



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Eveline Cunha Lima**

**REMOÇÃO DE SULFATO EM EFLUENTES DE CURTUME USANDO PROCESSO  
BIOLÓGICO**

**Fortaleza  
2010**

**EVELINE CUNHA LIMA**

**REMOÇÃO DE SULFATO EM EFLUENTES DE CURTUME USANDO PROCESSO  
BIOLÓGICO**

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Engenharia Química – Biotecnologia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Andrea Lopes de Oliveira  
Co-orientador: Prof Dr. André Bezerra do Santos

**Fortaleza  
2010**

L696r Lima, Eveline Cunha  
Remoção de sulfato em efluentes de curtume usando processo biológico  
/ Eveline Cunha Lima. -- Fortaleza, 2010.  
113f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Área de concentração: Biotecnologia

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de  
Tecnologia, Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Efluente de curtume. 2. Remoção de sulfato. 3. Reator anaeróbico. I.  
Oliveira, Andrea Lopes de (Orient.). II. Santos, André Bezerra dos (Co-  
orient.). III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 660

---

## REMOÇÃO DE SULFATO EM EFLUENTES DE CURTUME USANDO PROCESSO BIOLÓGICO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração em biotecnologia.

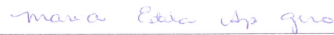
A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas da ética científica.

APROVADA EM: 11 / 08 / 2010

### BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira  
Universidade Federal do Ceará – UFC



Profa. Dra. Maria Estela Aparecida Giro  
Faculdade Ateneu do Ceará



Prof. Dr. Eduardo Bosco Mattos Cattony  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

**Dedico este trabalho aos meus pais, José Ribeiro da Cunha e Osmarina Sousa da Cunha, pelo amor e educação na minha vida.**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ter me dado a vida e as oportunidades no decorrer dela, por alimentar minhas esperanças, encorajando-me a concluir o curso de pós-graduação em Engenharia Química, com persistência e humildade.

Ao meu marido FERNANDO HENRIQUE e ao meu filho JOSÉ EDUARDO, pela paciência e compreensão que proporcionaram forças, durante as mais difíceis etapas deste trabalho.

Às minhas eternas companheiras e irmãs, CLÁUTENES e KARINE, pela preocupação, carinho e entusiasmo dedicado.

Aos professores da UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, ANDREA L.O. FERREIRA e ANDRÉ B. DOS SANTOS, pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança depositada em mim, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Fabiano, pelo esforço em realizar as análises de cromatografia, aos alunos de mestrado André Gadelha e Paulo Naftali, que muito ajudaram com as análises de MEV/EDX e ao professor Ronaldo do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.

À banca examinadora que enriqueceu o trabalho com as sugestões de melhorias.

Ao curtume localizado na região metropolitana de Fortaleza - CE, pelo consentimento e apoio na realização deste trabalho.

Aos operadores da Estação de Tratamento de Efluentes do curtume - RAIMUNDO NONATO, ANTÔNIO JOSÉ, FRANCISCO CÍCERO, ANTÔNIO WELINGTON - pela ajuda e colaboração em todo o trabalho.

Ao químico do laboratório, LÁZARO ARAÚJO, pela ajuda com as análises de metais e avaliação dos resultados.

Aos funcionários e colegas de trabalho - JOSÉ MANOEL, ARIMATEIA, RÉGIS, MASO JÚNIOR, MÁRCIO FRAGA, JOÃO PAZ, ERIALDO, DANIEL, ROBERTO, MAURÍCIO E PAULO EDUARDO, pela colaboração, apoio e auxílio.

Aos amigos que sempre me apoiaram - ÉRIKA ALMEIDA, MARIA LIMA, CYNARA SIQUEIRA, SANDRA DELNE E DANIEL HERLON - que mesmo a distância, merecem meu respeito.

Aos alunos do mestrado e doutorado do DEHA, em especial MARCOS ERICK E CARLOS HENRIQUE, pela colaboração e esclarecimento das dúvidas.

A bolsista do CNPq, JULIANE RIBEIRO, que auxiliou no andamento do trabalho.

Aos eternos orientadores e colegas de profissão; IÊDA NADJA, HÉLIO VERAS, JÚLIO SALES, OLGA MOHANA, SOLANGE GIRÃO, RAIMUNDO SALES, JÁKSON MALVEIRA, ANA MAIA, Prof<sup>ª</sup> SANDRA SANTAELLA, Prof EVERARDO, PEDRO PAULO, OSVALDO DIB E GIUSEPPE NECO.

A todos vocês, os mais sinceros AGRADECIMENTOS.

**“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.  
E para se chegar, onde quer que seja,  
aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão.  
É preciso, antes de mais nada, querer.”  
(AMYR KLINK)**



## RESUMO

Lima, E. C. (2010). *Remoção de sulfato em efluentes de curtume usando processo biológico*. Fortaleza 114p. . Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará.

A dissertação teve como objetivo analisar a estabilidade e eficiência do processo anaeróbio de redução de sulfato aplicado ao tratamento de efluente de um curtume. Utilizaram-se dois reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket), com capacidade de 3,0 litros, temperatura constante de  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  e tempo de detenção hidráulica de 12 e 24 horas. Os reatores operaram com afluente sintético e em seguida com afluente real. Inicialmente, com afluente sintético, foram estudadas as relações de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$  de 1,4; 0,8 e 0,5. Os resultados obtidos demonstraram que a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$  de 0,8 apresentou a melhor eficiência na remoção de DQO (87,8%) e remoção de sulfato (38,7%). Em seguida, o reator foi alimentado com afluente real e as remoções de DQO variaram de 20,4 a 58,5% e Sulfato de 39,4 a 73,9%, nas diferentes fases deste estudo. O sulfeto formado dentro do reator foi responsável pela remoção de 39,7 a 77,6% do cromo presente no afluente real. Em todos os ensaios o reator apresentou estabilidade na produção de alcalinidade total e a concentração de ácidos graxos voláteis se manteve em níveis adequados. Os resultados obtidos permitiram concluir que a utilização do processo de redução de sulfato em reatores UASB apresenta-se como a alternativa promissora ao pré-tratamento de efluentes de curtume, visando a atender os limites de lançamento impostos pelos órgãos ambientais.

Palavras-Chaves: UASB. Efluente de curtume. Remoção de sulfato. Precipitação de cromo.

## ABSTRACT

Lima, E. C. (2010). *Sulfate removal in tannery wastewater using biological processes*. Fortaleza 114p. . Thesis (Masters) – Technology Center, Department of Chemical Engineering, Federal University of Ceará.

The research aimed to analyze the stability and efficiency of the anaerobic sulfate reduction applied to the treatment of effluent from a tannery. It was used two anaerobic reactors upflow anaerobic sludge blanket (UASB), with capacity of 3.0 liters, constant temperature of  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  and hydraulic detention times of 12 and 24 hours. The reactors were operated with synthetic influent and then with real influent. First, synthetic influent was studied using DQO/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ratio of 1.4, 0.8 and 0.5. The results showed that DQO/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ratio of 0.8 showed the best removal efficiency of COD (87,8%) and removal of sulfate (38,7%). After, the reactor was fed with real influent and removals of COD ranged from 20.4 to 58.5% and removal of sulfate from 39.4 to 73.9% in the different phases of this study. The sulfide formed inside the reactor helped remove chromium present in the real influent from 39.7 to 77.6%. In all experiments the reactor was stable in the production of alkalinity and total volatile fatty acid concentration was maintained at adequate levels. The results showed that the use of the process of sulfate reduction in UASB reactors is presented as a promising alternative to pre-treat effluents from tannery, to meet the release limits imposed by environmental agencies.

Keywords: UASB. Tannery effluent. Removal of sulfate. Precipitation chromium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Percentual de distribuição dos estabelecimentos curtidores ..... conforme as regiões no Brasil .....	22
Figura 2 – Fluxograma geral do processo do beneficiamento de peles em couro acabado.....	23
Figura 3 – Pele caleada entrando no fulão de curtimento.....	23
Figura 4 – Couro curtido (Wet-Blue), antes do processo de acabamento .....	24
Figura 5 – Início do processo de acabamento.....	24
Figura 6 – Máquina para secagem de couro .....	25
Figura 7 – Cabines de pintura usadas no acabamento do couro.....	25
Figura 8 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	29
Figura 9 – Diagrama de distribuição para o H <sub>2</sub> S (t= 25°C).....	35
Figura 10 – Diagrama representativo da variação das espécies do metal cromo com o valor de pH .....	41
Figura 11 – Representação esquemática de reatores UASB.....	43
Figura 12 – Esquema simplificado do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB).....	45
Figura 13 – Reatores anaeróbios R1 e R2 .....	46
Figura 14 – Sistema montado para reatores anaeróbios R1 e R2 .....	46
Figura 15 – Inóculo não selecionado de reator UASB mesofílico de uma indústria de cerveja.....	47
Figura 16 – Inóculo selecionado do reator anaeróbio (desnitrificação) de uma indústria de couro .....	47
Figura 17 – Diagrama das fases operacionais do reator R1 com afluente sintético.....	51
Figura 18 – Diagrama das fases operacionais do reator R1 com afluente real.....	52
Figura 19 – Diagrama das fases operacionais do reator R2 com afluente sintético .....	53
Figura 20 – Diagrama das fases operacionais do Reator R2 com afluente real. ....	54
Figura 21 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato na fase 1 do reator R1 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas.....	58
Figura 22 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato na fase 1 do reator R2 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas.....	59
Figura 23 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato nas Fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....	62

Figura 24 – Variação da concentração de sulfeto ao longo do tempo no reator R1 nas fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....	62
Figura 25 – Variação do pH no reator R1 nas fases II, III e IV, operando com afluente sintético e inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....	64
Figura 26 – Variação da concentração de alcalinidade total ao longo do tempo no reator R1 nas fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas .....	65
Figura 27 – Variação da concentração de alcalinidade à bicarbonato ao longo do tempo no reator R1 nas Fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas .....	65
Figura 28 – Variação da concentração de sulfeto ao longo do tempo no efluente ao reator R2 nas fases II e III, com afluente sintético e inóculo não selecionado.....	67
Figura 29 – Eficiência de Remoção de DQO e sulfato no reator R2 nas fases II e III com afluente sintético e inóculo não selecionado .....	68
Figura 30 – Variação do pH no reator R2 nas fases II e III operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas .....	69
Figura 31 – Variação da concentração da alcalinidade total no reator R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....	70
Figura 32 – Variação da concentração da alcalinidade à bicarbonato no reator R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....	70
Figura 33 – Amostra do lodo anaeróbico proveniente do reator R1, com presença de sulfeto de cromo .....	73
Figura 34 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato nas fases V e VI do reator R1 com efluente real e inóculo selecionado.....	76
Figura 35 – Aumento de sulfeto no efluente ao reator R1 nas fases V e VI com efluente real e inóculo selecionado .....	76
Figura 36 – Eficiência da remoção de cromo nas fases V e VI do reator R1 com afluente real e inóculo selecionado.....	77
Figura 37 – Variação do pH afluente e efluente no reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado.....	77
Figura 38 – Variação efluente da alcalinidade total, alcalinidade à bicarbonatos e AGV no reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado.....	78
Figura 39 – Amônia afluente e efluente ao reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado .....	78

Figura 40 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato no reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado.....	82
Figura 41 – Variação efluente da alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonatos e AGV no reator R2, nas fases IV, V, VI e VII operando com afluente real e inóculo não selecionado .....	82
Figura 42 – Variação do pH afluente e efluente ao reator R2, nas fases IV, V, VI e VII com efluente real .....	83
Figura 43 – Aumento de sulfeto no efluente ao reator R2, nas fases IV, V, VI e VII, operando com afluente real e inóculo não selecionado .....	84
Figura 44 – Remoção de cromo nas fases IV, V, VI e VII do reator R2 operando com afluente real e inóculo não selecionado.....	85
Figura 45 – Amônia afluente e efluente ao reator R2 nas fases IV, V, VI e VII com afluente real .....	85
Figura 46 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R1-Ponto1 .....	89
Figura 47 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R1-Ponto2.....	89
Figura 48 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R1-Ponto3.....	90
Figura 49 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 1 do Reator R1 - Tamanho de 20µm (200 x).....	91
Figura 50 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 2 do Reator R1 - tamanho de 20µm (200 x).....	91
Figura 51 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 3 do reator R1 - tamanho de 20µm (200 x) .....	92
Figura 52 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R2-Ponto1 .....	93
Figura 53 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R2-Ponto2.....	94
Figura 55 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do ponto 1 do reator R2 - tamanho de 20µm (100 x) .....	95
Figura 56 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica para a amostra do.ponto1 do reator R2 – Tamanho de 200 µm (100 x) .....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de couro no Brasil conforme a região.....	21
Tabela 2 – Geração de efluentes líquidos na indústria do couro. Distribuição segundo as principais etapas geradoras do processo (m <sup>3</sup> efluentes/t couro processado) .....	27
Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos dos efluentes de curtumes. ....	27
Tabela 4 – Propriedades morfológicas e fisiológicas de alguns gêneros de bactérias reductoras de sulfato.....	34
Tabela 5 – Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia.....	37
Tabela 6 – Macronutrientes no afluente .....	48
Tabela 7 – Solução de micronutrientes.....	48
Tabela 8 – Parâmetros operacionais do reator R1 com afluente sintético.....	50
Tabela 9 – Parâmetros operacionais do reator R1 com afluente real e inóculo selecionado....	51
Tabela 10 – Parâmetros operacionais do reator R2 com afluente sintético.....	52
Tabela 11 – Parâmetros operacionais do reator R2 com afluente real. ....	54
Tabela 12 – Resultados médios obtidos durante a fase I dos reatores R1 e R2, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas.....	56
Tabela 13 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante a fase I dos reatores R1 e R2, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas .....	57
Tabela 14 – Resultados médios das fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado.....	60
Tabela 15 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante as fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado	61
Tabela 16 – Resultados médios obtidos durante as fases II e III do reator R2 com afluente sintético e inóculo não selecionado .....	66
Tabela 17 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante as fases II e III do reator R2, com afluente sintético e lodo não selecionado.....	68
Tabela 18 – Resultados médios obtidos durante a fase V e VI do reator R1 operando com afluente real e inóculo selecionado.....	71
Tabela 19 – Eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtidos durante as fases V e VI do reator R1, operando com afluente real e inóculo selecionado .....	74

Tabela 20 – Resultados médios obtidos durante as fases IV, V, VI e VII do reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado .....	80
Tabela 21 – Avaliação dos resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtido durante as fases IV, V, VI e VII do reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado.....	81
Tabela 22 – Resultados médios obtidos durante a fase VIII do reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado.....	86
Tabela 23 – Avaliação dos resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtido durante a fase VIII do reator R2, operando com afluente real .....	87
Tabela 24 – Resultados percentuais em massa (% m/m) dos elementos químicos encontrados no lodo selecionado do reator R1 após os experimentos com afluente real nos pontos de amostragem P1, P2 e P3.....	88
Tabela 25 – Resultados percentuais em massa (% m/m) dos elementos químicos encontrados no lodo não selecionado do reator R2 após os experimentos com afluente real nos pontos de amostragem P1, P2 e P3 .....	93

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>UASB</b>	Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente.
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio.
<b>AT</b>	Alcalinidade Total.
<b>AB</b>	Alcalinidade Bicarbonato.
<b>AGV</b>	Ácidos Graxos Voláteis.
<b>AAV</b>	Alcalinidade Ácidos Voláteis.
<b>BRS</b>	Bactérias Redutoras de Sulfato.
<b>TDH</b>	Tempo de Detenção Hidráulica.
<b>AM</b>	Arqueas Metanogênicas.
<b>SVT</b>	Sólidos Voláteis Totais.
<b>pH</b>	Potencial hidrogênioônico.
<b>DEHA</b>	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.
<b><math>\Delta G</math></b>	Variação da Energia Livre de Gibbs ( $\text{kJ Mol}^{-1}$ ).
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura.
<b>EDX</b>	Epectrofotômetro de Energia Dispersiva.
<b>SE</b>	Elétrons Secundários.
<b>BSE</b>	Elétrons Retroespalhados.
<b><math>\text{HCO}_3^-</math></b>	Bicarbonato.
<b><math>\text{H}_2\text{CO}_3</math></b>	Ácido Carbônico.
<b><math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></b>	Ácido Acético.
<b>UFC</b>	Universidade Federal do Ceará.
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Perfil da indústria do couro</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2</b>	<b>Descrição do processo industrial</b> .....	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização de efluentes líquidos de um curtume</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Digestão anaeróbia</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4.1</b>	<i>Hidrólise</i> .....	<b>30</b>
<b>3.4.2</b>	<i>Acidogênese</i> .....	<b>30</b>
<b>3.4.3</b>	<i>Acetogênese</i> .....	<b>31</b>
<b>3.4.4</b>	<i>Metanogênese</i> .....	<b>31</b>
<b>3.4.5</b>	<i>Sulfetogênese</i> .....	<b>32</b>
<b>3.4.6</b>	<i>Bactérias redutoras de sulfato (BRS)</i> .....	<b>32</b>
<b>3.4.7</b>	<i>Aspectos termodinâmicos da digestão anaeróbia</i> .....	<b>36</b>
<b>3.5</b>	<b>Remoção de metais pesados</b> .....	<b>38</b>
<b>3.5.1</b>	<i>Precipitação biológica de metais</i> .....	<b>40</b>
<b>3.5.2</b>	<i>Metal cromo na indústria do couro</i> .....	<b>40</b>
<b>3.6</b>	<b>Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (UASB)</b> .....	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Reatores</b> .....	<b>45</b>
<b>4.2</b>	<b>Inóculo</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3</b>	<b>Meio de Cultura</b> .....	<b>48</b>
<b>4.4</b>	<b>Afluente Sintético</b> .....	<b>48</b>
<b>4.5</b>	<b>Afluente Real</b> .....	<b>49</b>
<b>4.6</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	<b>50</b>
<b>4.6.1</b>	<i>Descrição para Reator R1</i> .....	<b>50</b>
<b>4.6.2</b>	<i>Descrição para reator R2</i> .....	<b>52</b>
<b>4.7</b>	<b>Métodos analíticos</b> .....	<b>55</b>
<b>4.7.1</b>	<i>Análises físico-químicas e instrumental</i> .....	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Desempenho dos reatores R1 e R2 na fase de aclimação</b> .....	<b>56</b>

<b>5.2</b>	<b>Desempenho dos reatores R1 e R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas.....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.1</b>	<b><i>Análise do reator R1 .....</i></b>	<b>59</b>
<b>5.2.2</b>	<b><i>Análise do reator R2 .....</i></b>	<b>66</b>
<b>5.3</b>	<b>Desempenho dos reatores R1 e R2 operando com afluente real .....</b>	<b>71</b>
<b>5.3.1</b>	<b><i>Análise do R1 com inóculo selecionado em TDH de 24 horas e 12 horas .....</i></b>	<b>71</b>
<b>5.3.2</b>	<b><i>Análise do R2 com inóculo não selecionado em TDH de 24 horas.....</i></b>	<b>79</b>
<b>5.4</b>	<b>Resultados das análises de microscopia de varredura eletrônica (MEV)/energia dispersiva de raios X (EDX) .....</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de beneficiamento de couro contribuem de forma significativa para economia brasileira. Apesar dos bons indicadores financeiros, o setor ainda é estigmatizado do ponto de vista ambiental. Sua produção gera uma grande quantidade de poluição orgânica e inorgânica, com impactos no solo, água e ar (ANANIASA; PACCA, 2009). As exigências da legislação ambiental para esta atividade industrial movimenta o setor em busca de tecnologias limpas, visando a melhorias ambientais, competitividade e continuidade no mercado coureiro. Programas de racionalização do uso da água e medidas que visem à redução da carga orgânica nos efluentes, como, por exemplo, redução da quantidade de água utilizada no processo, redução da quantidade de produtos químicos ou substituição por produtos alternativos de baixa carga orgânica, reciclagem direta dos banhos, melhorias nos procedimentos operacionais e recuperação de subprodutos, são de fundamental importância para o tratamento de efluentes.

Os efluentes de curtume, particularmente, caracterizam-se por possuírem uma carga orgânica extremamente elevada, alta salinidade e alto pH, além de apresentarem em sua composição o cromo, potencialmente tóxico, proveniente da etapa de curtimento (BRAILE; CAVALCANTI, 1993). Em virtude das elevadas concentrações de cromo, amônia, sulfato e compostos orgânicos de baixa degradabilidade, o tratamento deste efluente torna-se um desafio. As estações de tratamento de efluentes líquidos das empresas do setor coureiro são compostas basicamente por unidades de reciclo do cromo, tanque de equalização ou homogeneização, nos quais ocorrem ajuste de pH e oxidação de sulfetos, seguida de uma unidade de tratamento físico-químico do tipo coagulação, floculação e decantação, utilizando-se normalmente como coagulantes, hidróxido de cálcio, policloreto de alumínio e polieletrólitos. Após a etapa físico-química, utilizam-se tratamentos biológicos para a remoção adicional dos constituintes, como lagoas de estabilização, lodos ativados com ou sem remoção de nutrientes etc. O sistema de lodos ativados apresenta a vantagem de ser um sistema altamente eficiente, porém traz o inconveniente de demandar altos investimentos de instalação, operação e manutenção, além de produzir grandes quantidades de lodo e demandar muita energia. (DOS SANTOS, 2007).

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket), assim como outras tecnologias anaeróbias, é bastante utilizado no tratamento de esgotos domésticos e industriais. São exemplos de efluentes industriais tratados

anaerobiamente os provenientes da indústria de laticínios, polpa e papel, cervejaria, químicas etc. As principais vantagens dos sistemas anaeróbios são: baixa produção de lodo, baixo consumo de energia, baixa demanda de área, baixo custo de implantação, operação e manutenção, tolerância a elevadas cargas orgânicas e produção de biogás. (DOS SANTOS, 2007).

O emprego da tecnologia anaeróbia de redução de sulfato em efluente de uma indústria de curtume pode adequar os efluentes aos limites de lançamento impostos pelos órgãos ambientais, que podem variar de  $500 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  ou  $1000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$ , conforme a Portaria N° 154, de 22 de julho de 2002 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), que dispõe os padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fonte poluidora.

Nesse âmbito, esta dissertação avaliou o processo de redução de sulfato (sulfetogênico) em reator UASB.

## 2 OBJETIVOS

Analisar a estabilidade e eficiência de reator UASB operado em condições de sulfetogênese, tratando efluente de curtume.

### Objetivos específicos

- Analisar a adaptação das BRS (Bactérias Redutoras de Sulfato), em efluentes de curtume;
- Verificar a eficiência na remoção do metal cromo presente no efluente;
- Avaliar o desempenho do sistema anaeróbio tratando efluente de curtume utilizando lodo selecionado e não selecionado;
- Avaliar as eficiências de remoção de matéria orgânica e sulfato para diferentes relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- Encontrar o tempo de detenção hidráulica ideal para a melhor remoção de sulfato dentro do reator.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Perfil da indústria do couro

Detentor de um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros. O couro é um subproduto da indústria de carne, sendo que a principal fonte de matéria-prima para a indústria de couro é a pele do gado. O setor brasileiro de curtume é muito pulverizado, com cerca de 800 curtumes, que oferta perto de 50.000 empregos e possuem moderno parque industrial, absorvendo mão de obra altamente qualificada. Desde 2000, o setor investiu milhões de dólares em modernização e, em termos internacionais, é um dos mais bem-equipados tecnologicamente. (REVISTA DO COURO, 2009).

A produção e a indústria de couros localizam-se principalmente no Sul e no Sudeste do País, como mostram a Tabela 1 e a Figura 1, havendo tendência atual de deslocamento para novo pólo no Centro-Oeste, em virtude da realocização de rebanhos e frigoríficos, bem como da existência de incentivos fiscais e de outras condições favoráveis nesta região.

Tabela 1 – Produção de couro no Brasil conforme a região

REGIÃO	NÚMEROS DE COUROS	PARTICIPAÇÃO (%)
Sul	12.385.750	38
Sudeste	11.027.250	33
Centro-Oeste	4.920.500	15
Nordeste	3.562.000	11
Norte	604.500	2
Total	32.500.000	100
Sul	12.385.750	38
Sudeste	11.027.250	33

Fonte: PACHECO, 2005

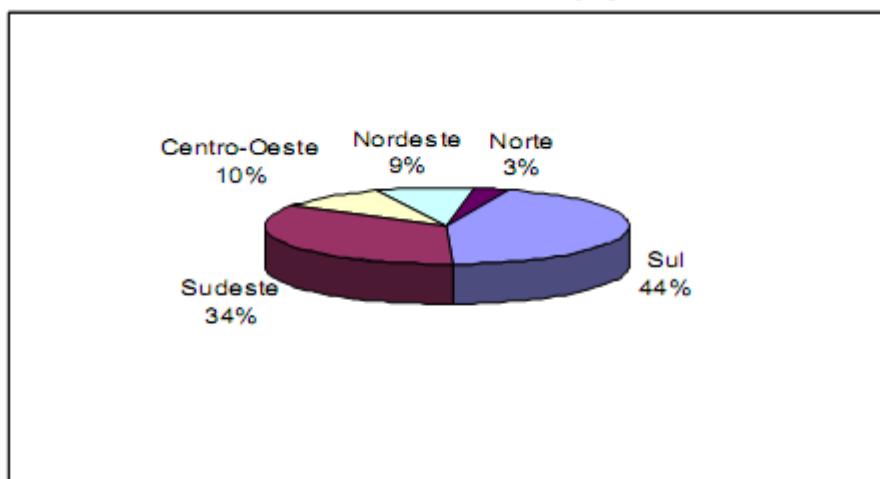


Figura 1 – Percentual de distribuição dos estabelecimentos curtidores conforme as regiões no Brasil

Fonte: (PACHECO, 2005)

A cadeia produtiva do couro é um dos grandes motores da economia brasileira. O complexo industrial é formado pelos setores de curtumes, calçados, componentes, máquinas e artefatos de couro. (REVISTA DO COURO, 2008). O Rio Grande do Sul segue na posição de maior exportador nacional (US\$ 135,68 milhões, 27,4% de participação), seguido por São Paulo (US\$ 121,75 milhões, participação de 24,57%), Ceará (US\$ 50 milhões, 10%) e Paraná (US\$ 43 milhões, 8,66%). Os demais estados são Bahia (US\$ 38,56 milhões), Mato Grosso (US\$ 28,65 milhões), Goiás (US\$ 25,42 milhões), Mato Grosso do Sul (US\$ 18,65 milhões) e Minas Gerais (US\$ 15,46 milhões). (REVISTA DO COURO, 2009).

### 3.2 Descrição do processo industrial

A transformação das peles em couros requer a passagem destas por uma série de processos de limpeza, estabilização e acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos. As etapas mediante as quais passam as peles são, basicamente, ribeira, curtimento e acabamento. A Figura 2 mostra uma descrição geral das principais etapas do processo de beneficiamento de couro, seguida de sua descrição detalhada. (HOINACKI; MOREIRA; KIEFER, 1994):

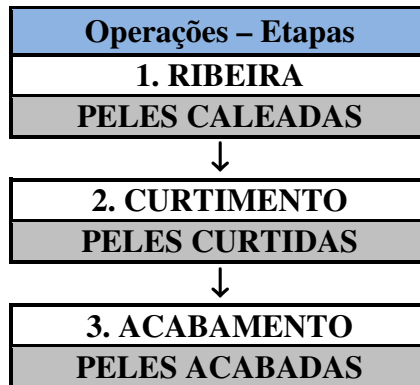


Figura 2 – Fluxograma geral do processo do beneficiamento de peles em couro acabado.

a) Processo de Ribeira - a finalidade desta etapa é a limpeza e eliminação de todos aqueles componentes que não irão constituir o produto final que é o couro. No final dos processos e operações, a matéria prima (pele), que inicialmente apresentava as três camadas: epiderme, derme e hipoderme, apresenta apenas a camada intermediária, isto é, a derme, que constitui a camada que será transformada em couro nas etapas subseqüentes.

b) Processo de Curtimento - a pele limpa e isenta de todos os materiais que não interessam no produto final é submetida à reação com diferentes produtos denominados agentes curtentes, ou seja, é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira em materiais estáveis e imputrescíveis e transformadas em couros. A Figura 3 mostra a pele depois da etapa da ribeira entrando no fulão para início do processo de curtimento. A Figura 4 mostra a pele curtida entrando em máquina divisora, responsável pela divisão do couro em duas camadas.



Figura 3 – Pele caleada entrando no fulão de curtimento  
**Fonte:** Curtume Maracanaú, (2001).





