÇÃO PILOTO TRH CBR=23h - CONFIGURAÇÃO II**

Ponto de Coleta	nº dias	pH	DBO (mg/L)	DQO T (mg/L)	DQO SOL (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	NTK (mg/L)	NH3 (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	PO4 (mg/L)	Cr (mg/L)
AFL	5	6.95	1600.00	2352.22	970.30	791.67	605.83	146.33	40.93	0.00	1.85	146.82	0.00	68.83
	7	6.83	1000.00	2484.53	984.99	165.71	150.00	77.17	34.42	0.00	0.00	271.66	0.00	16.00
	12	6.70		2185.59	1120.46	136.00	96.00	81.34	35.07	0.00	0.00	251.74	0.00	23.77
	14	6.81	750.00	1652.55	1169.95	412.50	265.63	320.67	35.98	0.00	0.00	203.42	0.00	25.54
	19	6.85	750.00	1777.22	977.63	696.00	464.00	60.19	31.66	0.00	0.00	235.78	0.00	24.46
	21	6.83		1503.80	881.47	72.00	71.00	57.57	30.09	0.00	1.98	314.82	0.00	22.08
	<b>Média</b>	6.83	1025.00	1992.65	1017.47	378.98	275.41	123.88	34.69	0.00	0.64	237.37	0.00	30.11
SACANTA	5	7.46	1100.00	1764.16	881.78	155.00	114.00	70.39	36.11	0.00	1.80	261.90	0.00	17.33
	7	7.24	750.00	2028.79	885.13	115.00	114.00	69.09	34.15	0.00	0.00	246.88	0.00	16.15
	12	7.15		1964.27	1092.79	119.00	95.00	68.04	36.11	0.00	0.00	243.34	0.00	23.08
	14	7.37	600.00	1425.61	977.63	190.00	136.00	72.48	35.72	0.00	0.00	225.50	0.00	16.00
	19	7.33	750.00	1686.08	897.49	182.20	140.00	60.71	31.27	0.00	0.00	219.78	0.00	14.69
	21	8.97		1443.04	833.39	90.00	79.00	56.00	28.91	0.00	1.62	175.04	0.00	10.85
	<b>Média</b>	7.59	800.00	1718.66	928.04	141.87	113.00	66.12	33.71	0.00	0.57	228.74	0.00	16.35
SABRIDA1	5	7.82	450.00	1646.55	749.70	134.57	109.88	58.66	30.24	0.00	1.85	240.32	0.00	16.92
	7	7.78	700.00	1778.86	793.79	148.50	154.50	63.87	31.29	0.00	1.56	275.68	0.00	15.15
	12	7.78		1673.78	903.66	112.00	86.00	61.27	33.11	0.00	1.63	303.30	0.00	13.85
	14	7.65	500.00	1222.89	721.13	99.00	71.00	58.14	33.89	0.00	1.67	230.62	0.00	13.54
	19	7.74	425.00	1177.22	662.37	127.59	70.70	55.22	28.78	0.00	1.68		0.00	11.46
	21	7.62		1283.54	646.35	138.70	122.58	44.48	26.17	0.00	1.86	158.92	0.00	12.92
	<b>Média</b>	7.73	518.75	1463.81	746.17	126.73	102.44	56.94	30.58	0.00	1.71	241.77	0.00	13.97
SABRIDA2	5	7.66	470.00	1279.02	519.40	321.43	271.43	67.78	32.33	0.00	1.90	290.48	0.00	23.42
	7	7.77	520.00	1352.53	587.99	277.27	263.60	64.13	30.24	0.00	1.63	798.40	22.23	18.15
	12	7.79		1175.79	571.70	139.10	116.09	58.40	31.54	0.00	1.75	305.42	0.00	16.31
	14	7.60	380.00	1026.70	560.88	179.31	124.14	60.22	32.85	0.00	1.78	313.48	0.00	21.62
	19	7.82	425.00	1359.49	496.78	408.82	297.10	60.97	27.87	0.00	1.79	277.06	0.00	20.69
	21	7.55		1131.65	550.19	85.00	79.00	51.29	26.69	0.00	1.96	251.88	0.00	9.85
	<b>Média</b>	7.70	448.75	1220.86	547.82	235.16	191.89	60.47	30.25	0.00	1.80	372.79	3.71	18.34
SABRIDA3	5	7.60	340.00	1043.80	377.30	343.48	271.74	59.96	30.24	0.00	1.96	331.44	0.00	21.17
	7	7.52	480.00	2219.91	436.10	835.00	785.00	87.60	25.55	0.00	1.73	302.20	0.00	37.00
	12	7.67		1037.47	474.88	177.14	138.57	53.71	30.24	0.00	2.01	323.70	0.00	13.85
	14	7.38	260.00	765.12	421.99	190.77	146.15	52.66	31.55	0.00	2.02	346.88	0.00	16.08
	19	7.68	310.00	882.83	379.26	220.00	175.40	48.94	27.09	0.00	1.82	289.90	0.00	14.15
	21	7.57		1298.73	443.36	255.50	204.40	49.72	26.43	0.00	2.02	267.74	0.00	17.15
	<b>Média</b>	7.57	347.50	1207.98	422.15	336.98	286.88	58.77	28.51	0.00	1.93	310.31	0.00	19.90
SABRIDA4	5	7.71	250.00	764.47	289.10	316.67	281.25	54.23	28.68	0.00	2.63	368.54	0.00	18.58
	7	7.54	272.00	1484.84	328.30	726.31	694.70	78.73	27.37	0.00	2.23	391.32	0.00	30.62
	12	7.68		780.47	424.16	168.49	137.00	49.80	29.72	0.00	2.04	351.56	0.00	14.00
	14	7.38	250.00	817.44	431.19	440.00	376.36	55.79	29.98	0.00	2.24	378.88	45.89	21.54
	19	7.77	260.00	1207.59	355.16	400.00	336.36	54.17	26.17	0.00	2.26		0.00	21.00
	21	7.47		1329.11	323.36	359.46	308.11	56.26	25.51	0.00	2.14	297.40	0.00	10.31
	<b>Média</b>	7.59	258.00	1063.99	358.55	401.82	355.63	58.16	27.91	0.00	2.26	357.54	7.65	19.34
SACANT	5	7.71	148.00	485.15		76.00	70.00	45.88	26.07					9.75
	7	7.54	190.00	617.46		98.00	85.00	46.93	27.24					4.08
	12	7.68		733.14		72.00	69.00	45.10	29.46					9.00
	14	7.40	136.00	564.13		57.00	44.00	46.41	29.72					7.00
	19	7.77	140.00	600.00		78.00	65.00	42.92	26.30					7.77
	21	7.55		505.32		67.78	65.56	42.92	24.73					8.54
	<b>Média</b>	7.61	153.50	584.20		74.80	66.43	45.03	27.25					7.69