Figura 4 – Couro curtido (Wet-Blue), antes do processo de acabamento  
**Fonte:** Curtume Maracanaú, (2008)

c) Processo de Acabamento - o acabamento engloba todos os processos e operações que seguem o curtimento, como tingimento, engraxe, rebaixamento e secagem, amaciamento e acabamento final, com a finalidade de definir as características do produto final especificadas pelo mercado. As Figuras de 5 a 7 ilustram algumas dessas etapas do processo de acabamento.



Figura 5 – Início do processo de acabamento  
**Fonte:** Curtume Maracanaú, (2008)



Figura 6 – Máquina para secagem de couro

Fonte: Curtume Maracanaú, (2008)



Figura 7 – Cabines de pintura usadas no acabamento do couro

Fonte: Curtume Maracanaú, (2008)

Os curtumes podem ser classificados conforme descrição a seguir, (PACHECO, 2005):

- a) curtume integrado - capaz de realizar todas as operações desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado. Processos envolvidos - ribeira, curtimento e acabamento;
- b) curtume de “wet-blue” - processa desde o couro cru até o couro “wet-blue”, em razão do aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento ao cromo. Processos envolvidos - ribeira e curtimento;

c) Curtume de semi acabado - utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi acabado, também chamado de “crust”. Sua operação compreende as etapas desde o enxugamento, rebaixamento, recurtimento (engraxa, atravessamento de cor na pele) e secagem. Processos envolvidos - acabamento do couro wet-blue.

d) curtume de acabamento - transforma o couro “crust” em couro acabado. Processos envolvidos - acabamento do couro semiacabado.

### **3.3 Caracterização de efluentes líquidos de um curtume**

A geração de efluente varia de acordo com o processo industrial e com cada etapa da produção. Alguns curtumes usam tecnologias alternativas aos processos convencionais, menos agressivas ao meio ambiente tornando seus efluentes com menor carga poluidora, tais como:

- ciclos de banhos da ribeira e curtimento;
- racionalização do uso da água industrial;
- uso de insumos químicos com menor impacto ambiental.

O volume de água utilizado nos processos descritos anteriormente pode variar, conforme a Tabela 2. Os valores apresentados mostram que a água é um insumo importante no processo dos curtumes e, dependendo do consumo e do local onde opera, o impacto nos mananciais da região pode ser significativo.

Tabela 2 – Geração de efluentes líquidos na indústria do couro. Distribuição segundo as principais etapas geradoras do processo (m<sup>3</sup> efluentes/t couro processado)

Macro etapa do Processo	Etapa do Processo	Efluentes Gerados	
		m <sup>3</sup> /t	% do Total
Ribeira	Pré-Remolho	2,4	7,5
	Lavagem	1,3	4,1
	Remolho	2,4	7,5
	Depilação/Caleiro	2,4	7,5
	Lavagem	4,0	12,5
	Lavagens Pós-Descarne	7,8	24,4
	Descalcinação e Purga	1,3	4,1
<b>Subtotal Ribeira</b>		<b>21,6</b>	<b>67,6</b>
Curtimento	Eventuais Lavagens	4,3	13,5
	Píquel	1,3	4,1
	Curtimento	1,3	4,1
<b>Subtotal Curtimento</b>		<b>6,9</b>	<b>21,7</b>
Acabamento	Enxugamento	0,13	0,4
	Neutralização	0,76	2,4
	Recurtimento	0,69	2,2
	Lavagens	0,55	1,7
	Tingimento	0,50	1,6
	Engraxe	0,80	2,5
<b>Subtotal Acabamento</b>		<b>3,43</b>	<b>10,7</b>
<b>Total Geral Curtume</b>		<b>31,93</b>	<b>100</b>

Fonte: Baseado em (CLAAS; MAIA, 1994)

Além do grande volume em que são gerados, efluentes de curtume possuem características físico-químicas que lhe conferem alto poder poluidor. Seu lançamento de forma inadequada, ou sem tratamento, invariavelmente, causa grandes impactos nos corpos receptores. Algumas destas características podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos dos efluentes de curtumes.

Parâmetro	Valores	Unidade
pH	4,0 - 11,8	-
Cromo total	15,0 - 100,0	mg/l
Sulfetos	10,0 - 200,0	mg/l
Sulfatos	246,0 - 3.000,0	mg/l
Cloretos	400,0 - 3.500,0	mg/l
Nitrogênio amoniacal	65,0 - 216,0	mg/l
DBO	1.500,0 - 3.000,0	mg <sub>O2</sub> /l
DQOt	3.000,0 - 6.000,0	mg <sub>O2</sub> /l

Fonte: (SENAI-RS, 1991)

Os efluentes de curtumes normalmente são tratados por meio de sistemas de lagoas de estabilização, demandando grandes áreas para implantação, ou mediante sistemas de lodos ativados, com alto custo de instalação, operação e manutenção, o que gera a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de menor custo. (LÉO; MATSUMOTO, 2001).

A conscientização crescente de que o tratamento de águas residuárias é de vital importância para a saúde pública e para o combate à poluição das águas de superfície, levou à necessidade de se desenvolver sistemas que combinam elevada eficiência a custos baixos de construção e de operação. O aumento do preço de energia, nos anos 1970, diminuiu a atratividade de sistemas de tratamento aeróbio e intensificou a pesquisa de sistemas sem demanda de energia. Assim, nas últimas décadas, desenvolveram-se vários sistemas que se baseiam na aplicação da digestão anaeróbia para a remoção do material orgânico de águas residuárias. (REVISTA ELETRÔNICA DO MESTRADO EM EDUCAÇÃO AMBIENTAL, 2004).

### **3.4 Digestão anaeróbia**

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual um consórcio de tipos diferentes de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas.

Os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia são muito especializados e cada grupo atua em reações específicas. Segundo Madigan; Martinko; Parker (2002), os microrganismos podem ser divididos em três grupos fisiológicos.

- bactérias fermentativas ou acidogênicas.
- bactérias sintróficas ou acetogênicas.
- microrganismos metanogênicos.

A bioquímica do processo da digestão anaeróbia divide-se em quatro fases principais e pode ser acompanhada no esquema apresentado na Figura 8.

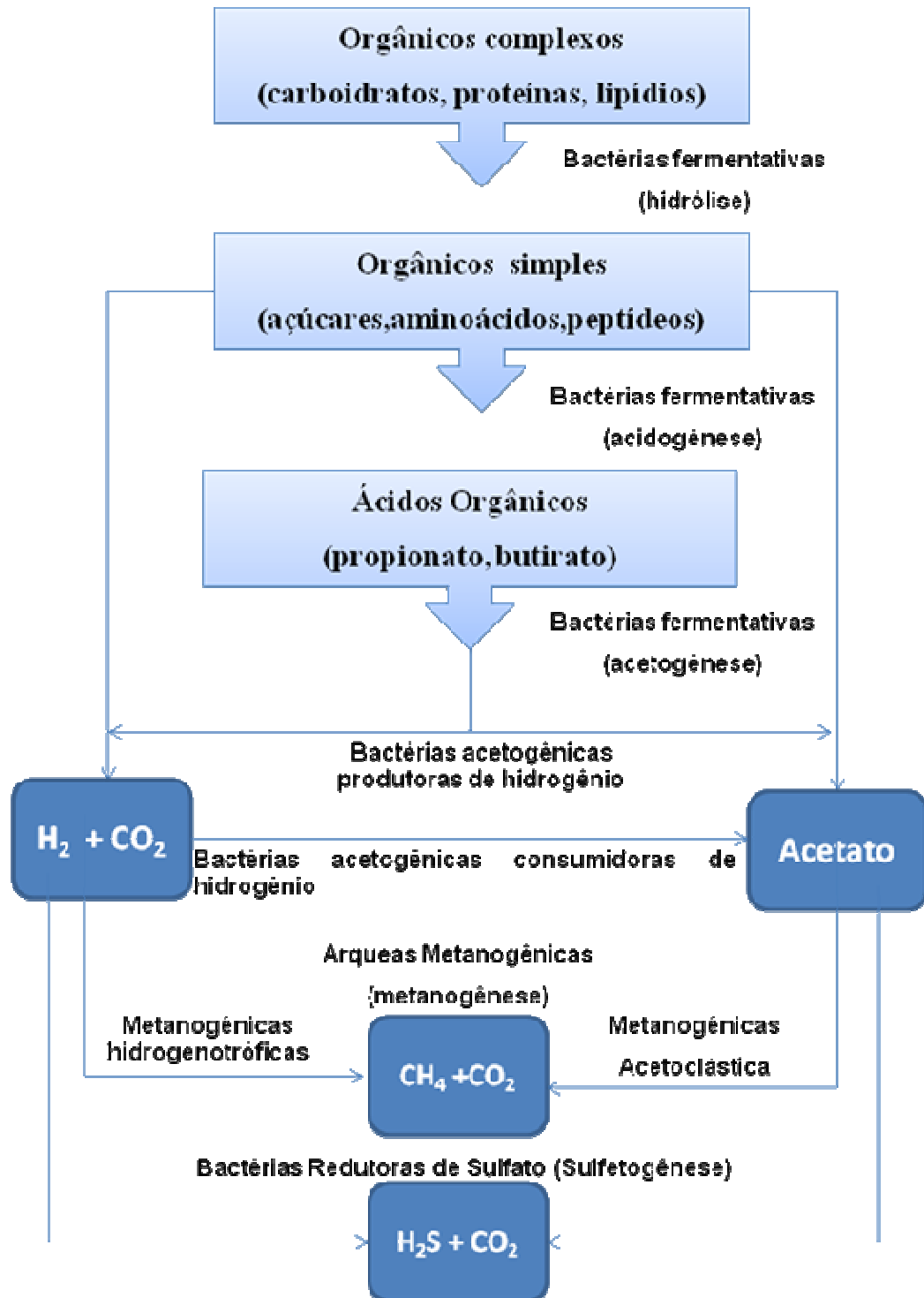


Figura 8 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia  
**Fonte:** selecionado de (CHERNICHARO, 2007)

### 3.4.1 Hidrólise

Neste processo, o material orgânico particulado complexo (polímeros) é hidrolisado em compostos dissolvidos de menor peso molecular. A conversão é realizada mediante ação das exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. O processo ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado. (DOS SANTOS, 2005).

- temperatura no reator;
- tempo que o substrato permanece no reator;
- composição do substrato (substratos mais ou menos suscetíveis à degradação);
- pH do meio;
- concentração de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ;
- concentração dos produtos da hidrólise.

### 3.4.2 Acidogênese

Os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise, são metabolizados no interior das células, por meio do metabolismo fermentativo. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa em compostos mais simples. (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2002).

- ácidos graxos voláteis de cadeia curta (acético, éster, propiônico, butanóico);
- alcoóis (etanol, metanol);
- ácido láctico;
- gás carbônico, hidrogênio;
- novas células bacterianas.

### ***3.4.3 Acetogênese***

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas. Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário que produz substrato para as arqueas metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato. Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de íons  $H^+$  é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelos microrganismos metanogênicos. Na presença de dióxido de carbono e hidrogênio, o terceiro processo da acetogênese pode se desenvolver - a homoacetogênese - ou seja, a redução de dióxido de carbono para acetato. (SPEECE, 1996).

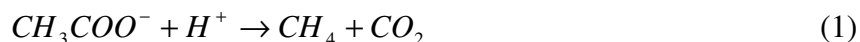
### ***3.4.4 Metanogênese***

Etapa final do processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas archeas metanogênicas, que utilizam apenas um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Elas são divididas em dois grupos principais: um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol (bactérias acetoclásticas, responsáveis por 60-70% de toda a produção de metano a partir do grupo metil do ácido acético), e o segundo que produz metano a partir do hidrogênio e dióxido de carbono (hidrogenotróficas, constituída por uma gama bem mais ampla de espécies do que as acetoclásticas). Esses dois grupos de bactérias são responsáveis pelo consumo de hidrogênio das fases anteriormente descritas. (SPEECE, 1996).



O metano é produzido pelas bactérias acetotróficas, a partir da redução de ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono. Têm-se as seguintes reações catabólicas, Equações 1 e 2:

- metanogênese acetotrófica ou acetoclástica:



- metanogênese hidrogenotrófica:



As bactérias que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente do que aquelas que usam ácido acético, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de transformação de material orgânico complexo.

### 3.4.5 Sulfetogênese

Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estes compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Como produtos finais deste processo, serão formados o gás sulfídrico e o gás carbônico (Figura 8). (VISSER, 1995).

### 3.4.6 Bactérias redutoras de sulfato (BRS)

As BRS, descobertas por Beijerinck (1895) e que vêm sendo estudadas exaustivamente ao longo deste século, são microrganismos que realizam a redução dissimilativa do íon sulfato. Esse processo difere da redução assimilativa, realizada por todas as plantas, fungos e a maioria das bactérias, onde os íons sulfato são reduzidos a sulfeto e este é incorporado às várias moléculas orgânicas, como aminoácidos e coenzimas.

Na redução dissimilativa, o íon sulfato atua como agente oxidante para a metabolização da matéria orgânica, da mesma forma como atua o oxigênio na respiração

convencional. Uma pequena parcela do enxofre reduzido é assimilada pelos microrganismos, porém a maior parte é excretada na forma de íon sulfeto, normalmente hidrolisado a H<sub>2</sub>S livre. (POSTGATE, 1984).

As BRS podem ser classificadas em 4 grupos; mesófilas Gram-negativas, eubactérias termófilas Gram-negativas, Gram-positivas formadoras de esporos as arqueobactérias termófilas Gram-negativas. (ROCHA, 2006; POSTAGATE, 1984). Uma gama de substratos pode ser utilizada pelas BRS como fonte de energia (doadores orgânicos de elétrons para o crescimento incluem o lactato, formiato, piruvato, malato, fumarato, colina e certos alcoóis primários como metanol, etanol, propanol e butanol e até contaminantes ambientais). (ROCHA, 2006).

A maioria das BRS é de mesofílicas com crescimento ótimo em temperaturas em torno de 33°C, com morfologia bastante diversificada. A Tabela 4 mostra os principais gêneros com algumas características morfológicas e fisiológicas. As BRS podem ser divididas em dois grupos: aquelas que oxidam o substrato de forma completa até CO<sub>2</sub> e aquelas que oxidam a matéria orgânica de forma incompleta até acetato. Ao primeiro grupo pertencem, entre outros, *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Archaeoglobus*, *Desulfoorhabduse* e ao segundo grupo os, *Desulfomicrobium*, *Desulfobulbus*, *Desulfobotulus*, *Thermodesulfobacterterium*, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*. (WIDDEL, 1988; VALLERO, 2003).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são responsáveis pelo processo da sulfetogênese e são capazes de utilizar uma variedade de substratos, incluindo acetato e hidrogênio, tornando-as agentes competidoras por substratos comuns aos das metanogênicas. Existem dois grandes grupos metabólicos de bactérias redutoras de sulfato (BRS), (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2002):

- o grupo que degrada seus substratos de maneira incompleta, até o acetato, como é o caso das BRS dos gêneros *Desulfobulbus* sp., *Desulfomonas* sp., e grande parte das espécies do gênero *Desulfotomaculum*;
- o outro grupo que é capaz de oxidar seus substratos de maneira completa até gás carbônico, dentre as quais as BRS dos gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

Tabela 4 – Propriedades morfológicas e fisiológicas de alguns gêneros de bactérias redutoras de sulfato. (BALOWS *et al.*; 1991)

Gênero	Morfologia	Temperatura ótima(°C)	Oxidação da matéria orgânica	Doadores de Elétrons								
				H2	Acetato	Propionato	Ácidos graxos	Etanol	Lactato	Succinato Fumarato	Frutose Glicose	Ácidos Fenólicos
<i>Desulfovibrio</i>	Víbrio Oval ou	30-38	I	+	-	-	-	+	+	±	±	-
<i>Desulfomicrobium</i>	Bacilo Oval ou	28-37	I	+	-	-	-	±	+	+	-	-
<i>Desulfobulbus</i>	Bacilo Oval ou	28-39	I	+	-	+	-	+	+	-	-	-
<i>Desulfobacter</i>	Víbrio	28-32	CAC	±	+	-	-	±	-	-	-	-
<i>Desulfobacterium</i>	Oval	20-35	CO	±	(+)	(±)	(±)	±	±	±	-	±
<i>Desulfococcus</i>	Coco	28-35	CO	-	(+)	+	+	+	+	-	-	+
<i>Desulfosarcina</i>	Oval	33	CO	+	(+)	+	+	+	+	±	-	+
<i>Desulfomonile</i>	Bacilo	37	C	+	-	ND	ND	-	-	-	-	+
<i>Desulfonema</i>	Filamentos	30-32	C	±	(+)	+	+	-	±	+	-	±
<i>Desulfobotulus</i>	Víbrio	34	I	-	-	-	+	-	+	-	-	-
<i>Desulfoarculus</i>	Vubrio	35-39	CO	-	(+)	(+)	+	-	-	-	-	-
<i>Desulfotomaculum</i>	Bacilo	30-38	I ou CO	±	±	±	±	±	±	±	±	±
<i>Thermodesulfobacte</i>	Bacilo	65-70	I	+	-	-	-	-	+	-	-	ND
<i>Archaeoglobus</i>	Coco	82-83	CO	+	-	ND	ND	ND	+	ND	+	ND

+	Utilizado	±	Utilizado ou Não Utilizado	C	Oxidação Completa até CO <sub>2</sub> por vias desconhecidas
(+)	Pouco Utilizado	-	Não Utilizado	CAC	Oxidação Completa pela via do ciclo de Krebs
I	Oxidação Incompleta	ND	Não determinado	CO	Oxidação Completa pela via do monóxido de carbono
(±)	Pouco Utilizado ou Não Utilizado			I	Oxidação Incompleta até acetato como produto final

Amplamente distribuídas em ambientes terrestre e aquático, as BRS formam um grupo de procariontes que têm a capacidade exclusiva de utilizar sulfato como aceptor final de elétrons durante a respiração. (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2002). O produto final da redução do sulfato é o gás sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e suas formas iônicas ( $HS^-$  e  $S^{2-}$ ).

Em meio aquoso, o  $H_2S$  é um ácido fraco e se dissocia em  $HS^-$  e  $S^{2-}$  conforme o equilíbrio apresentado seguir, Equação 3:



Pode-se observar que essa dissociação está relacionada com o pH e a temperatura, conforme o diagrama representado na Figura 9. As espécies  $HS^-$  e  $S^{2-}$  são altamente solúveis em água. Observa-se pelo diagrama de distribuição que, para um valor de pH igual a 7, a concentração de íon  $HS^-$  na forma dissociada menos tóxica se iguala à concentração do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) na forma não dissociada mais tóxica. (GLÓRIA, 2009).

Com relação à influência do pH na distribuição do sulfeto, percebe-se que quanto menor o pH maior é a % de  $H_2S$ , tanto dissolvido na fase líquida quanto presente na fase gasosa. A elevação do pH aumenta a dissociação do  $H_2S$  em  $HS^-$ , reduzindo consequentemente, a % de  $H_2S$  que pode estar ainda presente na fase gasosa ( $H_2S_{gás}$ ) ou dissolvido na fase líquida ( $H_2S_{aq}$ ).

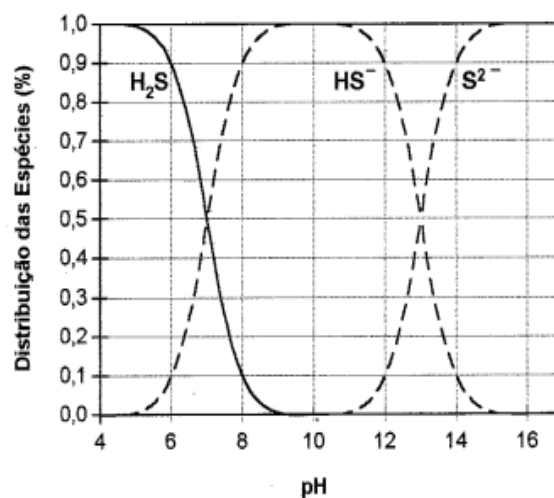


Figura 9 – Diagrama de distribuição para o  $H_2S$  ( $t= 25^\circ C$ ).

Fonte: (EPA, 1985)

A extensão na qual a redução de sulfato pode contribuir para a mineralização da matéria orgânica depende de fatores diversos, tais como: a relação DQO/sulfato, a

concentração de sulfato, a composição da água residuária afluyente e fatores ambientais como o pH e a temperatura. (VISSER, 1995).

A estequiometria da quantidade de Demanda Química de Oxigênio (DQO), utilizada para a redução de sulfato na presença das BRS pode ser expressa pela Equação 4:



Observa-se que 1 mol de  $SO_4^{2-}$  requer 2 moles de  $O_2$  para sua redução a sulfeto. Portanto, cada 96 gramas de  $SO_4^{2-}$  presente no despejo consomem 64 gramas de DQO, o que leva à relação DQO/  $SO_4^{2-}$  de 0,67. De acordo com Speece (1996) e Lens *et al.*; (1998), a relação DQO/ $SO_4^{2-}$  com valores inferiores a 0,67 favorecem crescimento de BRS. No entanto, para valores acima de 0,67 há favorecimento nutricional para arqueas metanogênicas.

Pensava-se que relações mais baixas seriam prejudiciais à metanogênese porque produziriam concentrações excessivas de sulfeto no reator; entretanto, Hilton; Archer (1988), Méndez *et al.*; (1989) relataram acerca de tratamentos bem-sucedidos sob relações DQO/sulfato de 8, 5 e 3, respectivamente.

Lens *et al.*; (1998) mencionam que a completa remoção de sulfato somente se torna possível se quantidades de hidrogênio forem geradas, o que implica relações DQO/sulfato relativamente altas nas águas residuárias.

### ***3.4.7 Aspectos termodinâmicos da digestão anaeróbia***

O estudo das trocas de energia que ocorrem em reatores anaeróbios é difícil não apenas porque o processo é por si só complexo, mas também, pela dificuldade de se medir os produtos finais e intermediários que se apresentam em concentrações muito baixas. Assim, as considerações sobre a termodinâmica do processo se restringem à análise da variação da energia livre padrão das principais reações. (SÉRGIO *et al.*; 2005).

As reações químicas são espontâneas quando caminham em direção ao decréscimo de suas energias livres de Gibbs, ou seja, as reações químicas nas quais  $\Delta G$  é negativo são energeticamente favorecidas. Sistemas que permitem que a energia livre de

Gibbs diminua, ocorrerão espontaneamente e pode ser dita que são favorecidas do ponto de vista termodinâmico. De qualquer modo, pode-se esperar que a reação com a maior diminuição na energia de Gibbs será a que tem mais probabilidade de ocorrer. (VALLERO, 2003).

A Tabela 5 apresenta a comparação energética de algumas reações comuns à degradação anaeróbia, considerando todas variações da energia-padrão (pH= 7; temperatura = 25°C; pressão= 1 atm).

Tabela 5 – Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia

Nº		ACIDOGÊNESE			$\Delta G$ (kJ Mol <sup>-1</sup> )
1	Glicose→Acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$	→	$2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	- 206
2	Glicose→Propionato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2$	→	$2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-358
3	Glicose→Butirato	$C_6H_{12}O_6$	→	$2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	-255
ACETOGÊNESE					$\Delta G$ (kJ Mol <sup>-1</sup> )
4	Bicarbonato→Acetato	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+$	→	$CH_3COO^- + 4H_2O$	-104,6
5	Propionato →Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O$	→	$CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	+ 76,1
6	Propionato →Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3$	→	$CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$	+72,2
7	Butirato→Acetato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O$	→	$2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1
8	Etanol→Acetato	$CH_3CH_2OH + H_2O$	→	$CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+ 9,6
9	Lactato→Acetato	$CH_3CHOH COO^- + 2H_2O$	→	$CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$	-4,2
METANOGÊNESE E SULFETOGÊNESE					$\Delta G$ (kJ Mol <sup>-1</sup> )
10	Acetato→Metano	$CH_3COO^- + H_2O$	→	$CH_4 + HCO_3^-$	- 31,0
11	Hidrogênio→Metano	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+$	→	$\frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2O$	- 33,9
12	Formiato→Metano	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+$	→	$\frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2CO_3^-$	-32,6
13	Bicarbonato→Metano	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+$	→	$CH_4 + 3H_2O$	-135,6
14	Sulfato→Sulfeto	$SO_4^{2-} + 4H_2 + H^+$	→	$HS^- + 4 H_2O$	-151,9

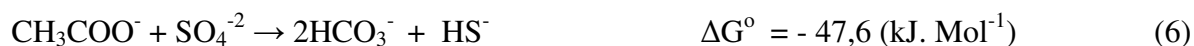
Fonte: Selecionado de Foresti (1994), Lettinga *et al.*; (1996) e Aquino e Chernicharo (2005)

Segundo Chernicharo (2007), os microrganismos acidogênicos são os que mais se beneficiam energeticamente, possuem baixo tempo mínimo de geração (~30 minutos) e as mais elevadas taxas de crescimento do consórcio microbiano.

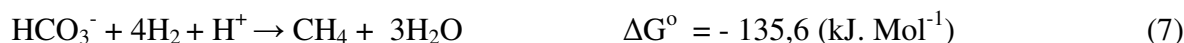
A Tabela 4 mostra claramente que, em sua maioria, as reações bioquímicas acetogênicas são termodinamicamente desfavoráveis ( $\Delta G^0 > 0$ ) nas condições padrão. Isto é, caso as espécies químicas indicadas à direita estejam presentes nas concentrações indicadas pela reação, ela se dá no sentido de formar as espécies químicas à esquerda. Como a metanogênese depende da disponibilidade de acetato, é importante que o equilíbrio das reações acetogênicas seja deslocado para a direita, o que é conseguido com a remoção

contínua de H<sub>2</sub>, por meio das reações receptoras de elétrons. Este hidrogênio formado é efetivamente removido pelas bactérias consumidoras de hidrogênio. (LETTINGA *et al.*, 1996).

Na sulfetogênese, o íon sulfato (forma mais oxidada de enxofre) é usado como aceptor de elétrons, obtidos na oxidação da matéria orgânica. Alguns exemplos de doadores de elétrons na respiração do sulfato são: H<sub>2</sub>, lactato, propionato, acetato, etanol e outros alcoóis. A habilidade de usar o sulfato como aceptor de elétrons se restringe às BRS. (FRIEDL, 2008). A comparação do ganho de energia livre entre arqueias metanogênicas e BRS é mostrado nas Equações 5 e 6.



Outra comparação entre os dois metabolismo pode ser observada conforme ilustrado nas Equações 7 e 8.



Observam-se em ambas as situações que, onde o sulfato é usado como aceptor de elétrons, as reações são termodinamicamente mais favoráveis.

Quanto à competição por fontes de carbono, as BRS têm vantagem sobre as arqueias. A variação de energia livre padrão  $\Delta G^\circ$  nas reações de consumo de substrato, tem valor menor para as BRS e, sendo assim elas, favorecem o crescimento deste grupo em relação às outras. (OUDE ELFERINK, 1995).

### 3.5 Remoção de metais pesados

Segundo Rizzo (2004), os processos clássicos empregados na remoção de metais em efluentes contaminados, como precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa e eletrodialise, podem apresentar algumas restrições quanto às suas aplicações, como

elevado custo e geração de resíduos sólidos que devem ser classificados e dispostos adequadamente. O processo de precipitação química é o mais comumente empregado. De forma geral, um reagente alcalino (hidróxido, carbonato ou sulfeto) é adicionado ao despejo a ser tratado, reduzindo a solubilidade do constituinte metálico e favorecendo assim a sua precipitação.

Atenção especial deve ser dada ao sistema de controle de pH do meio reacional, uma vez que a precipitação de cada um dos íons metálicos ocorre em uma faixa de pH distinta e bem definida, necessitando que este controle seja feito do modo mais rigoroso possível. (POSTAGATE, 1984).

As elevadas eficiências de remoção de metais por precipitação estão relacionadas com a solubilidade do precipitado em solução aquosa, ou seja, quanto menor a solubilidade do precipitado, maior a remoção do metal. Para a maioria dos metais pesados, os correspondentes sulfetos precipitados possuem solubilidades inferiores, em solução aquosa, aos respectivos hidróxidos e carbonatos. Isto faz com que o processo de precipitação com sulfetos se torne uma tecnologia atrativa no tratamento de despejos contendo íons metálicos, uma vez que níveis residuais baixíssimos podem ser obtidos. (RIZZO, 2004).

Vários reagentes são examinados como agentes de precipitação de metais pesados entre os quais se pode citar: o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), tiuréia ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ), tiocetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). (NESBITT; DAVIS, 1993). As principais desvantagens em empregar esta tecnologia são os elevados custos com reagentes e, principalmente, o fato de existir resíduos de íons sulfeto presentes no efluente tratado, ocasionando a geração de maus odores.

Os métodos biológicos de tratamento de efluentes de água residuárias, apresentam-se como opções aos tratamentos há pouco mencionados por exibirem baixos custos e alta eficiência de remoção, gerando efluentes adequados para o descarte. Os efluentes contaminados com altas concentrações de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), na presença de bactérias redutoras de sulfato, produzem íons sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) na solução, tendo como consequência a instantânea precipitação dos íons metálicos no lodo sob a forma de sulfetos insolúveis. (POSTGATE, 1984).



### 3.5.1 Precipitação biológica de metais

Apesar de a literatura mostrar que desde a década de 1940 já se conhecia a possibilidade de uso do sulfeto, obtido pela redução biológica de sulfato, para eliminar os metais pesados presentes em solução, foi somente nos anos 1980 que surgiu uma patente desenvolvida por Hallberg em 1980, descrevendo um processo deste tipo. De acordo com a descrição da invenção apresentada na patente, o cultivo das bactérias deve ser realizado em presença de uma solução nutritiva e de uma porção do efluente a ser tratado (fonte de sulfato). A solução resultante do cultivo, contendo sulfeto em solução, é então transferida, juntamente com o restante do efluente, para um tanque em separado onde ocorre a precipitação dos metais. As possíveis fontes de matéria orgânica sugeridas, para promover o crescimento das bactérias, e conseqüentemente, a redução do sulfato, foram efluentes de indústrias de fermento, de cerveja e de laticínios.

O sulfeto gerado pela redução biológica precipita os metais sob forma de sulfetos metálicos, ocorrente de acordo com as Equações 9, 10 e 11:



Os sulfetos metálicos formados são altamente insolúveis em pH neutro, resultando em níveis de metais dissolvidos da ordem de ppb. (WEIJMA *et al.*; 2006).

### 3.5.2 Metal cromo na indústria do couro

O cromo na indústria do couro é alvo de inúmeras preocupações por parte dos órgãos ambientais. O avanço tecnológico e as exigências ambientais, porém, cada vez maiores, resultaram no surgimento de técnicas e processos que reduzem a emissão de cromo, otimizando o seu uso.

Em termos de legislação, destacam-se os parâmetros definidos de lançamento visando à proteção dos recursos hídricos. No caso dos cursos d'água, a legislação de âmbito estadual do Ceará é a Portaria N° 154/2002 da SEMACE, que estabelece as concentrações de 2,0 ppm e 0,5 ppm como padrões de lançamento de cromo total e hexavalente nos corpos hídricos.

Consoante Segatto (2002), embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalentes (III) e hexavalentes (VI) são consideradas de importância biológica. Essas formas de cromo 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. Mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático, no entanto, podem resultar em mudanças no equilíbrio do Cr (III) – Cr (VI).

O  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzido rapidamente a  $\text{Cr}^{+3}$  em sistemas anaeróbios, que são ambientes redutores, diminuindo a toxicidade deste, em relação às bactérias anaeróbias. As concentrações de  $\text{Cr}^{+3}$  são consideradas inibidoras para a biomassa de um reator anaeróbio quando excedem 2,5% dos sólidos totais presentes. (MOSEY, 1976).

A hidrólise do Cr (VI) produz apenas espécies neutras ou aniônicas, predominantemente  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . (MOHAN; PITTMAN JR, 2006). Na Figura 10, pode-se verificar que para pH inferiores a 1, a espécie predominante é o  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , para valores de pH entre 1 e 6,5 predominam o íon hidrogenocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e o dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Para valores de pH superiores a 6,5 apenas se encontra o íon cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

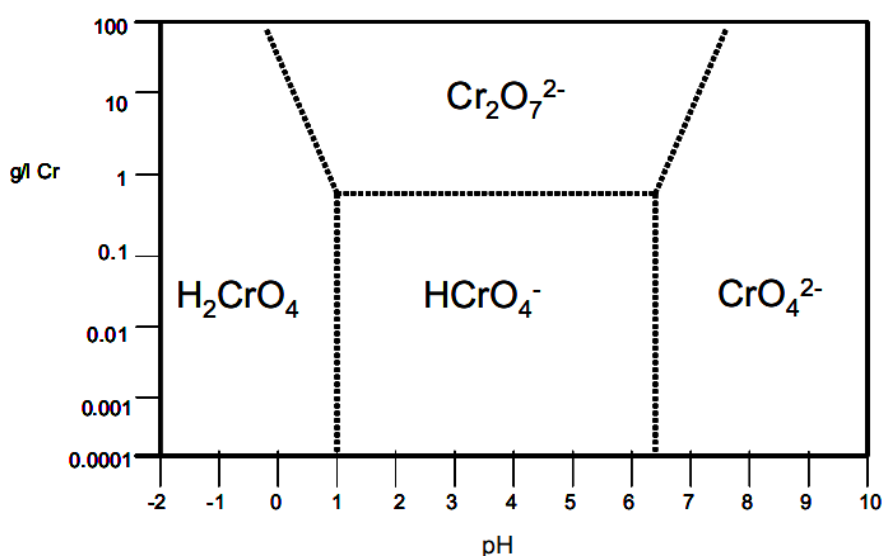


Figura 10 – Diagrama representativo da variação das espécies do metal cromo com o valor de pH

Fonte: (MOHAN; PITTMAN JR, 2006)

Segundo Hayes e Theis (1978), aproximadamente 40% do cromo estão associados com a biomassa, sendo que, destes, somente 1% exocelularmente, sendo que o restante situa-se no interior das células. A biossorção 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 biossorção, já que, no caso do cromo, o transporte para o exterior se torna muito difícil.

A precipitação química do metal cromo antes do lançamento dos efluentes no meio hídrico ou no solo é um método que apresenta como grande desvantagem a produção de lodos não reutilizáveis, o que levanta outros problemas, como seu tratamento e disposição adequada.

Para fazer a precipitação do Cr (VI), o pH da solução deve situar-se entre 2 e 3 e o Cr (VI) é reduzido a Cr (III) por ação de um redutor apropriado. A utilização de sulfato ferroso, dióxido de enxofre, sulfito de bário e metassulfito de sódio, como agentes redutores, têm sido largamente estudadas. (MORISSET *et al.*, 1954). Após a redução do cromo, o valor de pH deverá ser aumentado para 7,5 e 9,0, utilizando neste caso cal ou soda caustica. Uma vez tendo reduzido o cromo e o valor de pH ter sido aumentado, a solução dá lugar a um precipitado de hidróxidos metálicos insolúveis os quais podem ser filtrados ou sedimentados.

### **3.6 Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB)**

Segundo Chernicharo (2007), as diversas características favoráveis da tecnologia anaeróbia, como baixa produção de sólidos, baixo consumo de energia, baixos custos de implantação e operação, tolerância a elevadas cargas orgânicas e possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e baixos tempos de detenção hidráulica, conferem aos reatores anaeróbios um grande potencial de aplicabilidade no tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas. O Brasil, devido às condições climáticas, favorece a tecnologia anaeróbia, em especial os reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB).

Atualmente, o reator UASB encontra-se bastante difundido e é utilizado para tratamento de muitos tipos de águas residuárias. O reator consiste em uma coluna com fluxo ascendente, onde na parte inferior, apresenta um leito de lodo, logo acima, uma zona de sedimentação, um separador de fases (gás-sólido) e um coletor de gases (Figura 11). A água residuária, após entrar e ser distribuída pelo fundo do reator UASB, flui pela zona de digestão,

onde se encontra o leito de lodo, e ocorre a mistura do material orgânico nela presente com o lodo. Os sólidos orgânicos suspensos são quebrados, biodegradados e digeridos por meio de uma transformação anaeróbia, resultando na produção de biogás e no crescimento da biomassa bacteriana. O biogás segue em trajetória ascendente com o líquido, após este ultrapassar a camada de lodo, em direção ao separador de fases.

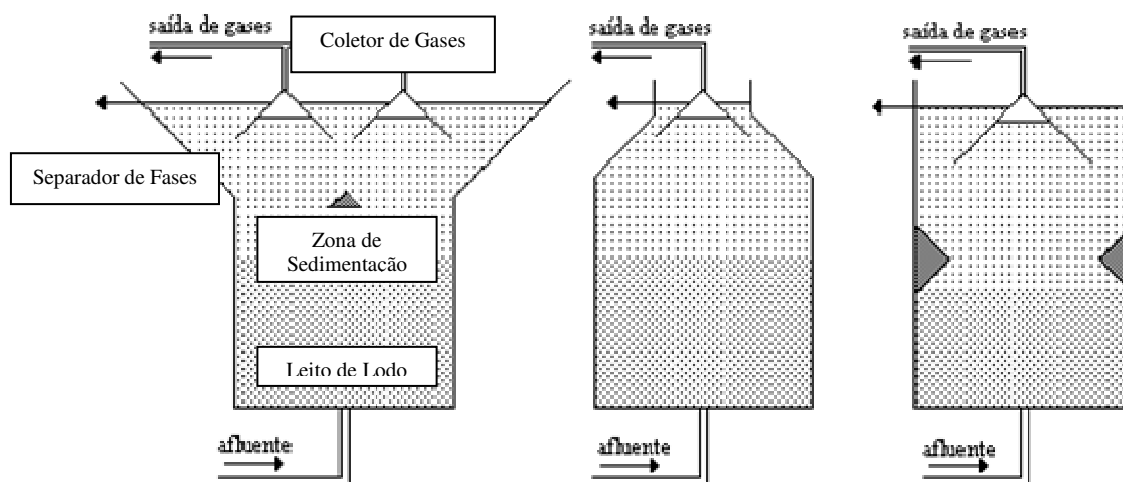


Figura 11 – Representação esquemática de reatores UASB

Fonte: (CHERNICHARO, 2007)

No separador de fases, a área disponível para o escoamento ascendente do líquido deve ser de tal forma que o líquido, ao se aproximar da superfície líquida livre, tenha sua velocidade progressivamente reduzida, de modo a serem superadas pela velocidade de sedimentação das partículas, oriundas dos flocos de lodo arrastados pelas condições hidráulicas ou flotados. Assim, a presença de uma zona de sedimentação acima do separador trifásico resulta na retenção do lodo, permitindo a presença de uma grande massa na zona de digestão, enquanto se descarrega um efluente substancialmente livre de sólidos sedimentáveis. (LETTINGA *et al.*; 1987).

Na parte interna do separador trifásico, fica a câmara de acumulação do biogás que se forma na zona de digestão. Os reatores anaeróbios de manta de lodo podem ter estruturas circulares ou retangulares. (CHERNICHARO, 2007).

As condições básicas que devem ser empregadas em um reator do tipo UASB, para que este apresente alta capacidade de tratamento e elevada eficiência, são (LETTINGA *et al.*; 1987):

- a) separação efetiva entre o biogás, o efluente tratado e o lodo;
- b) o lodo anaeróbio deve apresentar boa decantabilidade e deve desenvolver, e se manter, preferencialmente sob a forma granular;
- c) a alimentação do sistema deve ser feita, sempre que possível, pelo fundo do reator; de forma a proporcionar um melhor contato entre o despejo e o lodo anaeróbio ativo;
- c) o arraste de partículas de lodo (grânulos) deve ser minimizado, criando-se condições nas placas defletoras para que essas partículas floculem, decantem e/ou fiquem retidas em um leito de lodo secundário que se cria na superfície das placas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento consistiu na operação de dois reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) instalados no laboratório da estação de tratamento de um curtume localizado na região metropolitana de Fortaleza. Durante o experimento, utilizaram-se afluente sintético, afluente real, lodo selecionado e não selecionado, com o objetivo de avaliar a estabilidade operacional do sistema e a eficiência de remoção de contaminantes, tais como sulfato, matéria orgânica e metal. A pesquisa foi realizada no período de 17 de agosto de 2009 a 27 de maio de 2010.

### 4.1 Reatores

Os reatores denominados R1 e R2 foram confeccionados em acrílico no formato de Y, uma modificação do separador trifásico descrita por (Cavalcanti, 2003). Ambos com as mesmas dimensões - diâmetro interno ( $\Phi = 80$  mm), altura total ( $H_T = 55$  cm) e volume útil ( $V = 2,9$  L) - apresentavam uma entrada na extremidade inferior, uma saída superior no defletor e dois pontos de amostragem laterais, para coleta de lodo na zona da digestão.

Os reatores foram dotados de um sistema de homogeneização, segundo Freitas (2007), composto por uma haste de aço inox acoplada a um motor de microondas com rotação nominal de 5 rpm (Figuras 12 a 14).

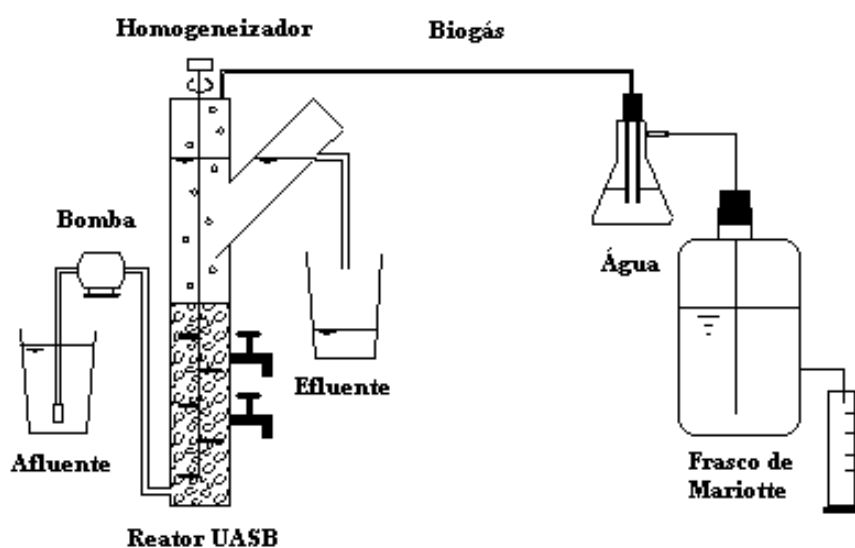


Figura 12 – Esquema simplificado do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB)

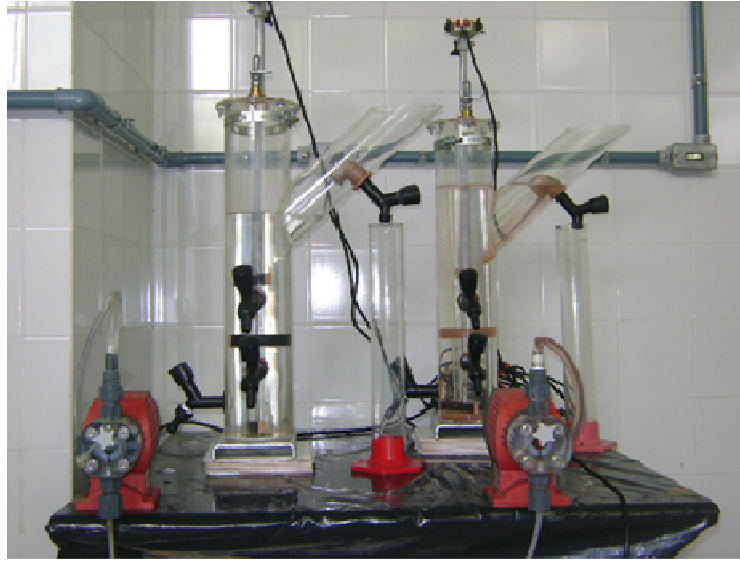


Figura 13 – Reatores anaeróbios R1 e R2

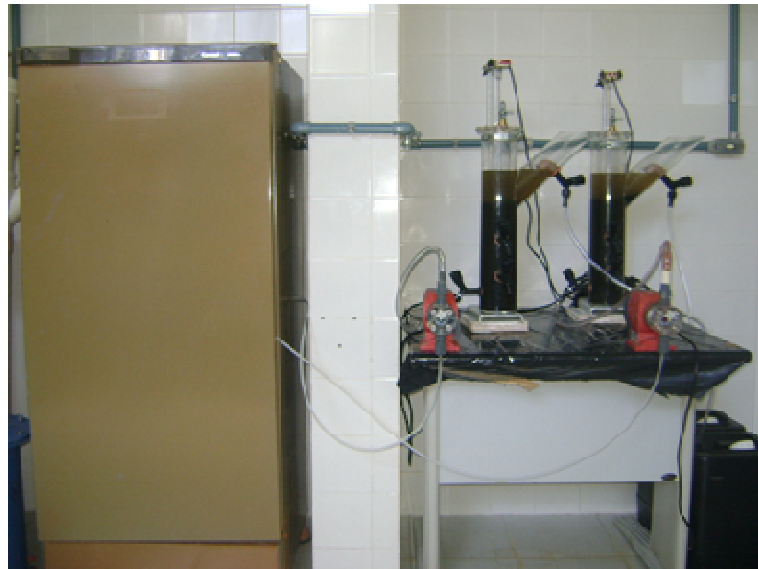


Figura 14 – Sistema montado para reatores anaeróbios R1 e R2

O afluente era acondicionado em refrigerador durante o experimento, por um tempo máximo de 72 horas a uma temperatura de aproximadamente 5°C, de forma a evitar possível proliferação de microrganismo e degradação prematura. A alimentação dos reatores foi realizada por meio de bombas dosadoras (*Prominent, modelo Concept Plus CNPA 1000 NPB2 00A01*). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente de aproximadamente  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Inóculo

Utilizaram-se dois tipos de inóculos. Um chamado de inóculo não selecionado, de aspecto granular, proveniente de reator UASB mesofílico de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de cerveja localizada no Distrito Industrial da região metropolitana de Fortaleza (Figura 15). O outro inóculo, selecionado, de aspecto floculento, era proveniente do reator anaeróbico (desnitrificação) de uma indústria de couros localizada no distrito de Guanacés, município de Cascavel, Ceará (Figura 16).



Figura 15 – Inóculo não selecionado de reator UASB mesofílico de uma indústria de cerveja



Figura 16 – Inóculo selecionado do reator anaeróbico (desnitrificação) de uma indústria de couro



### 4.3 Meio de Cultura

O meio basal era constituído de macro e micronutrientes, conforme mostrado nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Macronutrientes no afluente

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH <sub>4</sub> Cl	280
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	250
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10

Fonte: (DOS SANTOS, 2005)

Tabela 7 – Solução de micronutrientes

Nutriente	Concentração (mg/L)
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2000
ZnCl <sub>2</sub>	50
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	500
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	50
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	90
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2000
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	92
NaSeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Fonte: (DOS SANTOS, 2005)

A solução de micronutrientes foi adicionada no reator na proporção de 1 ml por litro da solução preparada de afluente sintético. O bicarbonato de sódio foi usado na proporção de 1 g para cada 1 litro de afluente sintético, com a finalidade de tamponar o meio. O pH do afluente sintético foi mantido próximo de 7,0 com a adição de pastilhas de hidróxido de sódio PA (NaOH).

### 4.4 Afluente Sintético

Os reatores R1 e R2, inicialmente, foram operados com afluente sintético, composto por solução de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), meio basal e bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). As soluções de sulfato e etanol foram preparadas, variando as concentrações de  $1,0 \text{ kg}_{\text{SO}_4^{-2}} / \text{m}^3 \text{ dia}$  à  $5,0 \text{ kg}_{\text{SO}_4^{-2}} / \text{m}^3 \text{ dia}$  e  $1,0 \text{ kg}_{\text{DQO}} / \text{m}^3 \text{ dia}$  à  $2,5 \text{ kg}_{\text{DQO}} / \text{m}^3 \text{ dia}$ , respectivamente.

Os valores relacionados com a concentração da solução de sulfato foram obtidos mediante os cálculos estequiométricos relacionando as massas moleculares do sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>,

96 g mol<sup>-1</sup>), e do sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 142 g mol<sup>-1</sup>). Desta maneira, a concentração de sulfato a partir de uma concentração de sulfato de sódio é dada pela Equação 12.

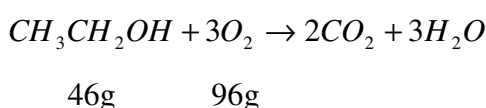
$$[SO_4^{-2}] = 96/142 \cdot [Na_2SO_4] = 0,676 \cdot [Na_2SO_4] \quad (12)$$

Onde:

$$[SO_4^{-2}] = \text{concentração do íon sulfato ( } mg_{SO_4^{-2}} / L \text{ )}$$

$$[Na_2SO_4] = \text{concentração do sulfato de Sódio ( } mg_{Na_2SO_4} / L \text{ )}$$

Os valores relacionados com a concentração da solução de DQO podem ser exemplificado pela reação a seguir (oxidação do etanol), de tal maneira que a concentração de DQO a partir de uma concentração de etanol é dada pela Equação 13:



$$[DQO] = 96/46 \cdot [CH_3CH_2OH] = 2,09 \cdot [CH_3CH_2OH] \quad (13)$$

Onde:

$$[DQO] = \text{concentração de DQO ( } mg_{O_2} / L \text{ )}.$$

$$[CH_3CH_2OH] = \text{concentração de etanol ( } mg_{CH_3CH_2OH} / L \text{ )}.$$

#### 4.5 Afluente Real

O afluente real foi coletado na ETE de um curtume localizado no Distrito Industrial da região metropolitana de Fortaleza, que trabalhava com o processo de beneficiamento do couro “wet-blue” até acabamento final. O efluente foi coletado na saída da caixa de gordura de forma composta, nos períodos da manhã e da tarde.

Inicialmente, os reatores operaram com efluente diluído em 50%, para evitar possíveis efeitos de toxicidade aos microrganismos anaeróbios. O pH real geralmente ácido (~4,0) foi ajustado para 7,0 com pastilhas de hidróxido de sódio PA. , sendo em seguida

adicionadas as soluções de macro e micro nutrientes, além do tampão de bicarbonato de sódio na concentração de 1g/L. Os reatores também foram alimentados com afluente real em diferentes condições, ou seja, sem diluição, correção de pH e adição de tampão, sendo adicionadas somente as soluções e os macro e micro nutrientes, com o objetivo de avaliar as eficiências do processo nas condições reais do efluente de curtume.

## 4.6 Procedimento Experimental

### 4.6.1 Descrição para Reator R1

A fase I (aclimatação) do reator R1 consistiu na operação do reator inicialmente com 2 litros de inóculo não selecionado, afluente sintético, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas e temperatura operacional de  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Após a obtenção de condições operacionais estáveis no período de aclimatação (fase I) do reator R1, foram investigadas as relações de  $DQO/SO_4^{-2}$  de 0,5 e 1,0 sob diferentes cargas teóricas aplicadas de DQO (1,0; 1,3 e 2,5  $kg_{DQO}/m^3 dia$ ) e de sulfato (1,0; 2,5 e 5,0  $kg_{SO_4^{-2}}/m^3 dia$ ) para um TDH de 24 horas nas fases II, III e IV.

Os principais parâmetros operacionais do reator R1 com afluente sintético são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros operacionais do reator R1 com afluente sintético

	PARÂMETROS OPERACIONAIS			
	I	II	III	IV
Fase				
Período (dias)	29	36	19	21
TDH (h)	12	24	24	24
Carga teórica aplicada ( $kg_{DQO}/m^3 dia$ )	2,0	1,0	2,5	1,3
Carga teórica aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}}/m^3 dia$ )	2,0	1,0	5,0	2,5
Relação teórica ( $DQO/SO_4^{-2}$ )	1,0	1,0	0,5	0,5

A Figura 17 mostra o diagrama das fases I, II, III e IV, onde demonstra as condições operacionais do reator R1 operando com afluente sintético.

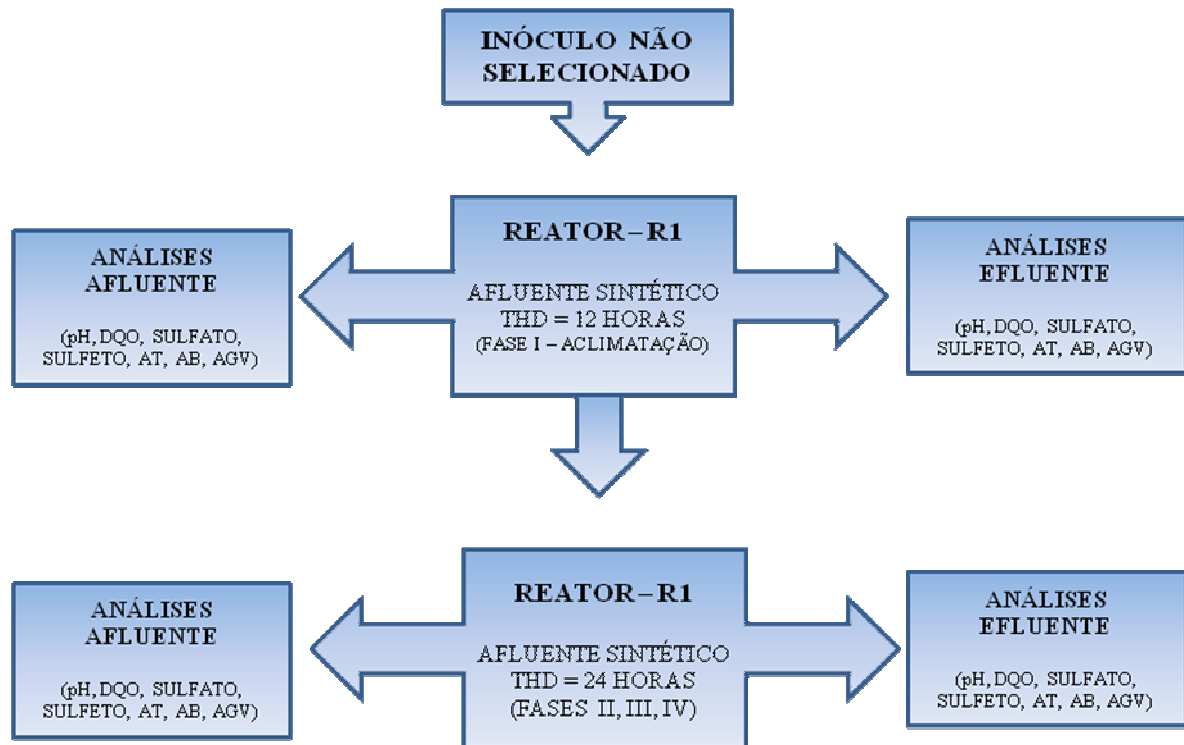


Figura 17 – Diagrama das fases operacionais do reator R1 com afluente sintético.

Na fase V do reator R1, iniciou-se com o inóculo selecionado, afluente real sem diluição, adição de tampão, correção de pH e adicionados de macro e micronutrientes,. Após o alcance da estabilidade operacional da fase V, foram mantidas as mesmas condições operacionais anteriores, com alteração apenas do tempo de detenção hidráulica (TDH) que passou para 12 horas na fase VI.

Os principais parâmetros operacionais do reator R1 com afluente real são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais do reator R1 com afluente real e inóculo selecionado

	PARÂMETROS OPERACIONAIS	
	V	VI
Fase	V	VI
Período (dias)	44	31
TDH (h)	24	12
Carga real aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) média	2,08	2,63
Carga real aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ ) média	1,21	1,02
Relação real ( $DQO / SO_4^{-2}$ ) média	2,14	2,69

A Figura 18 mostra o diagrama das fases V e VI, onde demonstra as condições operacionais do reator R1 operando com afluente real.

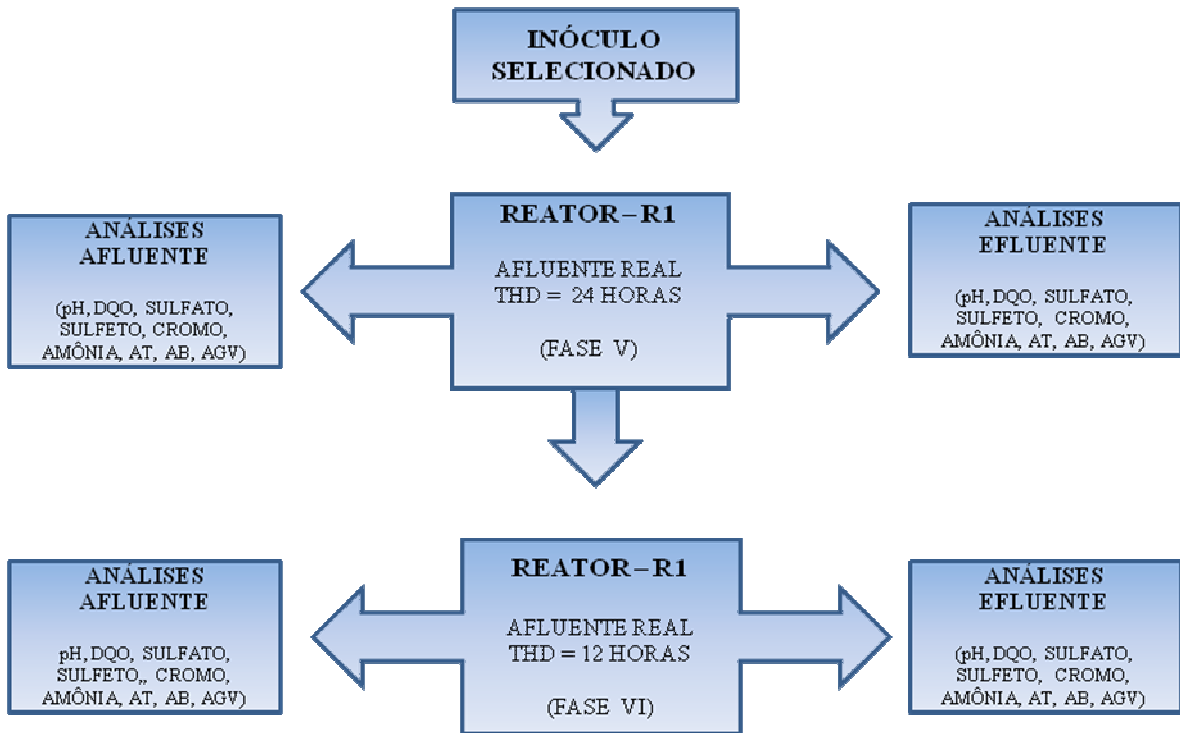


Figura 18 – Diagrama das fases operacionais do reator R1 com afluente real

#### 4.6.2 Descrição para reator R2

No período operacional do reator R2 com afluente sintético, foi investigada a relação  $DQO/SO_4^{-2}$  de 1,0 sob as diferentes cargas teóricas aplicadas de DQO (1,0; 2,0 e 2,5  $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) e de sulfato (1,0; 2,0 e 2,5  $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ ).

Os principais parâmetros operacionais do reator R2 com afluente sintético são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros operacionais do reator R2 com afluente sintético.

Fase	PARÂMETROS OPERACIONAIS		
	I	II	III
Período (dias)	35	20	14
TDH (h)	12	24	24
Carga teórica aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	2,0	1,0	2,5
Carga teórica aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ )	2,0	1,0	2,5
Relação teórica ( $DQO / SO_4^{-2}$ )	1,0	1,0	1,0

A Figura 19 mostra o diagrama das Fases I, II, III, onde demonstra as condições operacionais do reator R2 operando com afluente sintético.

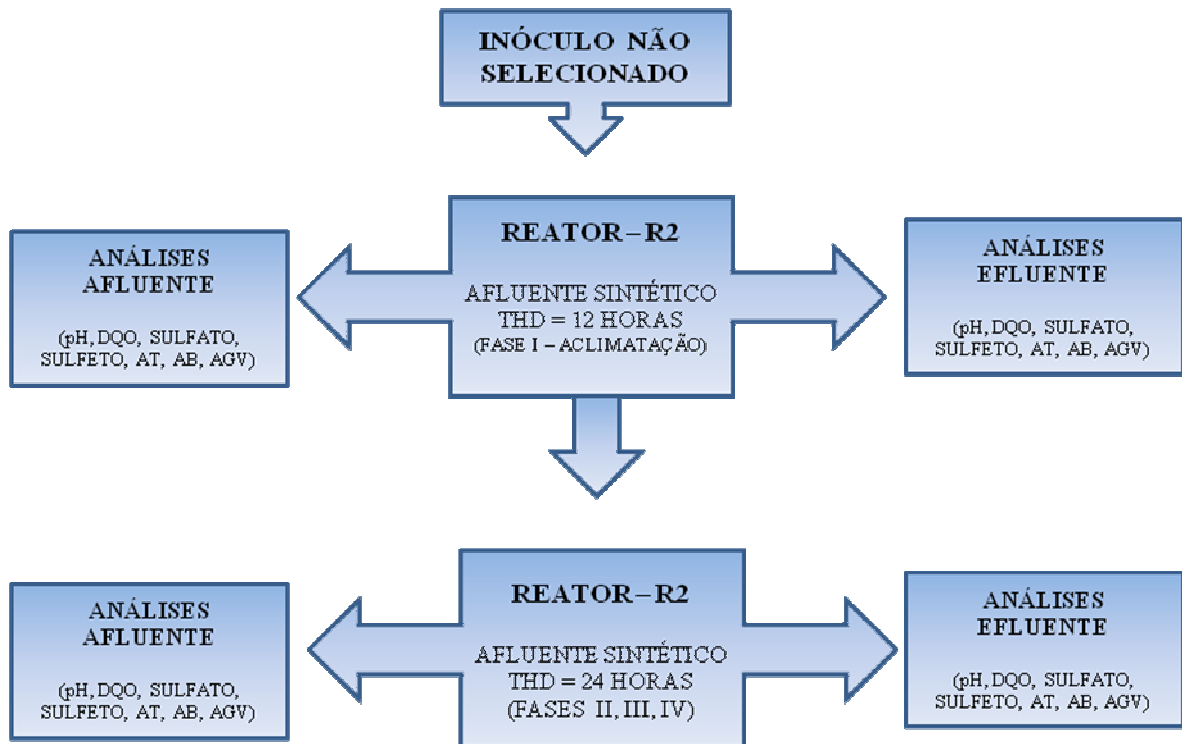


Figura 19 – Diagrama das fases operacionais do reator R2 com afluente sintético

Estes valores foram estipulados com base na relação teórica de Lens *et al.*; (1998), na qual o reator operava em condições estritamente sulfetogênicas com a relação de  $DQO/SO_4^{-2}$  de 0,67.

O reator R2 operou durante todas as fases com inóculo não selecionado, na fase IV, iniciou-se a operação com afluente real diluído em 50% para evitar possíveis efeitos de toxicidade à biomassa microbiana e pH corrigido próximo a neutralidade (6,5 a 7,5). Na fase V, o reator foi alimentado com 100% do afluente real (não diluído), mas contendo meio basal sem adição de tampão. A fase VI do reator R2 com afluente real foi similar à fase V, porém avaliou-se a alimentação do reator com afluente real e pH normalmente na faixa ácida. A fase VII do reator R2 apresentou as mesmas características da fase VI, com adição de etanol como doador de elétrons ( $CH_3CH_2OH$ ), utilizando uma carga orgânica volumétrica suplementada de  $1,0 \text{ kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$ . Na fase VIII, foi avaliada a carga orgânica volumétrica suplementada de  $0,5 \text{ kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$ .

Os principais parâmetros operacionais do reator R2 com afluente real são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros operacionais do reator R2 com afluente real.

Fase	PARÂMETROS OPERACIONAIS				
	IV	V	VI	VII	VIII
Período (dias)	15	28	43	31	29
TDH(h)	24	24	24	24	24
Carga aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	1,12	1,61	2,14	3,90	2,79
Carga aplicada ( $kg_{SO_4^{2-}} / m^3 dia$ )	0,53	1,13	1,15	1,11	0,95
Relação real ( $DQO / SO_4^{-2}$ )	2,0	1,66	2,14	3,95	3,35

A Figura 20 mostra o diagrama das fases I, II, III, onde demonstra as condições operacionais do reator R2, operando com afluente sintético.

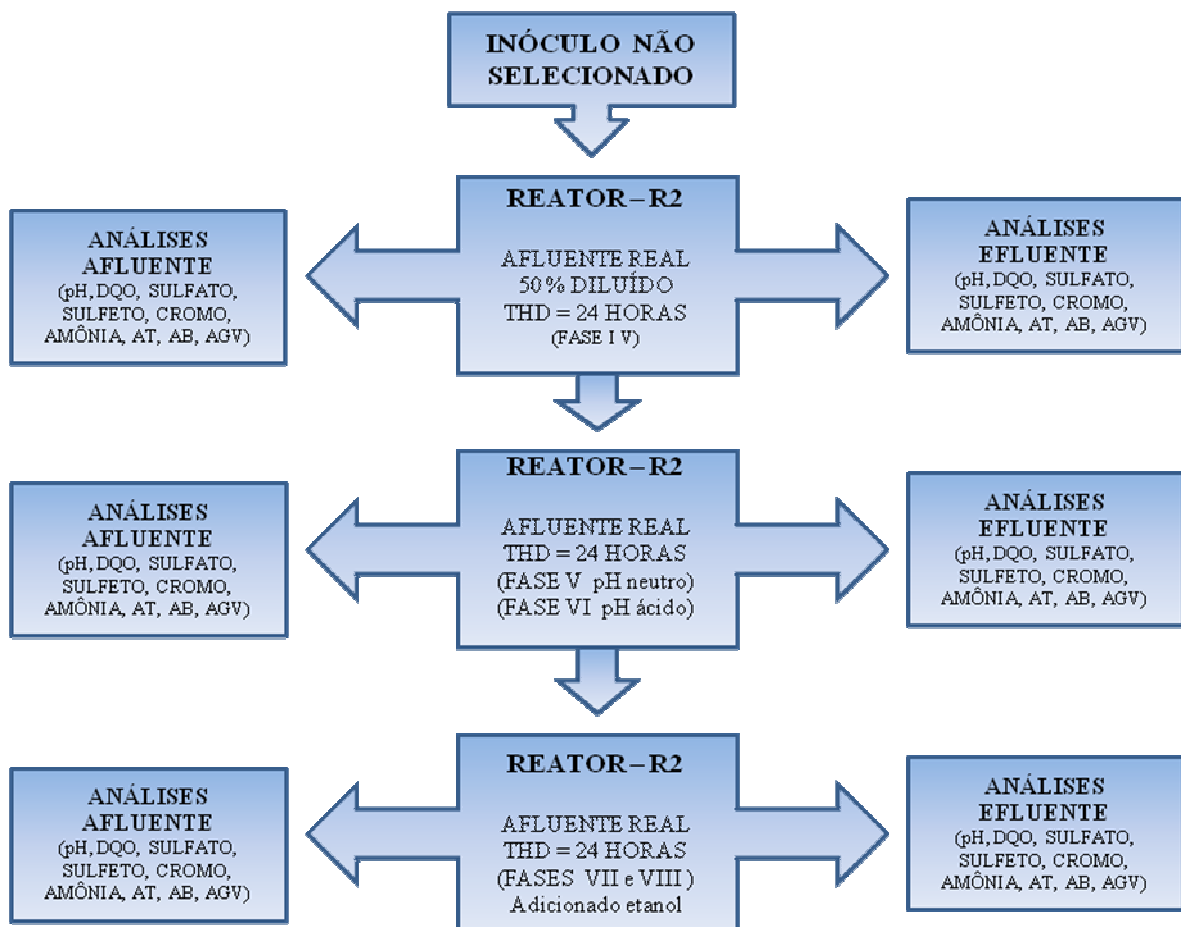


Figura 20 – Diagrama das fases operacionais do Reator R2 com afluente real.

## 4.7 Métodos analíticos

### 4.7.1 Análises físico-químicas e instrumental

O monitoramento foi realizado em média duas vezes por semana, por meio de análises do afluente e efluente dos reatores UASB, sendo determinados os parâmetros físicos químicos: pH, DQO<sub>Filtrada</sub>, sulfato, sulfeto, nitrogênio amoniacal e cromo total. As análises foram realizadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water & Wasterwater (APHA, 2005). As análises de alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato, ácidos graxos voláteis foram analisadas segundo método Kapp (RIBAS *et al.*; 2007). As medições de temperatura, vazão e produção de biogás foram realizadas diariamente.

As amostras de lodo foram retiradas em três pontos diferentes da manta de lodo do reator anaeróbio: parte inferior ponto 1 (P1), intermediária ponto 2 (P2) e superior ponto 3 (P3) , Após a retirada da umidade do lodo em estufa de secagem a uma temperatura de 80°C, as amostras foram maceradas e cobertas com uma fina camada de ouro, com o objetivo de aumentar o contraste da análise e minimizar os danos da radiação dos feixes de elétrons.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para a investigação da estrutura do lodo anaeróbio dentro do reator foi o Vega XMU, da Tecsam USA, que converteu os raios -X em pulsos elétricos proporcionais à energia destes raios - X, a fração mássica de cada elemento presente no lodo anaeróbio foi calculada comparando a intensidade do raio-X de cada elemento a um padrão conhecido.

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, instalado no laboratório de análises de materiais do Departamento de Física da UFC.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Desempenho dos reatores R1 e R2 na fase de aclimação

A fase de aclimação (fase I) dos reatores R1 e R2 durou 35 dias e serviu para adaptação do inóculo e ajuste dos métodos analíticos utilizados neste trabalho. Os resultados obtidos durante este período podem ser observados na Tabela 12. Ambos os reatores operaram com as mesmas condições; volume do inóculo, características do afluente sintético e TDH de 12 horas.

Tabela 12 – Resultados médios obtidos durante a fase I dos reatores R1 e R2, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas

ANÁLISES	REATOR I		REATOR II	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	8,2 ± 0,3	7,7 ± 0,5	8,1 ± 0,4	7,9 ± 0,2
DQO <sub>filtrada</sub> ( $mg_{DQO} / L$ )	1.239,7 ± 429,3	403,8 ± 253,10	1.399,4 ± 467,9	315,5 ± 175,3
SULFATO ( $mg_{SO_4^{2-}} / L$ )	1.078,1 ± 173,9	853,5 ± 201,9	1.058,8 ± 62,7	758,8 ± 42,3
SULFETO ( $mg_{S^{-2}} / L$ )	8,9 ± 1,7	18,2 ± 8,3	4,9 ± 5,9	35,4 ± 4,6
AT ( $mg_{CaCO_3} / L$ )	720,0 ± 64,3	784,4 ± 40,9	703,1 ± 35,2	767,0 ± 61,4
AB ( $mg_{CaCO_3} / L$ )	692,5 ± 41,5	757,7 ± 52,0	675,5 ± 41,0	737,8 ± 63,5
AGV ( $mg_{HAc} / L$ )	55,0 ± 50,6	57,7 ± 34,9	55,3 ± 26,2	58,3 ± 19,2
AGV/AT ( $mg_{HAc} / mg_{CaCO_3}$ )	*	0,08	*	0,08

\*Parâmetro não determinado

Segundo Behling *et al.*; (1997), valores da relação AGV/AT (ácidos graxos voláteis/alcalinidade total) acima de 0,4 indicam a ocorrência de distúrbios no processo da digestão anaeróbia. A relação de AGV/AT, durante a fase de aclimação para ambos os reatores, apresentou valor médio de 0,08. Assim, pode-se concluir boa estabilidade do reator.

A Tabela 13 apresenta os resultados mínimos, médios e máximos de eficiência na remoção da matéria orgânica e remoção de sulfato obtidos nos reatores UASB durante a fase de aclimação. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas foram expressas em  $kg_{DQO} / m^3 dia$  e  $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ .

Observou-se nesta fase que o reator R2 apresentou resultados médios de eficiência de remoção de DQO e remoção de sulfato de 73,4 e 28,1%, respectivamente. Esses valores foram superiores aos obtidos para o reator R1, onde a remoção de DQO e sulfato foram de 67,5 e 22,5% , respectivamente. O melhor resultado de eficiência de remoção de DQO e sulfato em reator UASB com afluente sintético foi para relação  $DQO / SO_4^{-2}$  de 1,3.

Tabela 13 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante a fase I dos reatores R1 e R2, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas

ANÁLISES	REATOR I	REATOR II
DQO <sub>filtrada</sub> ( $mg_{DQO} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	40,2	42,7
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	96,1	96,2
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	67,5	73,4
Carga Aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	2,5	2,8
Carga Removida ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	1,8	2,2
SULFATO ( $mg_{SO_4^{-2}} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	11,1	23,7
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	40,5	38,9
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	22,5	28,1
Carga Aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ )	2,1	2,1
	0,5	0,6
Carga Removida ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ )		
Relação <sub>real</sub> ( $DQO / SO_4^{-2}$ )	1,2	1,3

Observa-se nas Figuras 21 e 22 que, na fase I, os valores de remoção de DQO e sulfato apresentaram grande variação ao longo do tempo para ambos os reatores estudados, provavelmente pelo fato de o inóculo utilizado estar se adaptando às características do afluente sintético em estudo. Inicialmente observou-se no reator R1, elevada eficiência de remoção de DQO, provavelmente em razão da intensa atividade das arqueas metanogênicas dentro do reator UASB da indústria de cerveja. Os bons valores de remoção de DQO,

associado aos baixos valores de remoção de sulfato, indicaram que a DQO estava sendo removida predominantemente pela rota metanogênica.

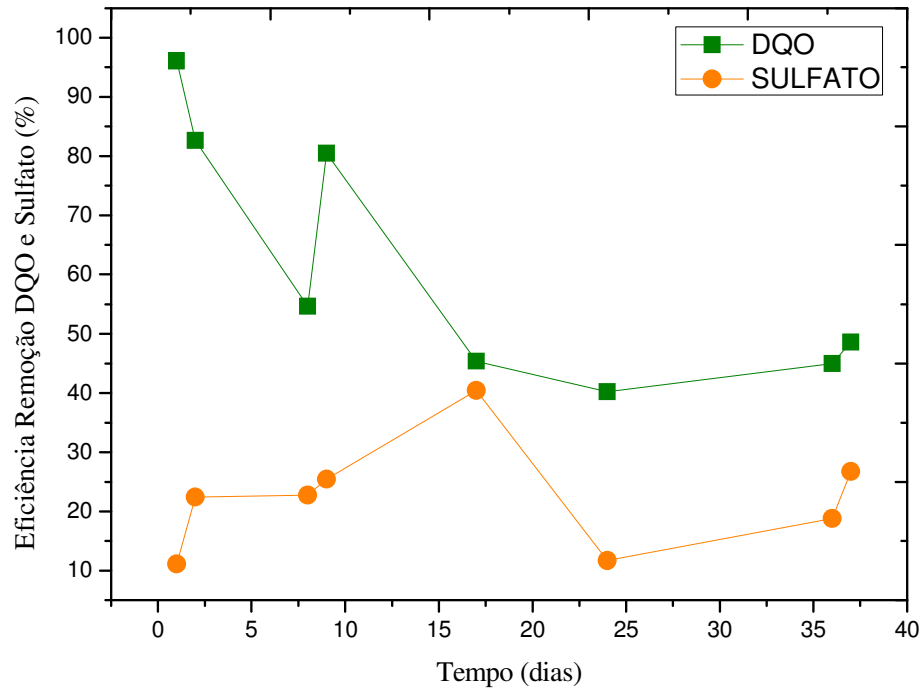


Figura 21 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato na fase 1 do reator R1 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas

Os reatores R1 e R2 na fase de aclimação apresentaram desempenhos de eficiências de remoção diferentes, mesmo sob condições operacionais idênticas, o que pode estar relacionado com as variações iniciais das bombas responsáveis pela alimentação dos reatores.

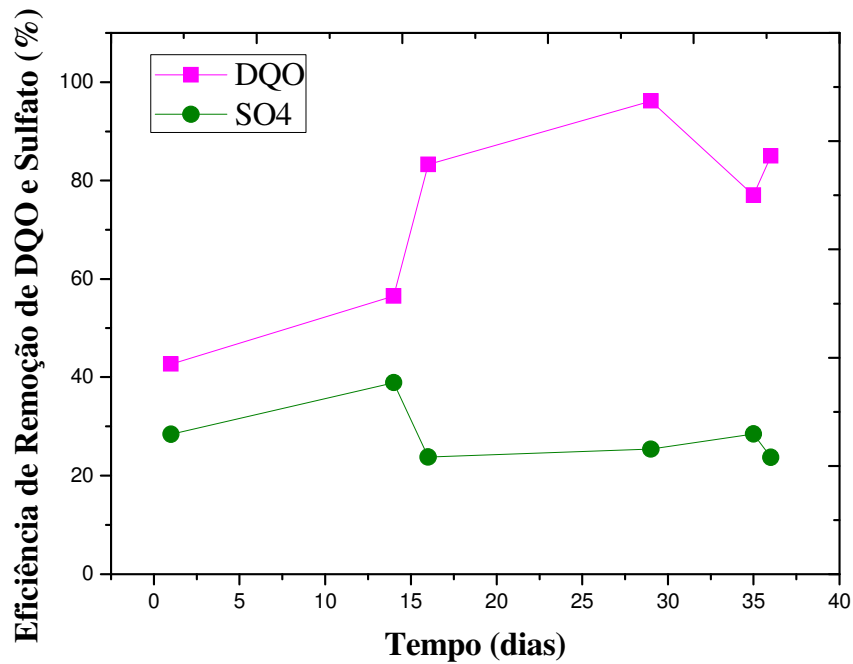


Figura 22 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato na fase 1 do reator R2 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 12 horas

Após a estabilidade alcançada na fase I, os reatores foram submetidos à mudança de TDH de 12 para 24 horas nas fases subsequentes, visando a verificar se um TDH maior poderia melhorar significativamente a eficiência de remoção de sulfato.

## 5.2 Desempenho dos reatores R1 e R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

### 5.2.1 Análise do reator R1

Os resultados obtidos nas fases II, III e IV para o reator R1, operando com afluente sintético podem ser observados na Tabela 14. Segundo Behling *et al.*; (1997), valores de AGV/AT inferiores a 0,4 indicam estabilidade do sistema; nas fases II, III e IV do reator R1, operando com afluente sintético e inóculo não selecionado, apresentaram valores abaixo de 0,1.

Tabela 14 – Resultados médios das Fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado

ANÁLISES	Fase II		Fase III		Fase IV	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	7,8 ± 0,5	8,0 ± 0,3	8,1 ± 0,35	8,5 ± 0,2	7,8 ± 0,2	8,0 ± 0,2
DQO <sub>filtrada</sub> (mg <sub>DQO</sub> / L)	1.243,0 ± 549,9	217,9 ± 148,9	1.977,0 ± 367,2	151,3 ± 47,3	1.320,0 ± 429,3	91,4 ± 20,9
SULFATO (mg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / L)	894,5 ± 37,6	584,8 ± 122,2	4.245,0 ± 853,6	3.467,0 ± 844,8	1.945,0 ± 561,2	1.703,0 ± 647,1
SULFETO (mg <sub>S<sup>-2</sup></sub> / L)	11,0 ± 4,2	18,5 ± 9,5	8,1 ± 6,1	43,5 ± 24,7	9,2 ± 9,3	15,0 ± 8,8
AT (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	534,6 ± 218,4	786,5 ± 327,0	510,7 ± 153,7	997,0 ± 422,8	366,6 ± 225,1	647,5 ± 240,7
AB (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	516,9 ± 212,9	764,9 ± 316,1	484,5 ± 154,7	974,4 ± 427,7	335,3 ± 228,2	626,9 ± 238,7
AGV (mgHAc / L)	40,4 ± 7,5	51,2 ± 26,3	52,4 ± 13,0	45,1 ± 29,1	55,5 ± 33,1	41,1 ± 11,9
AGV/AT	*	0,05	*	0,05	*	0,06

\*Parâmetro não determinado

A Tabela 15 mostra as eficiências na remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato, bem como as cargas aplicadas e removidas. Os valores médios de remoção de DQO se mantiveram estáveis durante os 60 dias de operação, apresentando eficiência média de remoção nas fases de 89,2 %. Os valores médios de remoção de sulfato nas fases II, III e IV foram de 34,7%, 18,9% e 14,6% , respectivamente.

Para águas residuárias com relação  $DQO/SO_4^{2-}$  superior a 0,67, existe, teoricamente, matéria orgânica (DQO) suficiente para a redução completa do sulfato presente. Para relações  $DQO/SO_4^{2-}$  inferiores a 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para uma redução completa do sulfato e um substrato extra deve ser adicionado, se a remoção do sulfato for o objetivo do tratamento (LETTINGA *et al.*; 1987).

A relação  $(DQO/SO_4^{-2})_{real}$  para a maior eficiência de remoção de sulfato (34,7%) no reator R1 com afluente sintético foi de 1,4. As relações  $(DQO/SO_4^{-2})_{média}$  de 0,5 e 0,7 nas fases III e IV, não apresentaram eficiências de remoção de sulfato superior a relação a fase II.

Tabela 15 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante as fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado

ANÁLISES	FASE II	FASE III	FASE IV
<b>DQO<sub>filtrada</sub> (mg<sub>DQO</sub> / L)</b>			
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	78,0	91,0	88,3
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	91,2	95,3	95,5
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	82,8	92,4	92,4
Carga Aplicada (kg <sub>DQO</sub> / m <sup>3</sup> dia)	1,2	2,0	1,3
Carga Removida (kg <sub>DQO</sub> / m <sup>3</sup> dia)	1,0	1,8	1,2
<b>SULFATO (mg<sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / L)</b>			
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	20,4	8,6	0,3
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	41,0	33,9	30,0
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	34,7	18,9	14,6
Carga Aplicada (kg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / m <sup>3</sup> dia)	0,9	4,3	1,9
Carga Removida (kg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / m <sup>3</sup> dia)	0,3	0,8	0,3
Relação <sub>real</sub> (DQO / SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	1,4	0,5	0,70

Observa-se ainda na Tabela 15 que a eficiência na remoção de DQO nas fases III e IV permaneceu constante; mesmo reduzindo a carga de DQO aplicada, o reator apresentou estabilidade na eficiência de remoção de DQO.

Pela Figura 23, observa-se que ocorreu uma redução na eficiência de remoção do sulfato durante as fases estudadas com efluente sintético no reator R1, mesmo aumentando a

carga de sulfato aplicada. Segundo Galavoti (2003), quando isto ocorre, pode revelar a ocorrência de uma limitação no processo de redução de sulfato, que poderia ser causada por limitação do aporte de matéria orgânica necessária ao processo, ou uma limitação do processo de transferência de massa relativa ao transporte de sulfato para o interior do biofilme ou o predomínio relativo da AM sobre as BRS ainda que induzida por um dos dois fatores, ou que poderia ser a conjunção destes três fatores.

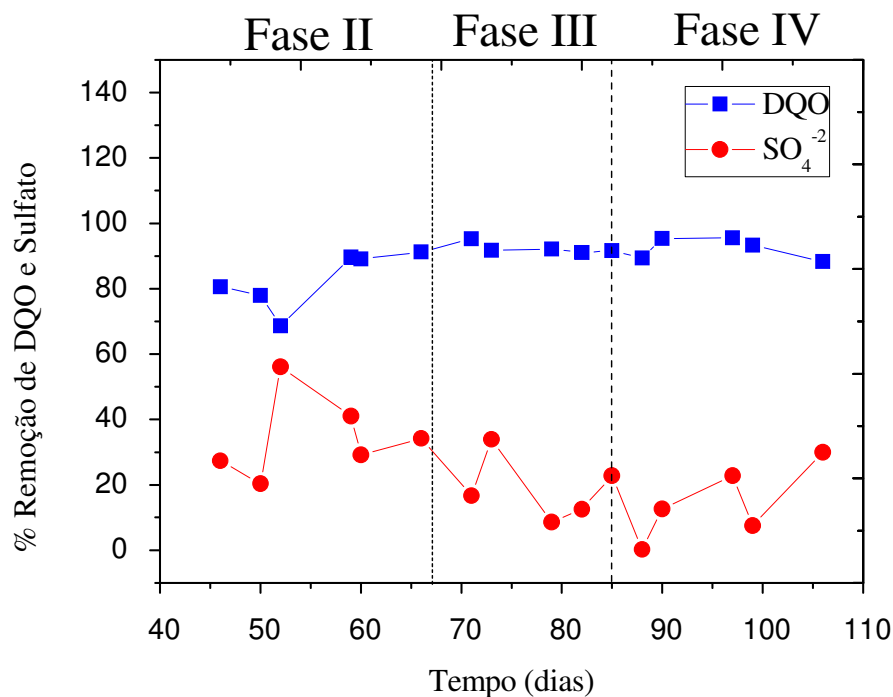


Figura 23 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato nas Fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

Segundo Lens *et al.*; (2001), o declínio gradual da redução de sulfato em reator UASB, poderia estar relacionado à toxicidade crônica do  $\text{H}_2\text{S}$  presente. A presença constante de  $\text{H}_2\text{S}$  livre, juntamente com o grande excesso de equivalentes redutores, deve ter contribuído com o fator de estresse crônico às populações bacterianas presentes no reator UASB, resultando em um declínio gradual da atividade das BRS.

A Figura 24 mostra o gráfico da produção de sulfeto dentro do reator R1 durante as fases descritas. Pode-se observar que as concentrações de sulfeto efluente foram maiores do que as concentrações afluentes, indicando a presença de BRS dentro do reator R1.

A presença de sulfeto na alimentação pode decorrer de possíveis interferências do afluente sintético preparado com água industrial, ou pelo início do processo de redução de

sulfato no afluente, mesmo sendo o meio basal mantido sob refrigeração. Deve-se salientar que os experimentos foram realizados na indústria e não em condições controladas dentro do laboratório.

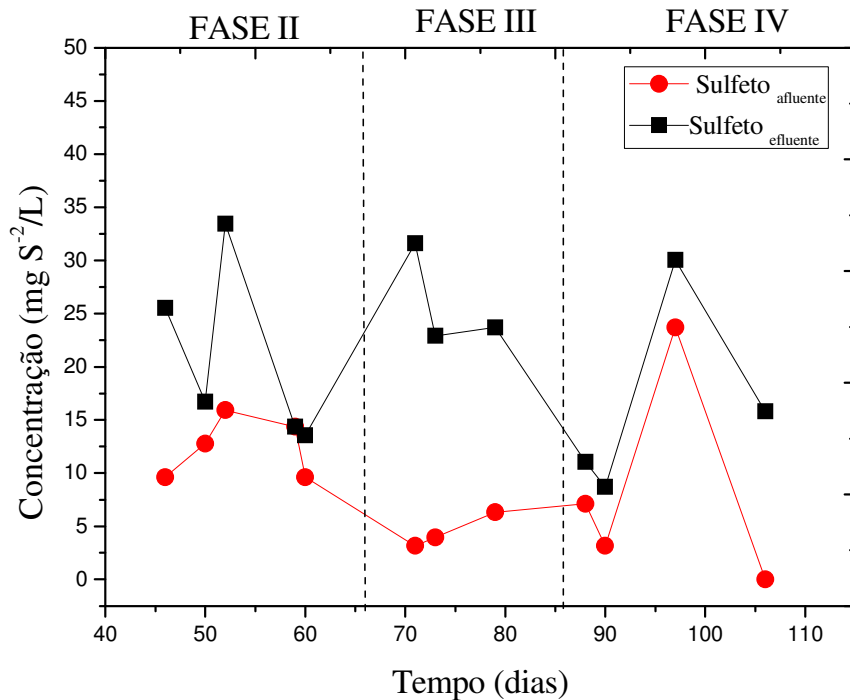


Figura 24 – Variação da concentração de sulfato ao longo do tempo no reator R1 nas fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

O pH dentro do reator aproximadamente 8,0 indicou que a maior parte de sulfato, estava presente na forma dissociada  $HS^-$  (menos tóxica). Nas fases II, III e IV do reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado, houve o predomínio da competição dos microorganismos metanogênicos (AM) sobre os microorganismos redutores de sulfato (BRS), sob relações de DQO/sulfato entre 0,5 a 1,4.

Choi e Rim (1991) observaram que os BRS e AM eram muito competitivos sob relações de DQO/sulfato entre 1,7 a 2,7. Observaram também que as AM prevaleciam em relações de DQO/sulfato mais altas enquanto as BRS predominavam quando esta relação decrescia. Ao contrário Prasad *et al.*; (1991) observaram que as AM prevaleciam em relações DQO/sulfato ao redor de 1,0. Já Callado e Foresti (1992), notaram que a relação DQO/sulfato não era um parâmetro decisivo para o desempenho de um reator UASB, desde que o reator foi capaz de apresentar alta eficiência de remoção de DQO, mesmo sob relações de DQO/sulfato, mais baixas.



A variação do pH, alcalinidade total e alcalinidade à bicarbonato nas fases II, III e IV no reator R1 com afluente sintético e inóculo não selecionado, pode ser vista graficamente nas Figuras 25 e 27. Observou-se que os valores efluentes apresentaram valores superiores ao afluente para ambos os parâmetros, podendo-se concluir que houve boa capacidade de tamponamento do reator R1 nestas fases.

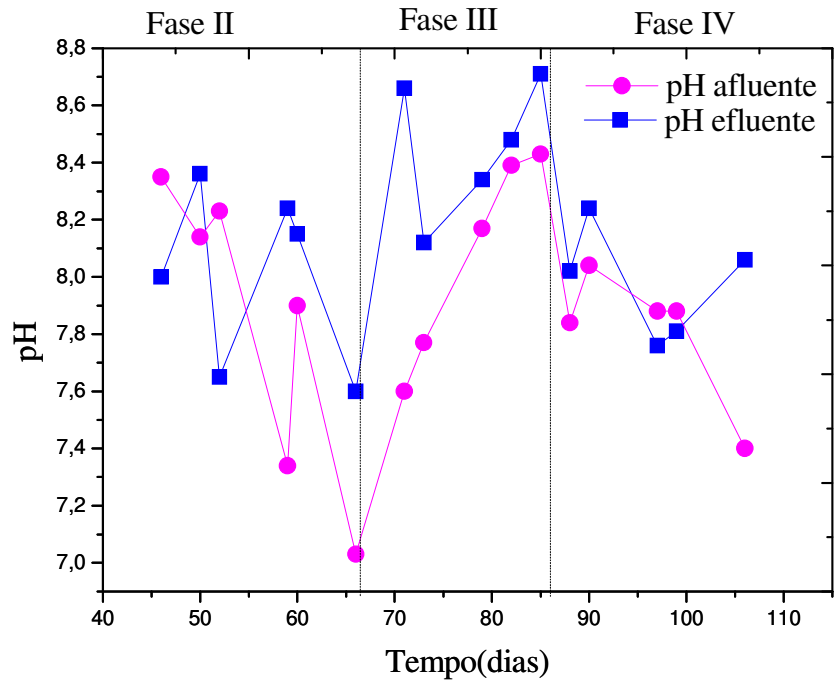


Figura 25 – Variação do pH no reator R1 nas fases II, III e IV, operando com afluente sintético e inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

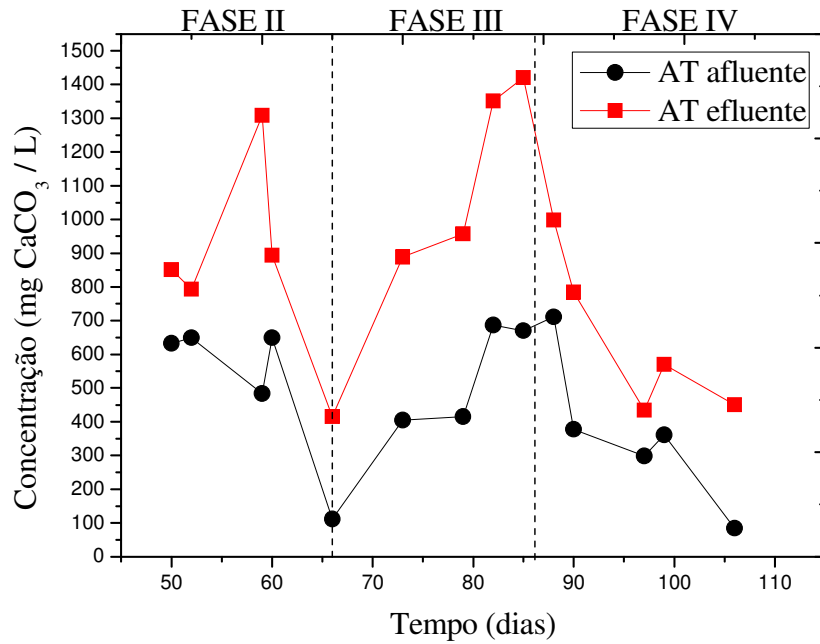


Figura 26 – Variação da concentração de alcalinidade total ao longo do tempo no reator R1 nas fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

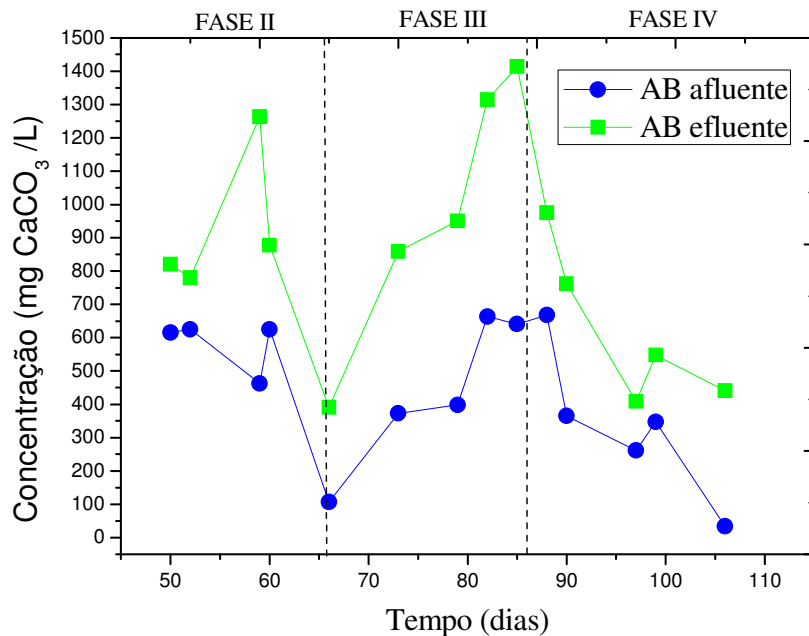


Figura 27 – Variação da concentração de alcalinidade à bicarbonato ao longo do tempo no reator R1 nas Fases II, III e IV, com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

### 5.2.2 Análise do reator R2

Durante 34 dias, o reator R2 operou com afluente sintético, sendo os resultados médios obtidos nas fases II e III mostrados na Tabela 16. Pela Tabela, pode-se observar um aumento da produção de sulfeto, no efluente ao reator R2 de 14,7 mg/L na fase II para 43,2 mg/L na fase III em razão do aumento da carga aplicada de sulfato no reator, conforme mostrado na Figura 31.

Tabela 16 – Resultados médios obtidos durante as fases II e III do reator R2 com afluente sintético e inóculo não selecionado

ANÁLISES	FASE II		FASE III	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	7,9± 0,5	8,2 ± 0,3	8,3± 0,3	8,7± 0,2
DQO <sub>filtrada</sub> (mg <sub>DQO</sub> / L)	1.323,7±318,1	181,9±98,1	1.644,7±273,1	207,6± 80,8
SULFATO (mg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / L)	979,6± 124,0	645,6±186,2	2.069,6±256,3	1.271,9±200,3
SULFETO (mg <sub>S<sup>-2</sup></sub> / L)	10,5± 5,3	14,7± 6,3	9,8± 6,8	43,2±25,2
AT (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	546,2±212,5	814,8±219,7	487,3±140,9	1.173,2± 166,2
AB (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	523,0± 212,1	789,7±218,5	465,9 ±142,8	1.149,6± 157,8
AGV (mgHAc / L)	46,3±20,0	50,7± 7,8	42,9±16,6	47,2± 17,5
AGV/AT (mgHAc / mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> )	*	0,06	*	0,04

\*Parâmetro não determinado

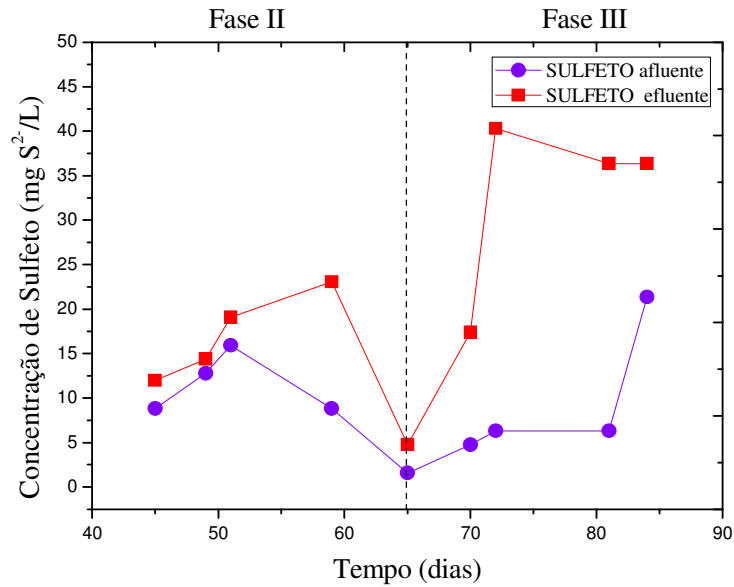


Figura 28 – Variação da concentração de sulfeto ao longo do tempo no efluente ao reator R2 nas fases II e III, com afluente sintético e inóculo não selecionado

A Tabela 17 mostra as cargas orgânicas aplicadas e removidas de DQO e sulfato, bem como as eficiências de remoção e as relações  $DQO/SO_4^{-2}$ . Observaram-se desempenhos semelhantes para ambas as fases, o que pareceu indicar que o reator atingiu um regime de estabilidade operacional, mesmo variando as cargas orgânicas afluentes de sulfato.

As remoções médias de DQO e sulfato foram de 86,5 e 36,9 %, respectivamente (Figura 32). Isso parece indicar que a remoção de matéria orgânica (DQO) predominou sobre a redução de sulfato. A relação  $(DQO/SO_4^{-2})_{média}$  para a melhor eficiência de remoção de DQO e sulfato em reator UASB operando com afluente sintético foi de 0,8.

Tabela 17 – Eficiência de remoção da matéria orgânica (DQO) e sulfato obtido durante as fases II e III do reator R2, com afluente sintético e lodo não selecionado

ANÁLISES	FASE II	FASE III
DQO <sub>filtrada</sub> ( $mg_{DQO} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	69,3	84,4
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	93,8	92,8
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	85,2	87,8
Carga Aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	1,3	1,6
Carga Removida ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ )	1,1	1,4
SULFATO ( $mg_{SO_4^{-2}} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	16,4	34,8
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	49,9	44,3
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	35,1	38,7
Carga Aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ )	1,0	2,1
Carga Removida ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ )	0,3	0,8
Relação ( $DQO / SO_4^{-2}$ ) <sub>média</sub>	1,4	0,8

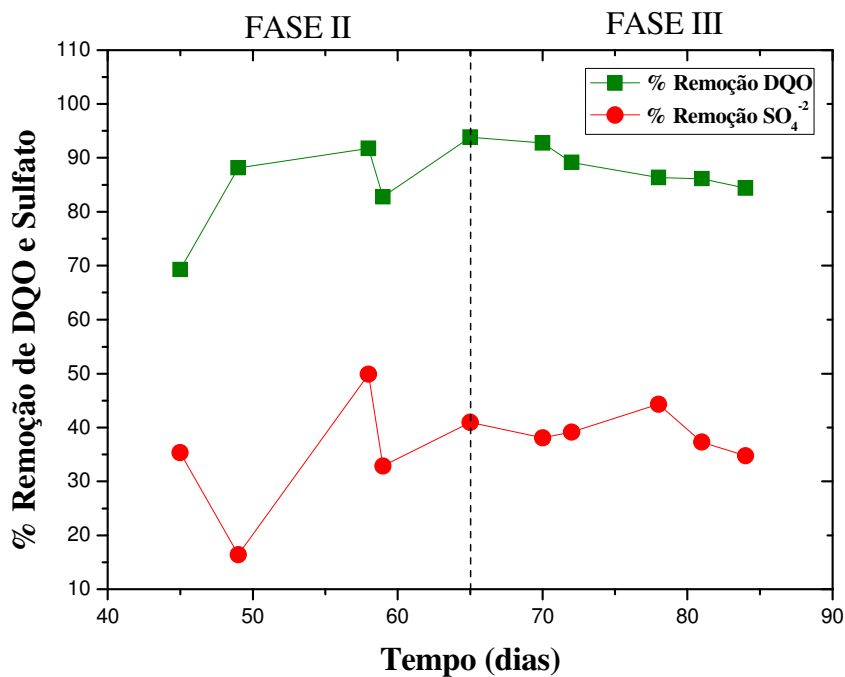


Figura 29 – Eficiência de Remoção de DQO e sulfato no reator R2 nas fases II e III, com afluente sintético e inóculo não selecionado

Verificou-se que os valores de pH, alcalinidade total e alcalinidade à bicarbonato apresentaram valores efluentes superiores aos valores afluentes no reator R2 nas fases II e III, operando com efluente sintético e inóculo não selecionado, conforme mostram as Figuras 30 a

31. Isto sugere a boa capacidade de tamponamento do processo a digestão anaeróbia no reator R2 nas fases II e III.

Segundo Sarti (2008), as arqueas metanogênicas são as principais consumidoras de AGV em reatores anaeróbios.

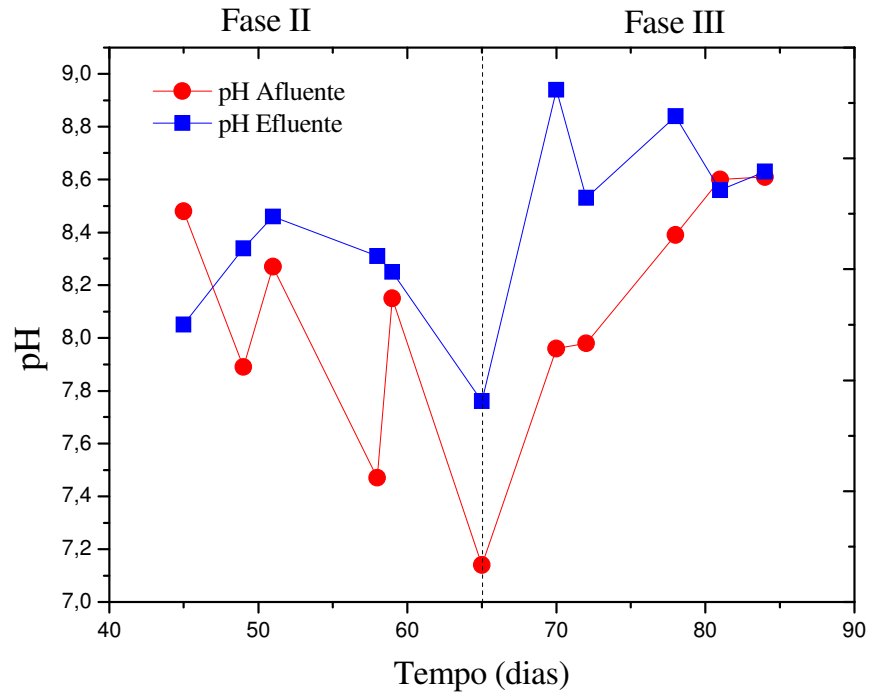


Figura 30 – Variação do pH no reator R2 nas fases II e III operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

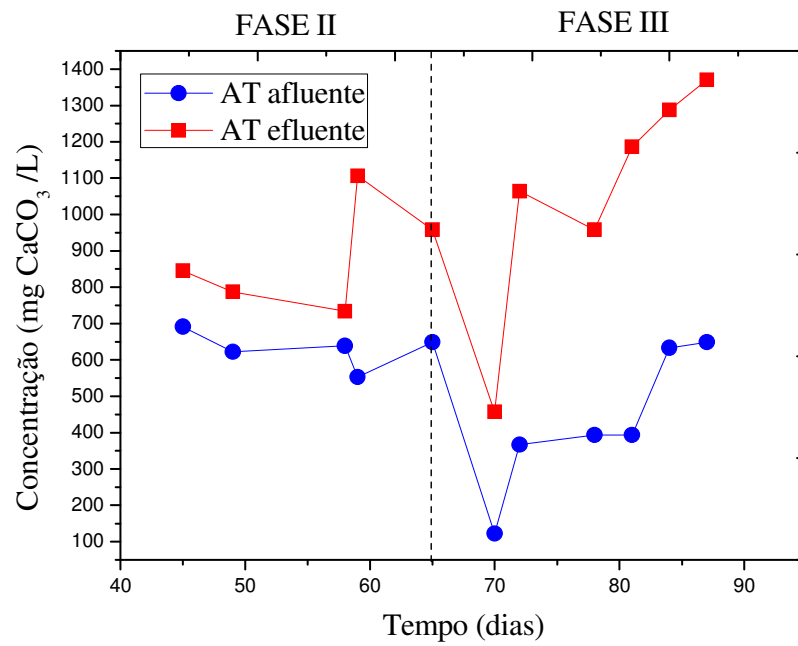


Figura 31 – Variação da concentração da alcalinidade total no reator R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

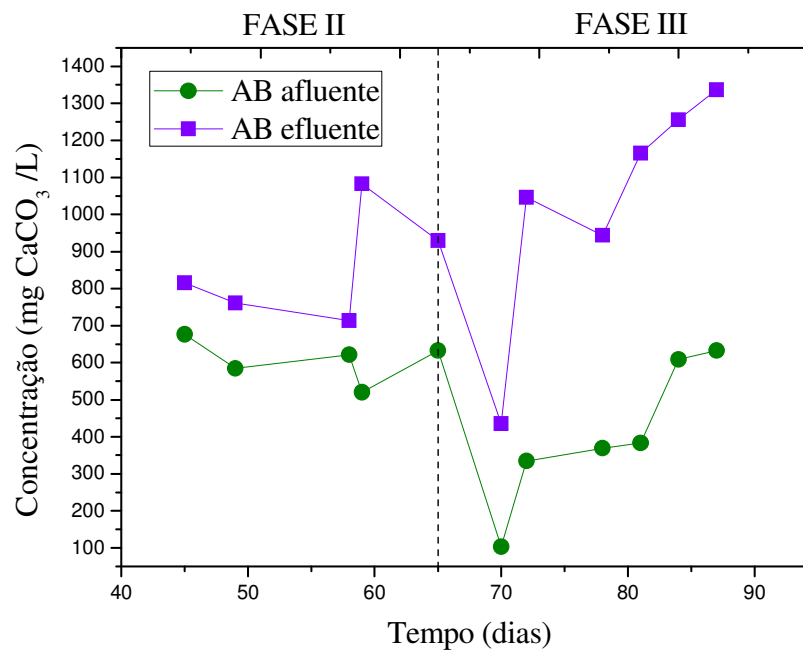


Figura 32 – Variação da concentração da alcalinidade à bicarbonato no reator R2, operando com afluente sintético, inóculo não selecionado e TDH de 24 horas

### 5.3 Desempenho dos reatores R1 e R2 operando com afluente real

#### 5.3.1 Análise do R1 com inóculo selecionado em TDH de 24 horas e 12 horas

O reator R1 foi esvaziado e lavado para iniciar os experimentos com o lodo selecionado.

A Tabela 18 mostra os resultados do reator R1 operando com afluente real, lodo selecionado e TDH de 24 horas. Os altos valores de desvio padrão estão relacionados com a variação da composição do afluente real em estudo.

Tabela 18 – Resultados médios obtidos durante a fase V e VI do reator R1 operando com afluente real e inóculo selecionado

ANÁLISES	24 horas		12 horas	
	Fase V Afluente	Efluente	Fase VI Afluente	Efluente
pH	4,10± 0,5	7,9± 0,3	4,2± 0,4	7,8± 0,3
DQO <sub>filtrada</sub> (mg <sub>DQO</sub> / L)	2.116,0±723,0	1.232,3± 347,5	2.781,5±993,1	2.327,4± 877,3
SULFATO (mg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / L)	1.198,9± 572,2	552,8± 372,3	1.085,7±444,5	423,9± 267,6
SULFETO (mg <sub>S<sup>-2</sup></sub> / L)	9,40±3,80	62,4±22,90	8,6±6,20	77,6±19,50
CROMO (mg <sub>Cr</sub> / L)	43,3± 19,9	17,8± 17,2	36,7± 12,0	22,1± 8,5
AMÔNIA (mg <sub>N-NH<sub>3</sub></sub> / L)	130,1± 18,1	161,9± 24,1	141,1± 20,7	161,1± 26,0
AT (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	*	1.067,8± 288,8	*	1.037,9± 408,5
AB (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	*	903,7± 279,8	*	898,9± 165,0
AGV (mgHAc / L)	*	328,3± 67,2	*	372,9± 94,9
AGV/AT (mgHAc / mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> )	*	0,31	*	0,40

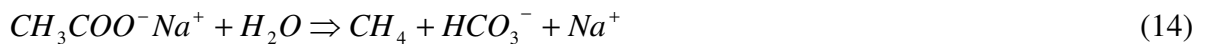
\*Parâmetro não determinado

Pelo fato de, nos experimentos realizados com afluente sintético, ter ocorrido aumento do pH efluente, optou-se por não corrigir o pH do afluente real nos experimentos realizados no reator R1 nas fases V e VI, ou seja, o reator foi alimentado com pH ácido.



Segundo Chernicharo (2007), o aumento do pH efluente nos reatores pode estar relacionado com a capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo. Tanto a alcalinidade como os ácidos voláteis derivam primariamente da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão, como:

- conversão de ácidos orgânicos voláteis intermediários. A digestão do acetato de sódio pode levar à formação de bicarbonato de sódio, Equação 14.



- conversão de proteínas e aminoácidos, em amônia ( $NH_4^+$ ) e ácido carbônico, em solução, leva à formação do bicarbonato de amônia, Equação 15.



Depois de verificada a ocorrência efetiva da redução do sulfato em decorrência da atuação das BRS presentes no lodo anaeróbico (Tabela 19), foi avaliado o processo de remoção do metal cromo presente no afluente real. Essa avaliação foi realizada por meio da eficiência de remoção do cromo no efluente ao reator. A remoção do cromo ocorre pela precipitação deste íon com o sulfeto gerado na redução do sulfato, sob a forma de sulfeto de cromo. Observe-se na Figura 33 uma amostra do lodo anaeróbico com a presença do metal precipitado.

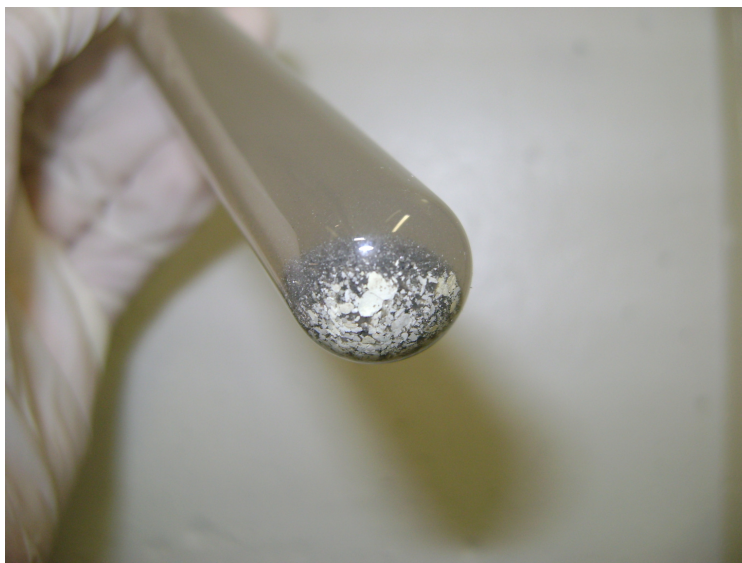


Figura 33 – Amostra do lodo anaeróbico proveniente do reator R1, com presença de sulfeto de cromo

Em relação às eficiências médias obtidas no reator R1, trabalhando com afluente real e inóculo selecionado (fases V e VI), observou-se que houve queda significativa da eficiência de remoção de DQO de 37,6% para 20,4% com a mudança do TDH de 24 para 12 horas, entretanto, a remoção de sulfato variou de 56,4% para 58,8% e o sulfeto no efluente aumentou de 61,8 mg/L para 77,6mg/L. A remoção do cromo teve uma queda de 62,7% para 39,7 %, (Tabela 19).

A queda da eficiência de remoção de DQO pode ter sido causada pela competição entre as arqueas metanogênicas e as BRS, onde BRS prevalecem sobre os microrganismos metanogênicos (YAMAGUCHI *et al.*; 1997) ou ainda pelo efeito inibitório da acumulação de sulfeto nas arqueas metanogênicas (LETTINGA *et al.*; 1987; VISSER, 1995).

Tabela 19 – Eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtidos durante as fases V e VI do reator R1, operando com afluente real e inóculo selecionado

ANÁLISES	FASE V	FASE VI
DQO <sub>filtrada</sub> ( $mg_{DQO} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	10,6	6,8
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	66,5	38,6
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	37,6	20,4
Carga Aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		
	2,12	5,56
	0,88	0,91
Carga Removida ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		
SULFATO ( $mg_{SO_4^{2-}} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	35,1	33,9
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	79,2	86,2
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	56,4	58,8
Carga aplicada ( $kg_{SO_4^{2-}} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		
	1,20	2,17
	0,60	1,16
Carga removida ( $kg_{SO_4^{2-}} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		
Relação ( $DQO / SO_4^{2-}$ ) <sub>média</sub>		
	2,23	2,83
CROMO ( $mg_{Cr} / L$ )		
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	21,6	8,5
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	88,4	73,8
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	62,7	39,7
Carga aplicada ( $kg_{Cr} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		
	0,04	0,07
	0,02	0,03
Carga removida ( $kg_{Cr} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>		

Os valores de AGV efluentes estiveram sempre maiores do que o limite crítico 250 mg/L (SPEECE,1996), Tabela 18.

Segundo Sarti (2008), a presença de ácidos no efluente, juntamente com os sulfetos totais dissolvidos e uma parcela de sólidos voláteis que acabam sendo carregados com efluente contribuem para a queda na eficiência de remoção de DQO.

Com a mudança do TDH de 24 para 12 horas, a eficiência de remoção de sulfato manteve-se constante, sendo viável a adoção de reatores menores para a remoção destes constituintes.

A remoção de cromo no reator UASB pode ocorrer também por biossorção ou simples retenção física do cromo insolubilizado. Na biossorção, a biomassa tem condições de biossorver uma grande quantidade de cromo. O cromo insolúvel pode ficar depositado/aprisionado na superfície da biomassa. (LADEMIR , 1996).

Segundo Lademir (1996), em pH 7,0 o cromo possui pouca afinidade com a biomassa e a maior parcela encontra-se na forma hidróxida, podendo-se estimar que a maior parte do cromo, na saída do reator UASB, está insolubilizada porém não biofixada.

Segundo Beal (1996), os reatores biológicos possuem a capacidade de reter cromo, independentemente do tipo de processo utilizado após a sedimentação, seja ele anaeróbio ou aeróbio.

O experimento em escala piloto, tratando anaerobiamente efluente do curtume, apresentou remoção de cromo na faixa 50 a 72%, alcançando em determinadas situações, picos superiores a 80%, em tempos de detenção hidráulica de 14 à 22 horas (LADEMIR , 1996).

A queda da eficiência na remoção do cromo nas Fases V e VI decorreu do aumento da velocidade ascensional, provocado pelo novo TDH de 12 horas que arrastou para a fase líquida o cromo insolúvel precipitado no lodo dentro do reator.

Observou-se que relação AGV/AT nos experimentos com afluente real foi mais alta do que nos experimentos com afluente sintético, porém manteve-se sempre abaixo de 0,4, ratificando a estabilidade operacional do sistema.

A amônia pode ser tóxica ao sistema quando presente em concentrações elevadas. O efeito da amônia livre sobre os processos anaeróbios em concentrações de 50 à 200  $mg_{N-NH_3}/L$  é benéfico CHERNICHARO (2007). Assim, observou-se que a amônia apresentou valores de (110 a 190  $mg_{N-NH_3}/L$ ), não sendo a amônia presente tóxica ao sistema em estudo. O aumento da amônia efluente aos reatores variou de 10 a 26 %. Veja Figura 37.

As Figuras 34 a 39 mostram as variações de DQO, sulfato, sulfeto, cromo, pH, AT, AB, AGV e amônia, obtidas no reator R1 nas fases V e VI, operando com efluente real, inóculo selecionado e TDH de 24 e 12, respectivamente.

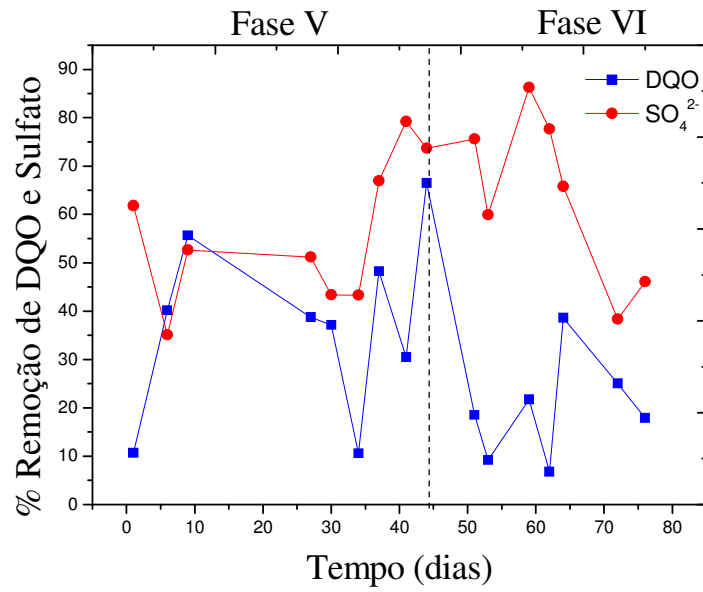


Figura 34 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato nas fases V e VI do reator R1 com efluente real e inóculo selecionado

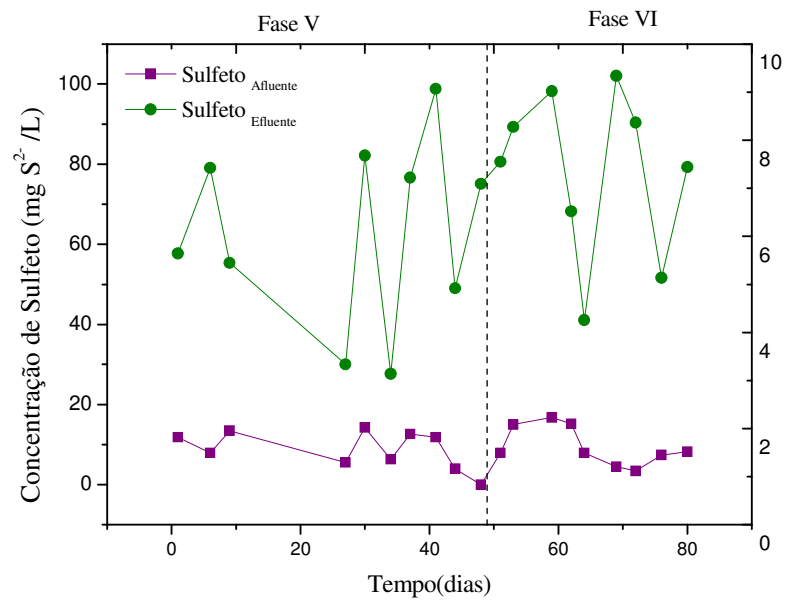


Figura 35 – Aumento de sulfeto no efluente ao reator R1 nas fases V e VI com efluente real e inóculo selecionado

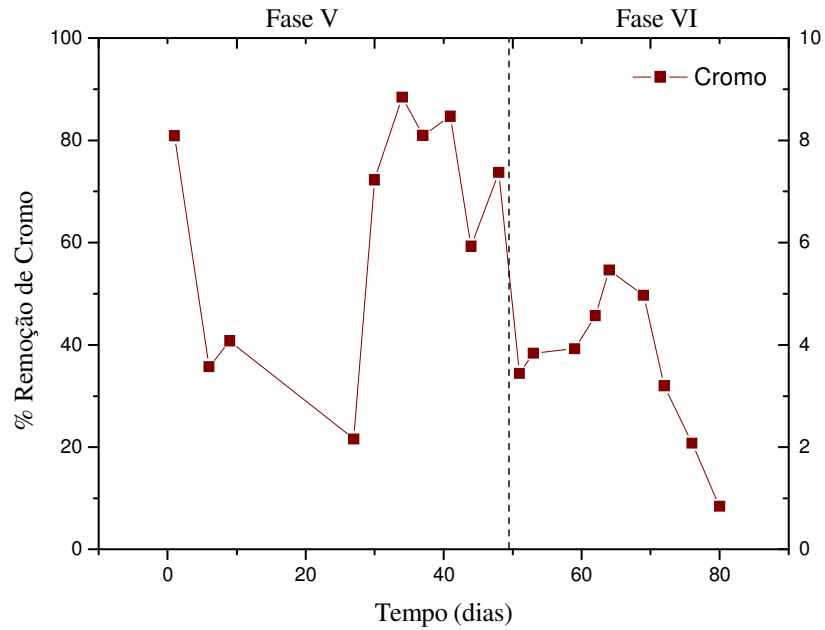


Figura 36 – Eficiência da remoção de cromo nas fases V e VI do reator R1 com afluente real e inóculo selecionado

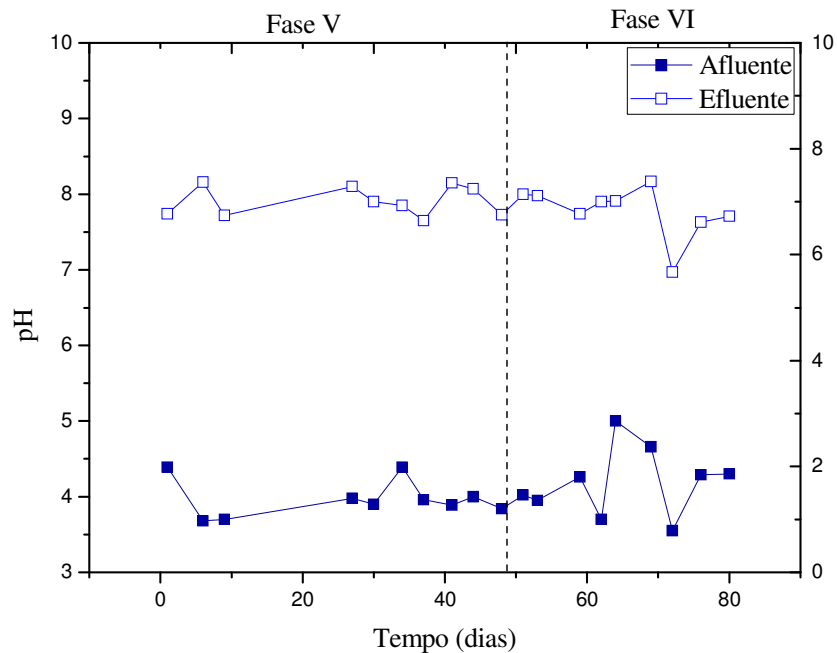


Figura 37 – Variação do pH afluente e efluente no reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado

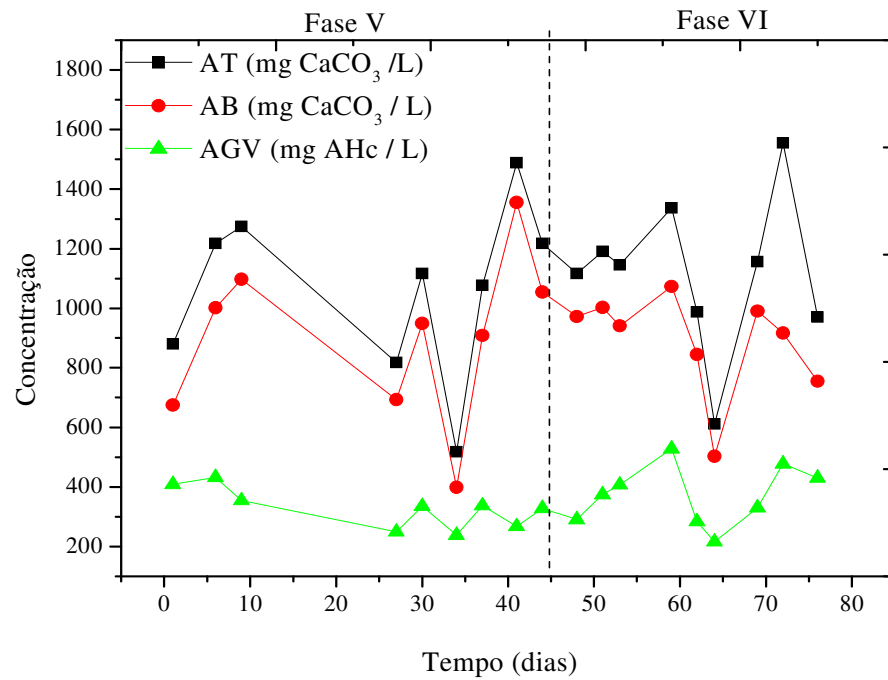


Figura 38 – Variação efluente da alcalinidade total, alcalinidade à bicarbonatos e AGV no reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado

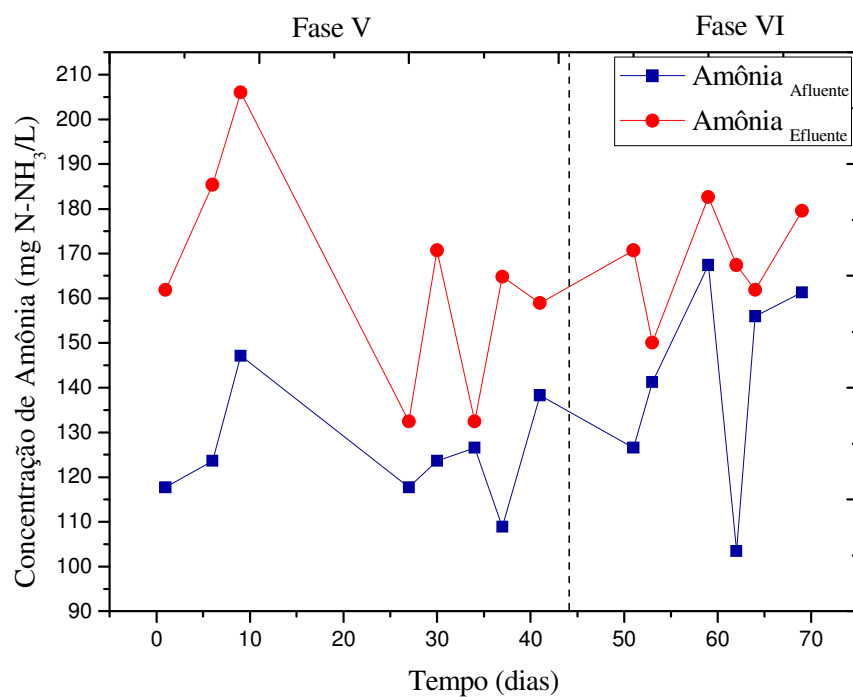


Figura 39 – Amônia afluente e efluente ao reator R1 nas fases V e VI com afluente real e inóculo selecionado

### **5.3.2 Análise do R2 com inóculo não selecionado em TDH de 24 horas**

Uma vez verificada a estabilidade operacional do reator R2 nas fases apresentadas com efluente sintético, iniciou-se a Fase IV, que consistia na alimentação do R2 com efluente real 50% (v/v) diluído e sem adição de bicarbonato de sódio, uma vez que o afluente oriundo da digestão anaeróbia apresentou boa capacidade de tamponamento em razão das concentrações residuais de bicarbonatos e carbonatos, provenientes dos banhos do processo de acabamento do couro, serem suficientes para manter os reatores em condições operacionais ideais. Na fase V, iniciou-se a alimentação com 100% do efluente real e pH corrigidos à neutralidade.

A Tabela 20 mostra os resultados obtidos nas fases IV, V, VI e VII do reator R2 operando com afluente real. A redução de sulfato consome doadores de elétrons. Águas residuárias contaminadas com metais geralmente contêm pouca quantidade de doadores de elétrons disponíveis para as BRS, sendo necessária a adição desses doadores. A seleção do doador de elétrons é crucial, pois afeta diretamente os custos operacionais e o desempenho do processo (WEIJMA *et al.*; 2006). Durante o experimento com efluente de curtume em reator UASB, o etanol foi utilizado como doador de elétrons.



Tabela 20 – Resultados médios obtidos durante as fases IV, V, VI e VII do reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado

ANÁLISES	REATOR 2							
	FASE IV		FASE V		FASE VI		FASE VII	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH <sub>média</sub>	7,7 ± 0,3	8,0 ± 0,3	7,2 ± 0,7	8,6 ± 0,2	4,1 ± 0,5	7,9 ± 0,30	4,1 ± 0,5	7,6 ± 0,40
DQO <sub>filtrada</sub> (mg <sub>DQO</sub> / L)	1.121,1 ± 777,1	536,2 ± 242,8	1.617,9 ± 907,7	711,2 ± 566,2	2.080,4 ± 690,9	1.042,2 ± 365,1	3.671,6 ± 1.201,3	2.996,7 ± 991,7
SULFATO (mg <sub>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></sub> / L)	531,8 ± 301,7	346,8 ± 318,3	1.163,6 ± 445,9	713,7 ± 304,2	1.210,6 ± 540,8	718,8 ± 327,9	1.113,0 ± 545,8	328,0 ± 275,4
SULFETO (mg <sub>S<sup>-2</sup></sub> / L)	14,9 ± 7,7	16,1 ± 7,2	17,7 ± 5,6	64,8 ± 21,7	9,4 ± 3,8	35,3 ± 15,8	9,1 ± 6,6	46,5 ± 37,4
CROMO (mg <sub>Cr</sub> / L)	21,3 ± 8,1	4,7 ± 3,8	111,0 ± 45,5	20,7 ± 10,1	43,5 ± 18,8	10,2 ± 8,8	37,5 ± 8,0	15,6 ± 6,3
AMÔNIA (mg <sub>N-NH<sub>3</sub></sub> / L)	109,0 ± 33,0	102,9 ± 17,3	163,9 ± 41,9	181,1 ± 27,3	136,3 ± 25,8	172,5 ± 28,4	143,2 ± 22,4	175,0 ± 35,2
AT (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	531,3 ± 244,2	820,1 ± 322,9	432,7 ± 66,1	1.279,1 ± 553,5	*	855,0 ± 225,6	*	1.108,5 ± 336,8
AB (mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> / L)	397,5 ± 211,8	797,4 ± 315,3	64,8 ± 93,5	1225,0 ± 555,6	*	759,2 ± 230,0	*	656,9 ± 282,0
AGV (mgHAc / L)	267,5 ± 138,6	45,3 ± 21,4	779,4 ± 181,0	108,2 ± 74,0	*	191,3 ± 118,2	*	903,2 ± 169,0
AGV/AT (mgHAc / mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> )	*	0,05	*	0,08	*	0,22	*	0,81

\*Parâmetro não determinado

Considerando-se as três fases (IV, V, VI) de operação do biorreator, obteve-se uma eficiência média de remoção de 50,8% de DQO, 43,8% de sulfato e 74,1 % de cromo.

Teoricamente, pela relação ( $DQO/SO_4^{-2} = 0,67$ ) de Lens *et al.*; (1998), seria necessário  $0,804 \text{ kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$  para uma concentração média de sulfato afluyente de  $1.200,00 \text{ mg}_{SO_4^{-2}} / L$ . Optou-se inicialmente por adicionar  $1,0 \text{ kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$  (Fase VII) no reator R2 superior à quantidade estequiométrica necessária para a redução do sulfato, e assim verificar a capacidade do etanol em aumentar a eficiência na remoção de sulfato. Observou-se que a eficiência de remoção de sulfato aumentou de 39,3 % para 73,9%, sendo que as remoções de DQO e cromo reduziram para 24,4% e 58,5%, respectivamente, comparadas aos resultados das médias dos ensaios anteriores, conforme se pode observar pela Tabela 22.

Tabela 21 – Avaliação dos resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtido durante as fases IV, V, VI e VII do reator R2, operando com afluyente real e inóculo não selecionado

ANÁLISES	FASE IV	FASE V	FASE VI	FASE VII
<b>DQO<sub>filtrada</sub> (<math>\text{mg}_{DQO} / L</math>)</b>				
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	19,2	34,0	29,2	10,4
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	81,6	76,2	62,0	39,7
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	49,0	58,5	49,4	24,4
Carga aplicada ( $\text{kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	1,12	1,54	2,08	3,90
Carga removida ( $\text{kg}_{DQO} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	0,58	0,98	1,04	0,94
<b>SULFATO (<math>\text{mg}_{SO_4^{-2}} / L</math>)</b>				
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	38,8	21,9	29,7	59,7
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	60,0	67,3	55,3	93,7
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	50,3	41,6	39,3	73,9
Carga aplicada ( $\text{kg}_{SO_4^{-2}} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	0,53	1,11	1,21	1,11
Carga removida ( $\text{kg}_{SO_4^{-2}} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	0,18	0,42	0,48	0,79
Relação ( $DQO/SO_4^{-2}$ ) <sub>média</sub>	2,00	1,66	2,14	3,95
<b>CROMO (<math>\text{mg}_{Cr} / L</math>)</b>				
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	38,6	38,8	40,1	23,5
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	94,7	96,6	93,1	74,8
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	74,0	70,8	77,6	58,5
Carga aplicada ( $\text{kg}_{Cr} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	0,02	0,11	0,04	0,04
Carga removida ( $\text{kg}_{Cr} / m^3 \text{ dia}$ ) <sub>média</sub>	0,017	0,09	0,03	0,02

As Figuras 40 e 41 mostram a queda da eficiência da remoção de DQO e o aumento significativo dos ácidos graxos voláteis (AGV), respectivamente, entre as fases VI e VII no reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado.

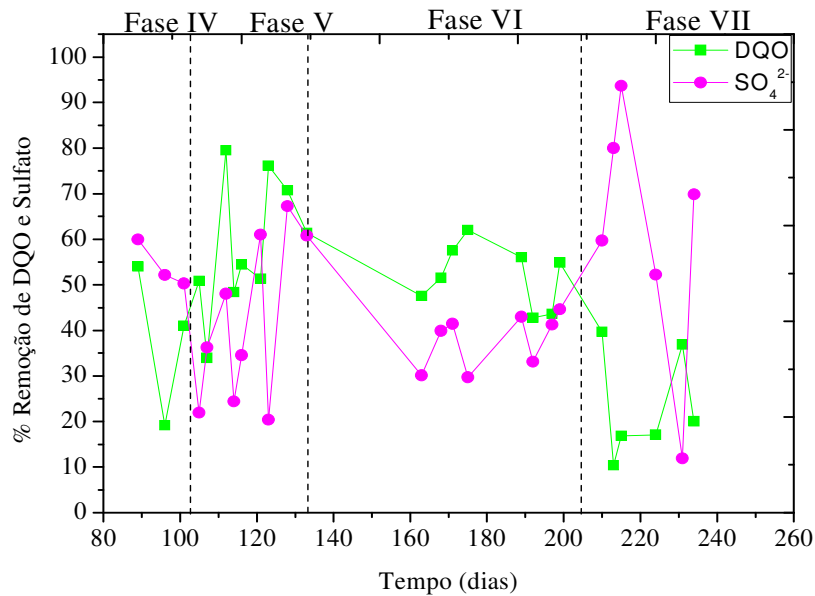


Figura 40 – Eficiência de remoção de DQO e sulfato no reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado

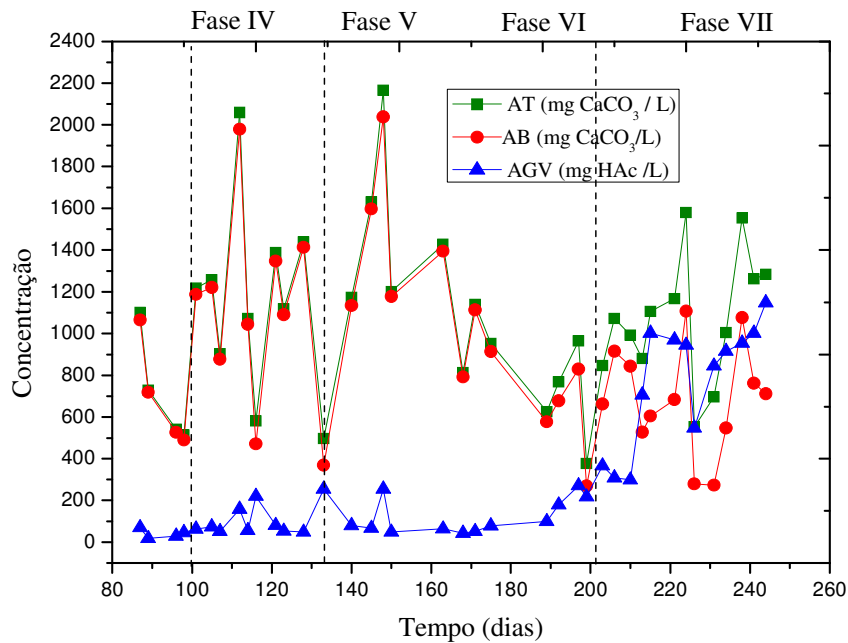


Figura 41 – Variação efluente da alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonatos e AGV no reator R2, nas fases IV, V, VI e VII operando com afluente real e inóculo não selecionado

O aumento significativo de AGV na fase VI de 191,3 ( $mgHAc/L$ ) para 903,2 ( $mgHAc/L$ ) indicou que o processo metanogênico foi inibido, uma vez que o AGV é o principal substrato consumido no processo da digestão anaeróbia pelas arqueas metanogênicas (AM), justificando, assim, a queda na eficiência de DQO de 49,4% fase VI para 24,4% na fase VII.

Os valores de AGV efluentes na fase VII apresentaram-se maiores do que o limite crítico de 250 mg/L (SPEECE, 1996), Tabela 21. A relação AGV/AT efluente nesta fase foi de 0,81, acima do limite crítico de 0,4, o que indica a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia, a instabilidade mostrada foi ocasionada pelo aumento da concentração de AGV dentro do reator.

Em decorrência do aumento do pH efluente acima da faixa ideal para a digestão anaeróbia, foi decidido alimentar o reator com pH sem correções, ou seja, pH ácido, e verificar o comportamento da reator R2 nas fases VI, VII. Observou-se que o valor médio do pH no efluente do reator R2 nas duas fases foi aproximadamente 7,8, ou seja, um pouco menor do que o pH médio das fases IV e V com afluente neutralizado de 8,3. Na fase VII houve um aumento da concentração de AGV efluente e, conseqüentemente, consumo proporcional de AB de 759,2  $mg_{CaCO_3}/L$  para 656,9  $mg_{CaCO_3}/L$  (Figuras 41 e 42).

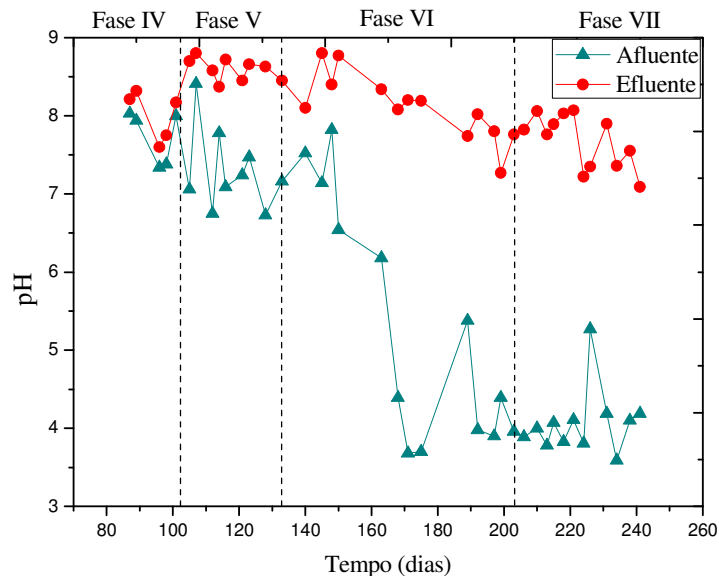


Figura 42 – Variação do pH afluente e efluente ao reator R2, nas fases IV, V, VI e VII com efluente real

O aumento de sulfeto visto na Tabela 21, de 35,3 mg S<sup>2-</sup>/L (fase VI) para 46,5 mg S<sup>2-</sup>/L (fase VII), aumentaria a eficiência na remoção de cromo por meio da precipitação do sulfeto de cromo, tal fato não foi observado, a eficiência do cromo reduziu de 77,6 % para 58,5%. O acúmulo de cromo precipitado no lodo anaeróbico nas fases anteriores pode ter causado uma saturação dentro do reator; a alimentação na fase VII com afluente real de pH ácido (4,0) pode ter solubilizado o cromo, aumentando assim o teor deste metal no efluente (Figuras 43 e 44).

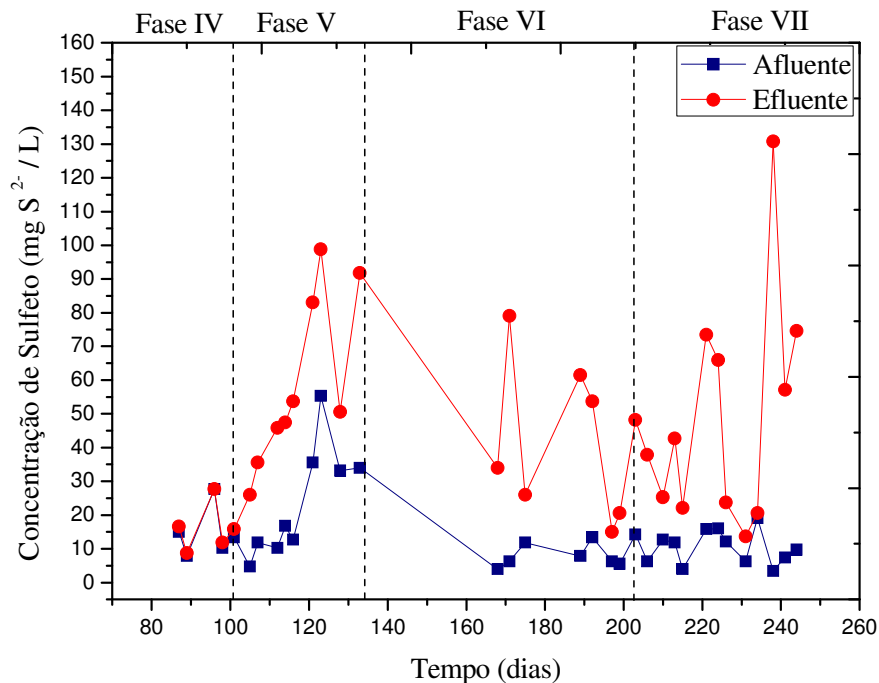


Figura 43 – Aumento de sulfeto no efluente ao reator R2, nas fases IV, V, VI e VII, operando com afluente real e inóculo não selecionado

Alguns trabalhos referentes à toxicidade do sulfeto tiveram como foco principal a inibição da metanogênese (SARTI, 2008). O aumento do sulfeto na fase VII pode ter ocasionado a redução da remoção de DQO na rota da metanogênese. Assim, uma possível explicação seria o efeito inibitório do sulfeto devido à forma não dissociada do H<sub>2</sub>S.

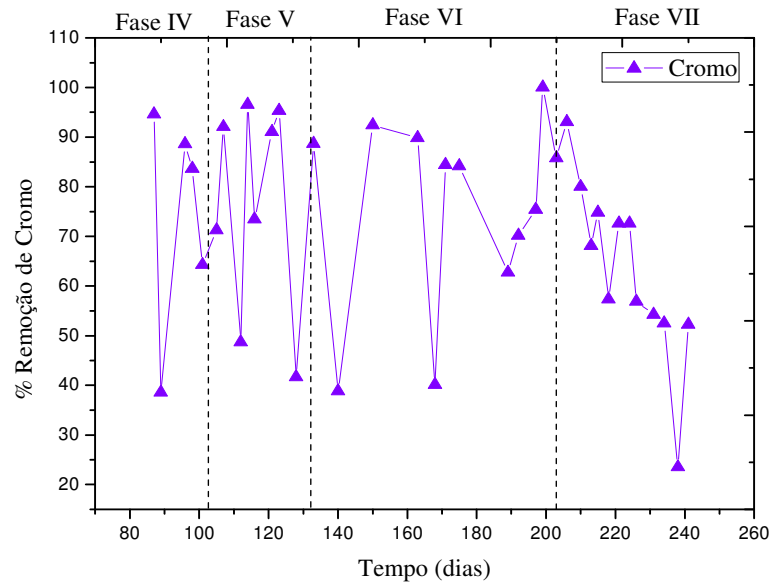


Figura 44 – Remoção de cromo nas fases IV, V, VI e VII do reator R2 operando com afluente real e inóculo não selecionado

A Figura 45 mostra os valores afluentes e efluentes de amônia em todas as fases do reator R2, usando afluente real. O aumento da concentração de amônia efluente ao reator foi de 10 a 27% em relação à concentração da amônia afluente. Os resultados obtidos mostraram que não houve remoção simultânea de sulfato e nitrogênio (Tabelas 19 e 21), conforme sugerido por (SARTI, 2008).

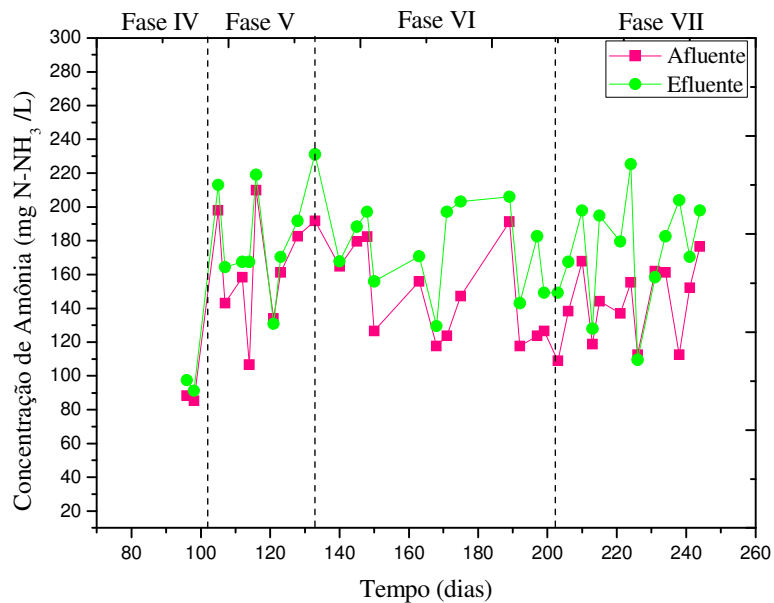


Figura 45 – Amônia afluente e efluente ao reator R2 nas fases IV, V, VI e VII com afluente real

Posteriormente, finalizando o experimento e com o objetivo de encontrar a concentração de etanol ideal para que o processo de redução de sulfato e remoção de matéria orgânica ocorresse simultaneamente com altas eficiências, avaliou-se a concentração de  $0,5 \text{ kg}_{DQO} / \text{m}^3 \text{ dia}$  (suplementado com etanol) adicionada ao afluente real, em pH ácido e TDH de 24 horas. Os resultados obtidos após 29 dias de experimento do reator R2 são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados médios obtidos durante a fase VIII do reator R2, operando com afluente real e inóculo não selecionado

ANÁLISES	REATOR II	
	Fase VII	
	Afluente	Efluente
pH	3,6± 0,3	7,6± 0,2
DQO <sub>filtrada</sub> ( $\text{mg}_{DQO} / \text{L}$ )	2.792,0±674,2	1.835,5± 557,5
SULFATO ( $\text{mg}_{SO_4^{2-}} / \text{L}$ )	952,5± 324,7	451,6± 156,5
SULFETO ( $\text{mg}_{S^{-2}} / \text{L}$ )	15,2±15,4	74,2±42,4
CROMO ( $\text{mg}_{Cr} / \text{L}$ )	45,4± 13,4	22,7± 7,9
AMÔNIA ( $\text{mg}_{N-NH_3} / \text{L}$ )	93,7± 35,7	104,2± 14,1
AT ( $\text{mg}_{CaCO_3} / \text{L}$ )	-	1.110,3± 206,9
AB ( $\text{mg}_{CaCO_3} / \text{L}$ )	-	823,4± 202,4
AGV ( $\text{mgHAc} / \text{L}$ )	-	573,6± 77,1
AGV/AT ( $\text{mgHAc} / \text{mg}_{CaCO_3}$ )	-	0,52

O desempenho obtido durante a fase VIII é mostrado na tabela 24. Comparando os dados obtidos nos ensaios da fase VII com os da fase VIII, pode-se observar que a remoção média de DQO aumentou de 24,4% para 33,20%. A remoção de sulfato foi reduzida de 73,9% para 50,50% e a eficiência de remoção de cromo foi de 58,5% para 49,90% (Tabelas 22 e 24).

Tabela 23 – Avaliação dos resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica, sulfato e cromo obtido durante a fase VIII do reator R2, operando com afluyente real

ANÁLISES	FASE VIII
DQO <sub>filtrada</sub> ( $mg_{DQO} / L$ )	
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	9,37
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	59,17
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	33,20
Carga aplicada ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	2,79
Carga removida ( $kg_{DQO} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	0,96
SULFATO ( $mg_{SO_4^{-2}} / L$ )	
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	25,96
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	79,13
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	50,50
Carga aplicada ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	0,95
Carga removida ( $kg_{SO_4^{-2}} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	0,51
Relação ( $DQO / SO_4^{-2}$ ) <sub>média</sub>	3,35
CROMO ( $mg_{Cr} / L$ )	
REMOÇÃO (%) <sub>mínimo</sub>	35,36
REMOÇÃO (%) <sub>máximo</sub>	64,99
REMOÇÃO (%) <sub>média</sub>	49,90
Carga aplicada ( $kg_{Cr} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	0,05
Carga removida ( $kg_{Cr} / m^3 dia$ ) <sub>média</sub>	0,02

Verificou-se que, ao diminuir a concentração do doador de elétrons, as eficiências médias de remoção de sulfato e, conseqüentemente, de cromo, são reduzidas, ou seja, a concentração de doador de elétrons tem uma relação direta com a remoção de sulfato e cromo.

Segundo Koetz (1994), os resultados obtidos no tratamento de efluente de curtume em reator UASB com TDH de 24 horas parecem indicar a viabilidade do sistema, com valores de taxa de despoluição de cerca de 70 % das eficiências médias para DQO total.

De modo geral, observou-se que uma concentração ideal de DQO suplementada pelo etanol como doador de elétrons deve ser investigada, visando a eficiências maiores de remoção de DQO e sulfato.



#### 5.4 Resultados das análises de microscopia de varredura eletrônica (MEV)/energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises MEV/EDX foram realizadas com o lodo retirado do reator após os experimentos com afluente real, no sentido de se identificar a presença dos íons metálicos nos grânulos do lodo. Foram retiradas três amostras, sendo que a amostra P<sub>1</sub> foi retirada da parte inferior, ou seja, mais próxima do local da entrada do afluente; a amostra P<sub>2</sub> foi retirada da parte intermediária da manta de lodo; e a amostra P<sub>3</sub> da parte superior, isso para que se pudesse observar onde os íons metálicos estiveram presentes em maior concentração.

As análises no espectrofotômetro de energia dispersiva (EDX) foram realizadas com o propósito de identificar quais elementos e suas respectivas percentagens estavam presentes no lodo anaeróbio. A Tabela 25 apresenta os resultados das análises de EDX encontrados na amostra de lodo retirada do reator R1 nos diferentes pontos após os experimentos com afluente real, e as Figuras 46, 47 e 48, apresentam os gráficos de resultados obtidos de EDX.

Tabela 24 – Resultados percentuais em massa (% m/m) dos elementos químicos encontrados no lodo selecionado do reator R1 após os experimentos com afluente real nos pontos de amostragem P1, P2 e P3

ELEMENTO	PERCENTUAIS (% m/m)			
	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	MÉDIA
C	1,29	4,01	9,07	4,79
O	53,16	54,17	38,62	48,65
Na	1,13	2,72	12,98	5,61
Al	0,86	1,19	1,65	1,23
Si	0,09	0,07	0,37	0,18
P	2,44	-	4,28	3,36
<b>S</b>	<b>1,15</b>	-	<b>3,52</b>	<b>2,34</b>
Cl	0,10	0,95	4,39	1,81
K	0,01	0,24	2,10	0,78
Ca	28,52	25,87	4,90	19,76
<b>Cr</b>	<b>4,80</b>	<b>3,04</b>	<b>7,85</b>	<b>5,23</b>
Fe	0,59	-	0,97	0,78
Pd	-	-	0,11	0,11
Au	5,85	-	9,18	7,52
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

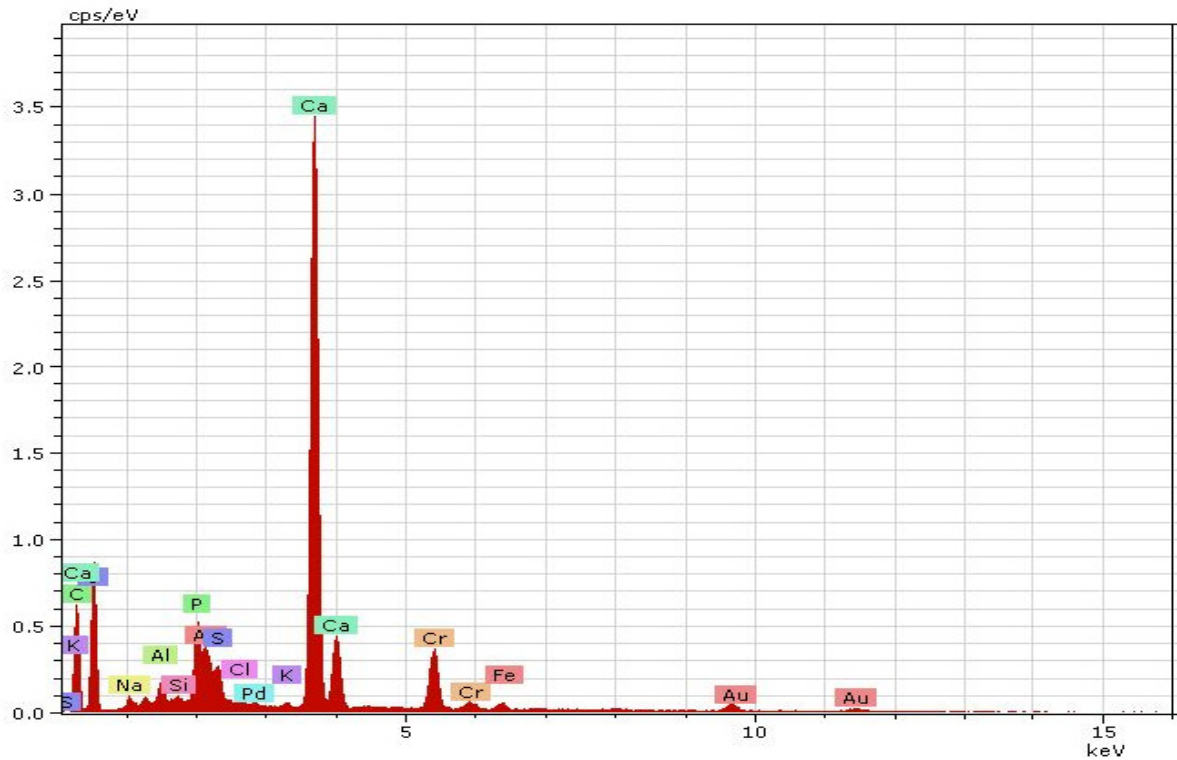


Figura 46 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbio do reator R1-Ponto1

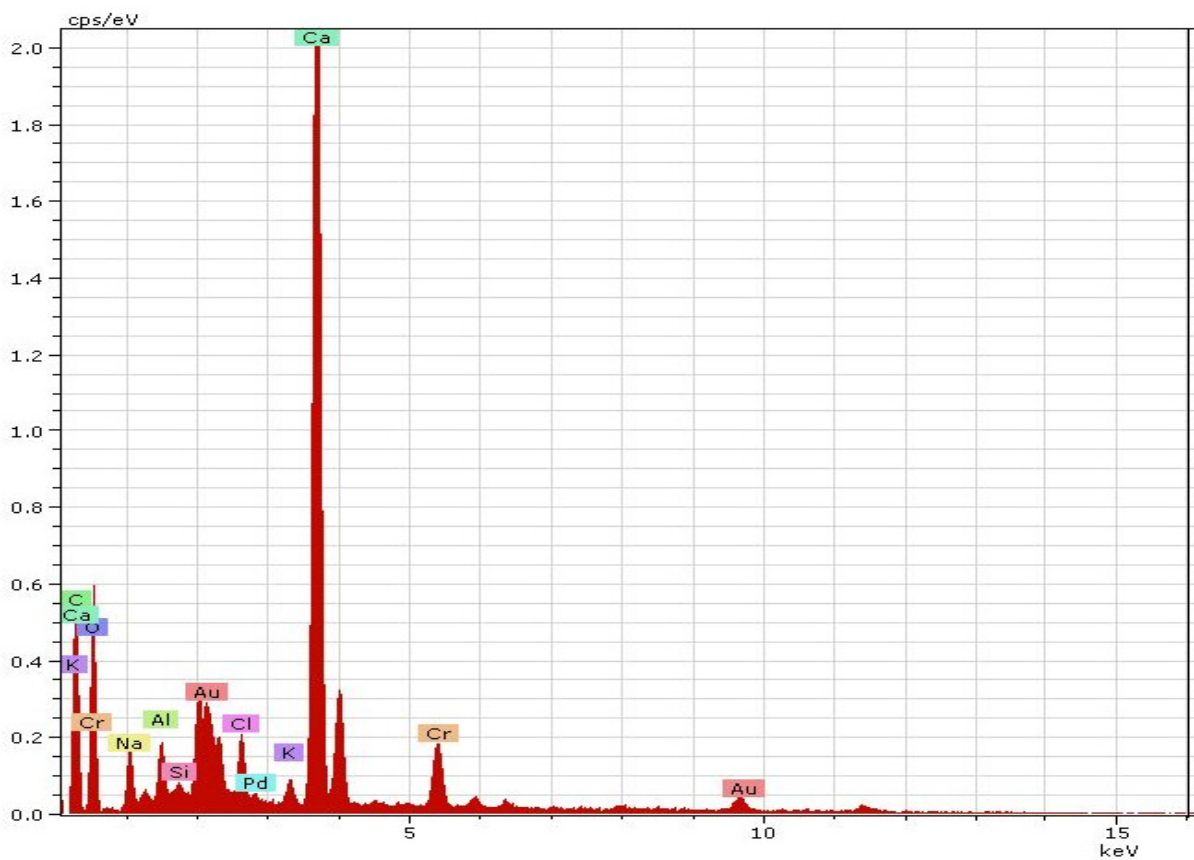


Figura 47 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbio do reator R1-Ponto2

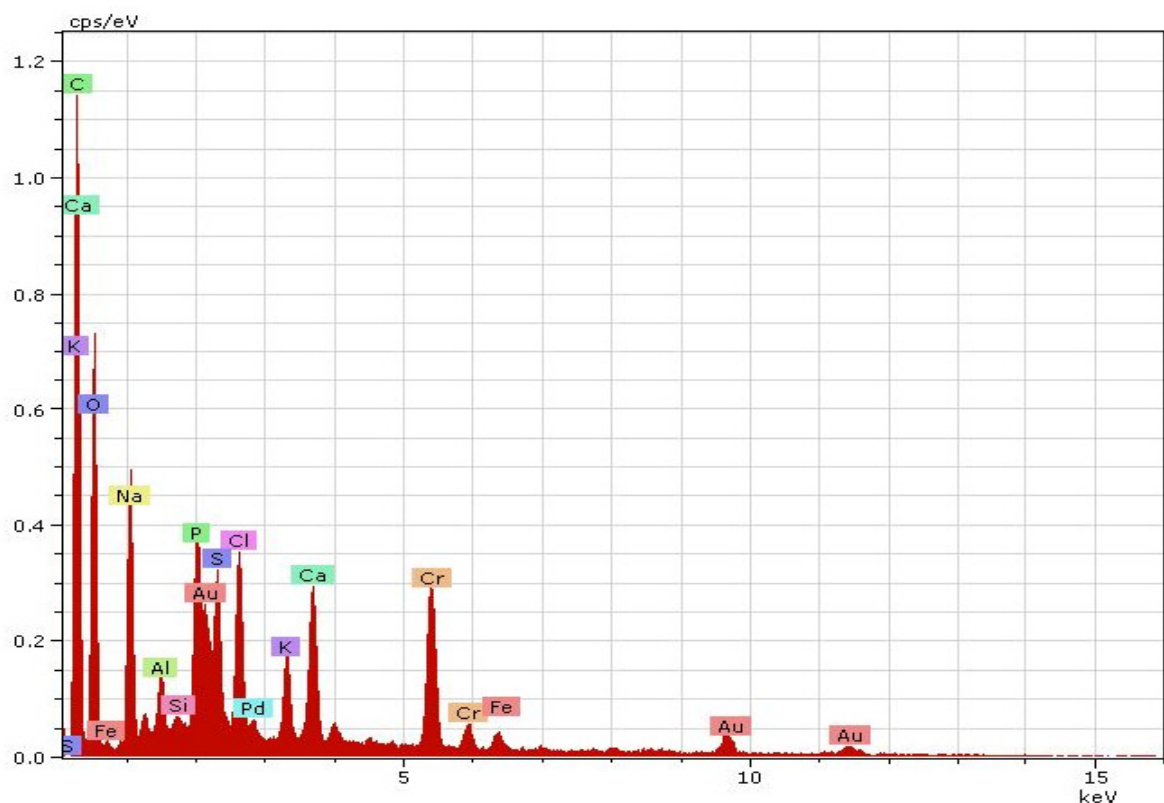


Figura 48 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R1-Ponto3

Com os dados da Tabela 25 verificou-se que o lodo, após os experimentos, apresentou diversos elementos químicos em sua composição, confirmando a presença do cromo e sulfeto, evidenciando assim que o sulfeto gerado com a redução de sulfato foi capaz de precipitar o metal cromo presente no efluente de curtume. Observou-se que no ponto 2 do reator R1 não foi detectado sulfeto e o cromo presente pode ter sido biossorvido ou precipitado em razão do pH ~ 8,0 dentro do reator. Pode-se comentar também que a maior quantidade de sulfeto e Cromo estava presente na camada superior da manta de lodo anaeróbico, ou seja, no ponto 3.

Com o propósito de conhecer a morfologia do material, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura- MEV. As Figuras de 49 a 51 mostram que o lodo anaeróbico do reator R1 apresentou diferentes morfologias ao longo de sua superfície. Nas imagens, com o mesmo aumento, é possível verificar a presença de partículas heterogêneas com formato e tamanhos diferentes. O contraste mostrado nas figuras evidencia a presença de elementos químicos diferentes em relação à matriz orgânica do lodo.

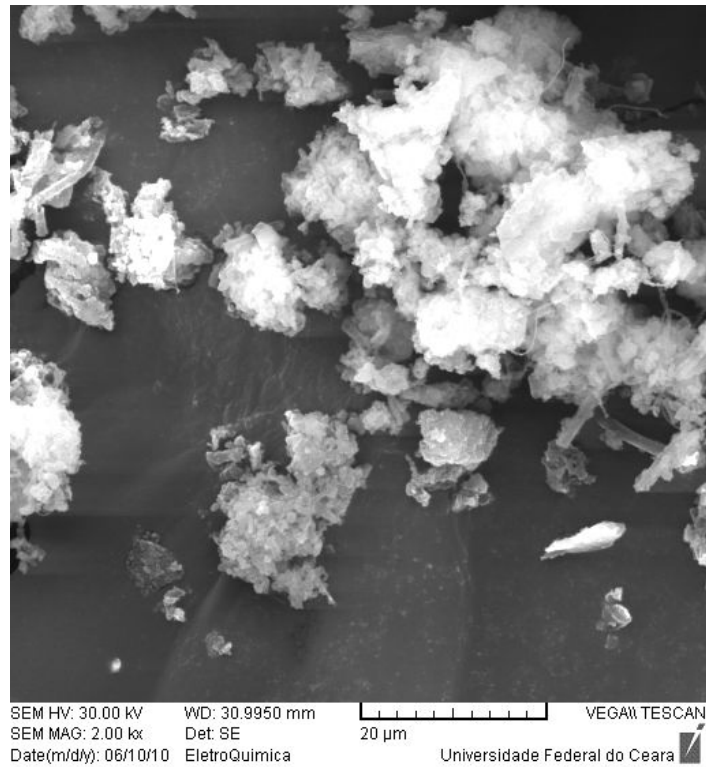


Figura 49 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 1 do Reator R1 - Tamanho de 20µm (200 x)

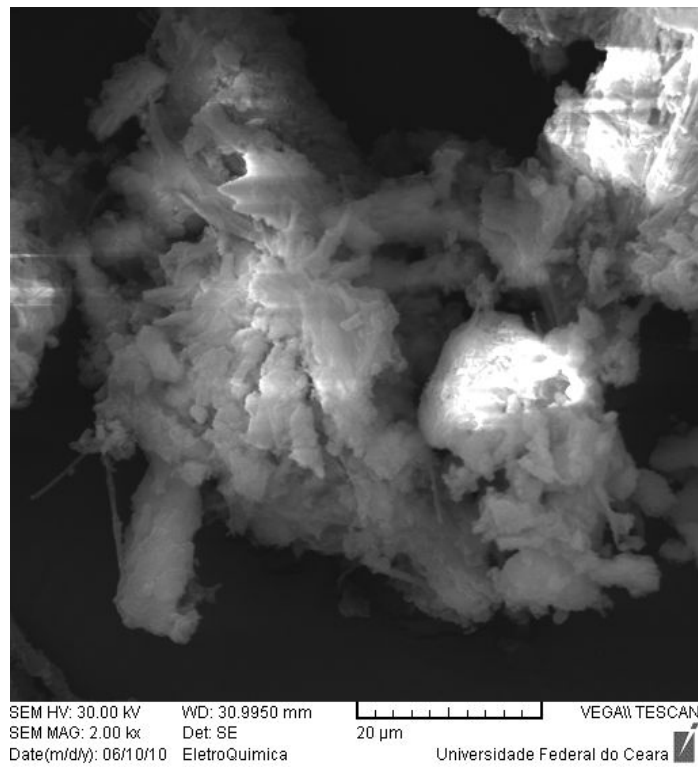


Figura 50 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 2 do Reator R1. - tamanho de 20µm (200 x)

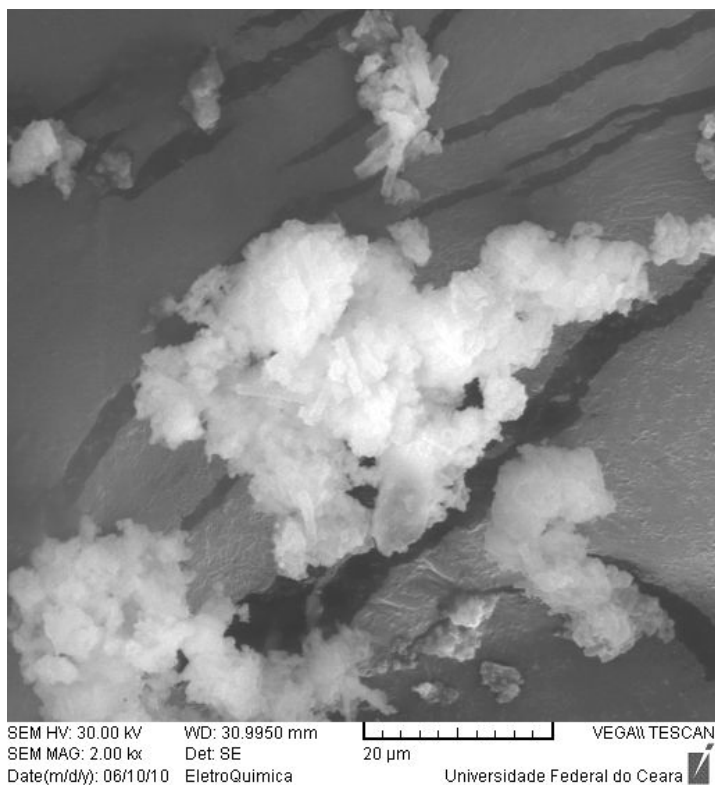


Figura 51 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do Ponto 3 do reator R1 - tamanho de 20µm (200 x)

A Tabela 25 apresenta os resultados das análises de EDX encontrados na amostra de lodo retirada do reator R2 nos diferentes pontos após os experimentos com afluente real; e as Figuras 52, 53 e 54 exibem os gráficos de resultados obtidos de EDX.

Foi observado, nos pontos de amostragem do reator (P1, P2 e P3) a presença de sulfeto e cromo, justificando a remoção do cromo no efluente por via da precipitação com sulfeto gerado na redução de sulfato.

Nestes gráficos, também são mostrados os elementos carbono e oxigênio, constituintes principais do lodo, além do ouro utilizado na metalização do material para análise no MEV.

Observou-se que a maior quantidade de cromo (7,22%) estava depositada na parte inferior da manta de lodo, seguido da parte intermediária (5,32%) e depois da parte superior (1,65%).

Tabela 25 – Resultados percentuais em massa (% m/m) dos elementos químicos encontrados no lodo não selecionado do reator R2 após os experimentos com afluentes reais nos pontos de amostragem P1, P2 e P3

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO %			
	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	MÉDIA
C	6,94	4,52	5,66	5,71
O	36,17	34,61	51,88	40,89
Na	11,20	13,19	9,36	11,25
Al	3,60	0,40	0,09	1,36
Si	0,94	0,07	0,10	0,37
P	4,99	3,08	1,13	3,07
<b>S</b>	<b>4,72</b>	<b>9,07</b>	<b>4,72</b>	<b>6,17</b>
Cl	7,83	9,51	3,00	6,78
K	1,08	3,22	2,13	2,14
Ca	2,38	7,66	9,61	6,55
<b>Cr</b>	<b>7,22</b>	<b>5,32</b>	<b>1,65</b>	<b>4,73</b>
Fe	2,18	0,74	0,29	1,07
Pd	0,12	0,05	0,00	0,06
Au	10,63	8,57	10,37	9,86
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>-</b>

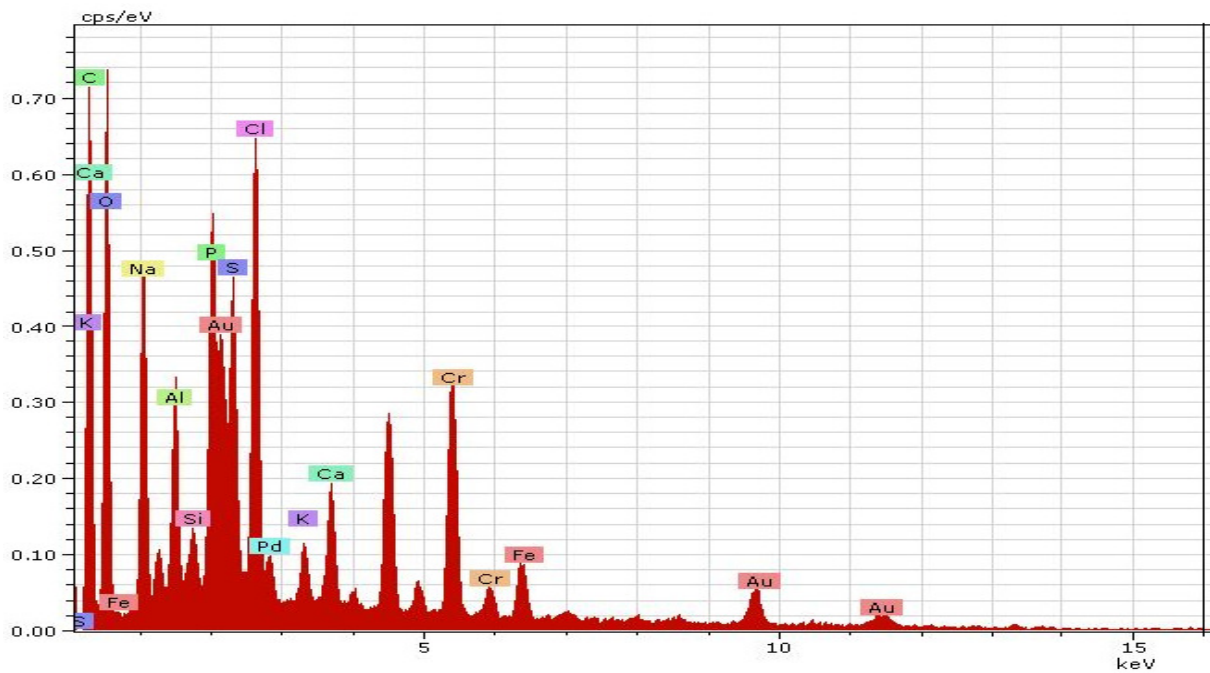


Figura 52 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbico do reator R2-Ponto1

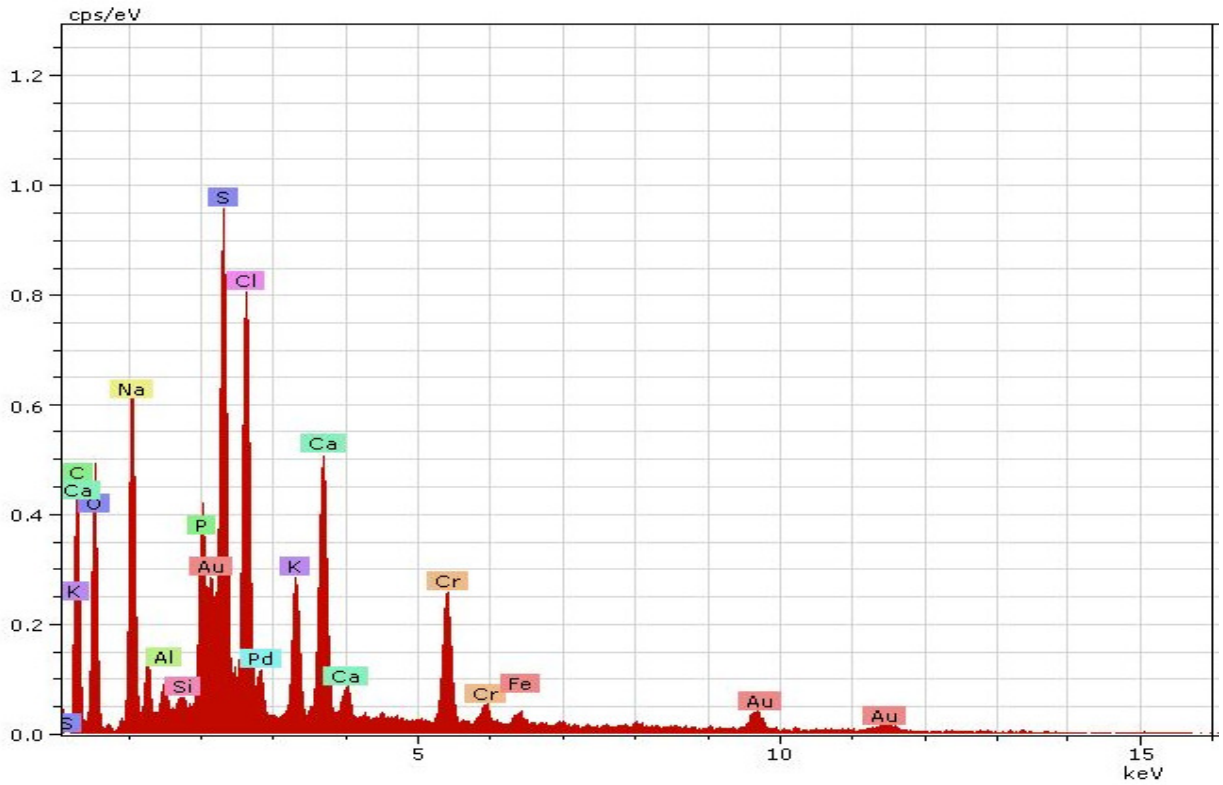


Figura 53 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbio do reator R2-Ponto2

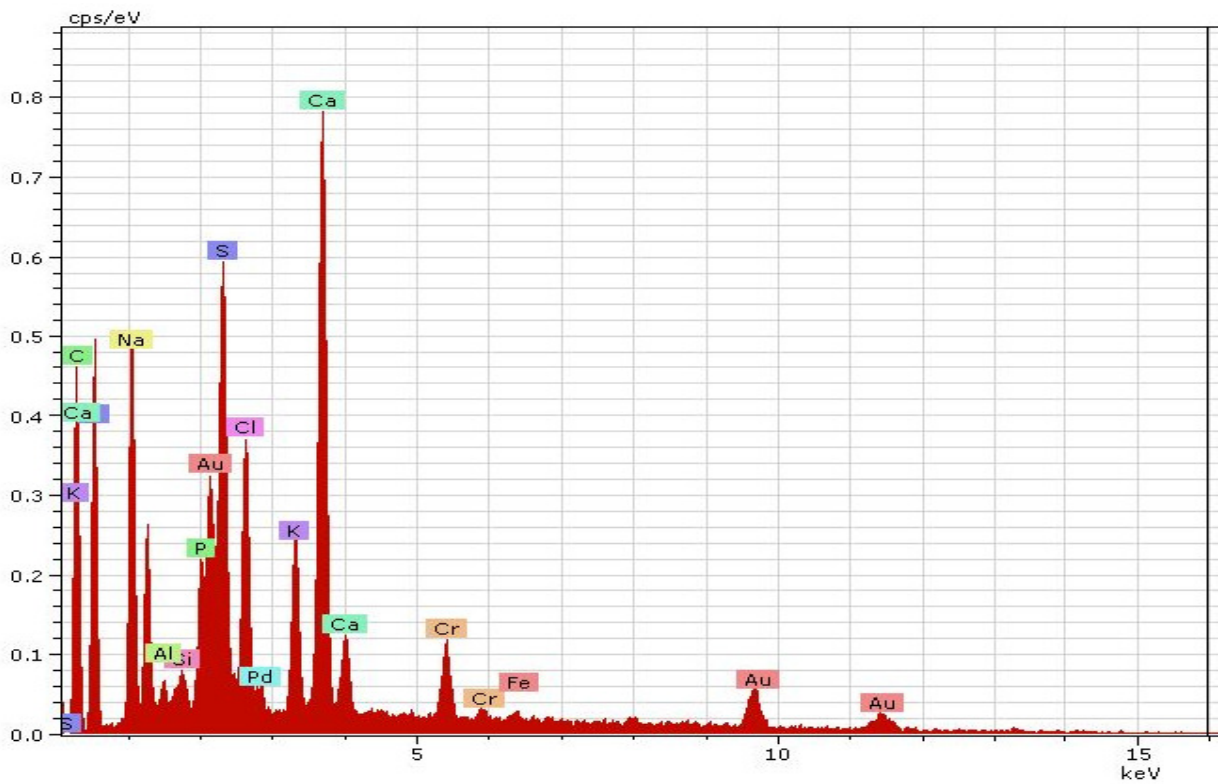


Figura 54 – Espectro de energia dispersiva encontrado no lodo anaeróbio do reator R2-Ponto3



As Figuras 55, 56 e 57 mostram a morfologia apresentada no reator R2 nos pontos de amostragem P1, P2 e P3.

Observa-se que as partículas são morfologicamente porosas, o que é uma característica que facilita a interação com os metais. Pelas imagens de MEV realizadas com amostra de lodo dentro do reator R2, é possível observar a presença de partículas heterogêneas com formato e tamanhos diferentes.

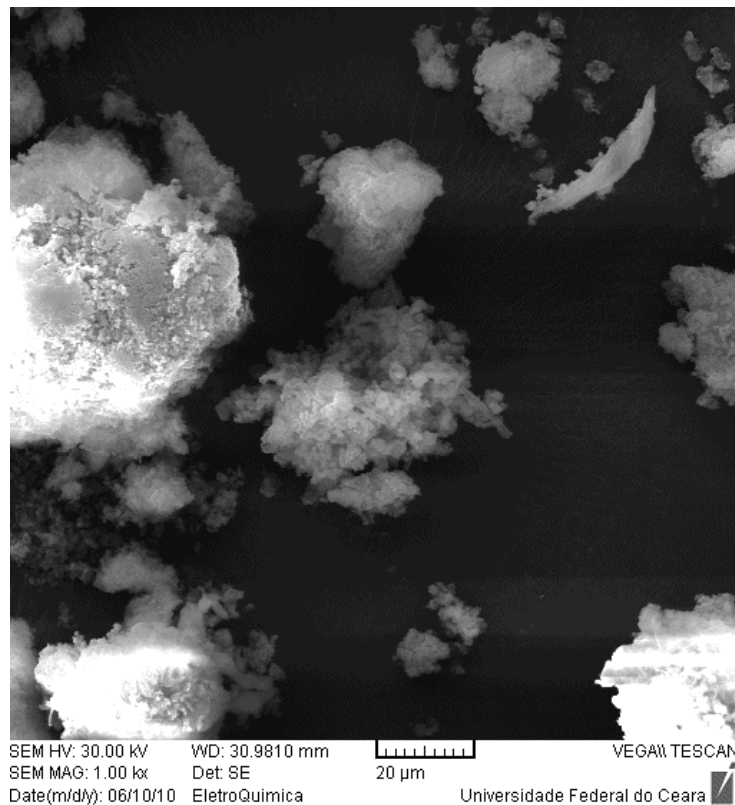


Figura 55 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV) na amostra do ponto 1 do reator R2 - tamanho de 20µm (100 x)



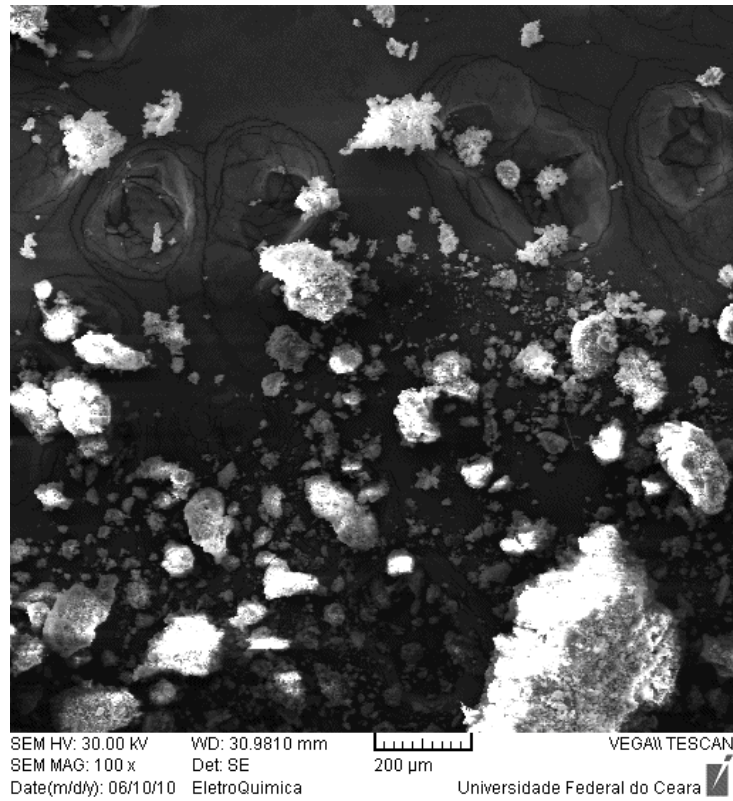


Figura 56 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica para a amostra do ponto1 do reator R2 – Tamanho de 200  $\mu$ m (100 x)

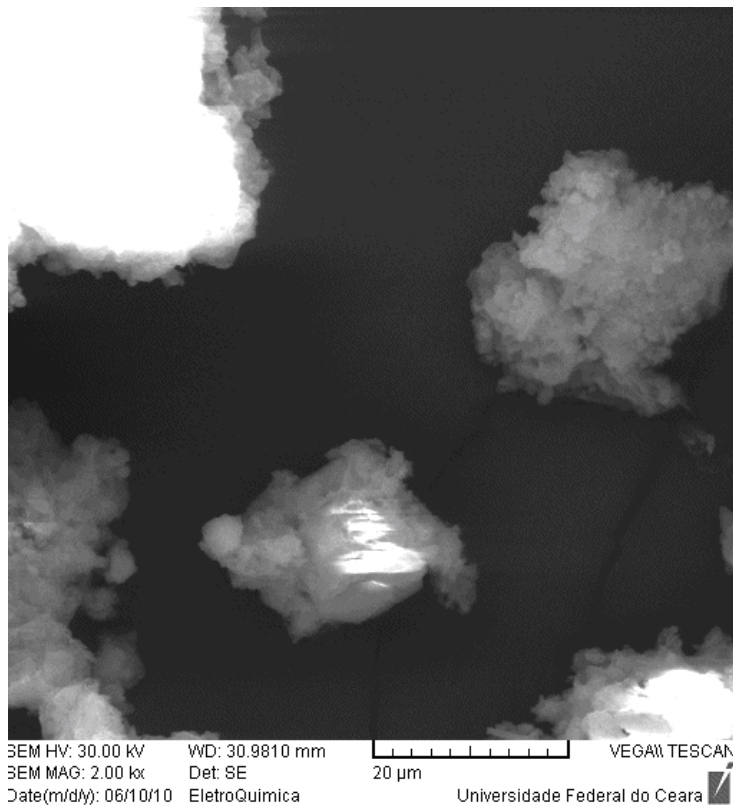


Figura 57 – Resultado da microscopia de varredura eletrônica (MEV), na amostra do ponto 2 do reator R2 – tamanho de 200  $\mu$ m

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O sistema de tratamento anaeróbio em reatores UASB de redução de sulfato manteve-se estável durante as fases estudadas e demonstraram boas eficiências de remoção de DQO, sulfato e cromo, configurando-se como boa alternativa para o pré-tratamento de efluentes de curtume.

Observou-se que o reator R1, operando com inóculo selecionado, exibiu uma rápida partida, após dez dias, sendo obtidos níveis de eficiências na remoção de sulfato (52,7%) similares ao do reator R2 (50,3%), operando com inóculo não selecionado depois de três meses de operação.

Constatou-se que, com, a redução do etanol (doador de elétrons) de (1,0 kgDQO/m<sup>3</sup>dia) para (0,5 kgDQO/m<sup>3</sup>dia), a eficiência de remoção de sulfato reduziu de (73,9%) para (50,5%). A eficiência de remoção de DQO aumentou de (24,4%) para (33,2%), evidenciando que existe uma concentração de doador de elétrons necessária para que o processo de redução de sulfato e remoção de matéria orgânica ocorra simultaneamente.

As melhores taxas de remoção de DQO (82,8%) e sulfato (34,7%) foram obtidas sob a relação de  $(\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-})_{\text{média}}$  de 1,4, operando com afluente sintético.

As melhores taxas de remoção de DQO (54,3%) e sulfato (41,1%) foram obtidas sob a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 1,7, operando com afluente real; as melhores taxas de remoção de sulfato (73,9%) foram obtidas sob a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 3,95, suplementada com doador de elétrons etanol.

A redução do TDH de 24 para 12 horas, no reator R1, não mostrou diminuição significativa nos valores de eficiência de remoção de DQO, sulfato e cromo, indicando que reatores menores podem ser aplicados em escala real, possibilitando as mesmas eficiências operacionais.

A eficiência de remoção dos íons cromo foi máxima de 78%, indicando a capacidade das BRS de remover os metais pesados dissolvidos, sob a forma de sulfetos metálicos insolúveis.

Mais pesquisas devem ser realizadas com o objetivo de encontrar a concentração ideal de doador de elétrons, visando a estabelecer um consórcio entre as BRS e as AM no processo de digestão anaeróbia em reatores UASB, tratando efluente de curtume. Elevadas eficiências de remoção de DQO e sulfato reduzem os custos com pós-tratamentos de reatores UASB.

Observou-se qualitativamente que nas fases com afluente real, o sistema anaeróbio em reator UASB pode ajudar também na remoção da cor presente em efluentes de curtume com acabamento. O fato deve ser estudado para avaliar quantitativamente a remoção.

Constatou-se que, após o processo de remoção de sulfato em reatores UASB com efluentes de curtume, os valores residuais permitiram a adequação do efluente aos padrões de emissão do íon sulfato no Estado do Ceará ( $< 1.000 \text{ mg SO}_4^{-2} / \text{L}$ ), entretanto a formação de compostos reduzidos de enxofre e o residual no efluente de DQO, cromo e amônia, faz-se necessário a implantação de sistema de pós-tratamento, visando a adequar os efluentes aos padrões de emissão.

Outras configurações de reatores para a redução de sulfato e posterior remoção de metais devem ser estudadas, principalmente a precipitação dos sulfetos metálicos em reatores separados.

Não foi verificada a inibição do processo de redução de sulfato pelo metal cromo. Estudos com maior tempo de duração devem ser realizados para verificar o comportamento do inóculo na presença de sulfeto de cromo precipitado.

O tratamento para eliminar os compostos de enxofre obtidos depois do processo de remoção de sulfato deve ser concebido de forma a ser possível a recuperação do enxofre elementar, visando à sustentabilidade do tratamento do ponto de vista ambiental e econômico.

## REFERÊNCIAS

- APHA. **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th ed. 2005.
- ANANIASA E. A. , PACCA S. A. **Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL)**. (2009)
- BALOWS, A.; TRUPER, H.G. DWORKIN,M.; HARDER,W.SCHLEIFER,K.H. **The Prokaryotes; A Handbook on the Biology of Bacteria: Ecophysiology, Isolation, Identification, Application** 2<sup>nd</sup> Edition. Springer-Verlag,1991.
- BEHLING,E.; DIAZ,A.; COLINA,G.; HERRERA,M.; GUTIERREZ, E.; CHACIN, E.; FERNANDEZ,E.; FORSTER,C.F. **Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. Bioresource technology**, v. 61, p. 239-245,1997.
- BEAL, LADEMIR LUIZ. **Acumulação de cromo em reatores biológicos tratando efluentes de curtume**. XXXVII- Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1996.
- BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. (1993) Curtumes. In: \_\_\_\_\_. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: Cetesb, Capítulo 11, p.233-278.
- CALLADO, N. H.; FORESTI, E. (1992) **Response of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reator to increasing sulfate concentrations**. In: Proceedings of the 47<sup>th</sup> Industrial Waster Conference Purdue University. Lewis Publishes, pp. 437-444.
- CAVALCANTI, P. F. F. **Integrated application of the UASB reactor and ponds for domestic sewage treatment in tropical regions**. 2003. 139 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2003.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de Efluente de Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007.

CHOI, E.; AND RIM, J.M. (1991) **Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment.** Water Science and Technology, 23 pp. 1259-1264.

CLAAS, I.C., MAIA, R.A.M.(1994) **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes.** Porto Alegre: SENAI-RS, 664 p.

**CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21,** João Pessoa. Trabalhos Técnicos: ANAIS em CD-ROM. Rio de Janeiro: ABES.

CURSO DE TRATAMENTO DE ESGOTO – **texto oferecido gratuitamente pela Empresa de Engenharia Ambiental** – EEA Divulgação neste site ([www.comitepcj.sp.gov.br](http://www.comitepcj.sp.gov.br)) por iniciativa da Câmara Técnica de Saneamento (CT-SA) dos Comitês PCJ

DA SILVA, M.E.R. **Tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes e estudos de pós-tratamentos e ecotoxicidade.** UFC.(2009).

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, DNPM 2004. **Enxofre Sumário Mineral 22ª Edição.** <http://www.dnpm.gov.br>

DERYCHE, D.; AND PIPYN, P. (1990). **Anaerobic digestion, ammonia stripping/recovery and (de) nitrification of a citric acid factory effluent.** Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent, 55, PP.1481-1483.

DOS SANTOS, A. B., **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de Esgotos.** Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 206 p. - 2007.

DOS SANTOS, A.B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge.** 2005.176 f. 9(PhD Thesis). Sub-departments of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005a.

EPA - Environmental Protection Agency. **Design Manual – Odor and Corrosion in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants.** Center for environmental Research Information, U.S., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/1-85/018, 1985.

FDZ-POLANCO, F. et al . **Simultaneous organic nitrogen and sulfate removal in an anaerobic gas fluidized bed reactor**. Water Science & Technology, vol. 44, pp. 15-22, 2001.

FERRARI JÚNIOR, M. J., SILVA, P. C., CHERNICHARO, C.A.L. & Von SPERLING, M. (1997). **Tratamento de efluentes líquidos de curtumes: uma concepção alternativa e apresentação de custos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, Foz do Iguaçu. Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro: ABES.

FRANCO, DÉBORA VIELA. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente** – Campinas, SP: (S.N), 2008

FREITAS NETO, M. A. **Tratamento biológico do líquido da casca do coco verde**. 2007. 136 f. (Tese de Doutorado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

FRIEDL, G. F. **Estudo da remoção de sulfato em biorreator operado em batelada alimentada seqüenciais contendo biomassa imobilizada e utilizando agitação mecânica “Draft – Tube”** , São Carlos, 2008.

FORESTI, E. (1972) **Estudos Preliminares das Características e Tratamento das Águas Residuárias de Curtumes**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GLÓRIA, R. M., **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**, Belo Horizonte. 65p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

GALAVOTI, R. C., **Efeitos das relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e das variações progressivas da concentração de sulfato no desempenho de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. São Carlos- 2003.265p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

HAYES, T.D., THEIS, T.L. **The distribution of heavy metals in anaerobic digestion.** Journal Water Pollution Control Federation, Washington, vol. 50 p. 61-72, 1978

HILTON, M.G.; AND ARCHER, D.B. (1998). **Anaerobic digestion of a sulfate richmolasses wastewater: inhibition of hydrogen sulfite production.** Biotechnology and Bioengineering, 31, pp. 885-888.

HOINACKI E., MOREIRA M.V., KIEFER C.G. (1994) **Manual Básico de Processamento do Couro. Porto Alegre.** PADCT/CNPq – SENAI/RS, Capítulo 05, p.103 -104

KOETZ, PAULO R. **Tratamento de efluentes homogêneos de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente,** 1994.

LADEMIR L.B. **Acumulação de cromo em reatores biológicos tratando efluentes de curtume (I-083).** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996.

LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions.** 2004. 168 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2004.

LENS, P.N.L., HULSHOFF POL, L.W. **Biological sulfur cycle: Environmental Science and Tecnology** (special issue Biodegradation, 9, n.3-4), 1998.

LÉO, L.F.R., MATSUMOTO, T. (2001). **Avaliação da Eficiência de um Reator UASB em Escala Piloto com Separador de Fases em Forma de “Y” Tratando Efluente de Curtume.**

LETTINGA. G. *et al.*, **High rate anaerobic granular sludge UASB reactors for wastewater treatment.** Bioenvironmental systems (vol I), pp. 131-159, 1987.

MADIGAN,M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms.** Prentice Hall 10<sup>th</sup> edition, 2002.

MAILLACHERUVU, K.Y.; PARKING, G. F. (1996). **Kinetics of growth, substrate utilization and sulfite toxicity for propionate, acetate and hydrogen utilizers in anaerobic systems.** Water Environment Research 68 (7), p. 1099-1106.

MELLO, J.M.M.de, **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme.** Tese de Mestrado. Universidade de Federal de Santa Catarina, Brasil, 2007.

MÉNDEZ, R.; TEN-BRUMMELER, E.; AND HULSHOFF POL, L.W. (1989). **Sart-up of UASB reactors treating sucrose-containing substrates with a low COD/Sulfate ratio.** Environmental Technology Letters, 10, pp. 83-90.

MOHAN D, PITTMAN JR. 2006. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water- a review.** Journal of Hazardous Materials 137: 762-811.

MORISSET P, OSWALD JW, DRAPER CR, PINNER R. 1954. **Chromium Plating**, Robert Draper. England, pp. 522–538.

MOSEY, F.E. **Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion sludges.** Water Pollution Control, Washington, p.10-20, 1976.

NESBITT, C. C. AND DAVIS, T. E. (1993). **Removal of heavy metals from metallurgical effluents by the simultaneous precipitation and flotation of metal sulfides using column cells.** In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. Ed. Hager, J. et alli, The Minerals, Metals & Materials Society.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H. *Desulforhabdus amnigenus* gen. nov. sp.nov., a Sulphate Reducer Isolated from Anaerobic Sludge. Arch Microbiology, 164: 119-124, 1995.

PACHECO, JOSÉ WAGNER FARIA- **Curtumes / José Wagner Faria Pacheco.** São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. **Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br> p.13-16**



PRASADD, D.; HENRY, G.; HAIK, S. (1991). **Role of sulfate reducing bacteria in anaerobic treatment of landfill leachate**. Proceedings of CSCE Annual Conference 10<sup>th</sup>. Canadian Hydrotechnical Conference, Vancouver British Columbia.

POSTGATE, J.R. (1984). **The sulphate-reducing bacteria**. Cambridge university Press, 2nd Ed.

**Referências bibliográficas:**

<http://www.unicamp.br/fea/ortega/eco/iuri25.htm>

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Enxofre>

<http://www.coladaweb.com/quimica/ciclodoenxofre.htm>

**REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO** – ISSN 0103-5827 – ANO XXXII – Edição 199 – Agosto e Setembro de 2008,p.20

**REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO** – ISSN 0103-5827 – ANO XXXIV – Edição 205 – Julho e Agosto de 2009. p.40-44

**REVISTA ELETRÔNICA DO MESTRADO EM EDUCAÇÃO AMBIENTAL**. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, v.12, jan.-jun. 2004. ISSN 1517-1256.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. **Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, p. 240-246, 2007.

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

RIZZO , ANDRÉA C.DE LIMA, **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes**. CETEM, 2004

ROCHA, SANDRA M.S. **Avaliação da utilização de nitrato em efluentes contendo sulfato e cultura mista enriquecida com bactérias redutoras de sulfato (BRS)**, Urbelândia 2006.

STAND lic Health Association/ American Water Association/ Water Environment Federation, Washington, DC, USA, 1995. **ARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER**. 19th edition. American Pub

SANTAELLA, S. T. (2000) **“Estudo de Tecnologias Apropriadas para o Tratamento dos Efluentes da Indústria de Castanha do Caju”**. Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, vol. 5 – nº 3 e nº 4, p. 96.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. **Panorama do setor de couro no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57 – 84, set.2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>

SARTI, A. *et al.* **Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas seqüenciais**. Eng. sanit. ambient, 13, pp. 15-22, 2008.

SEGATTO, EVELISE. **Tratamento de efluente de curtume por contactores biológicos rotatórios com opção de pré-tratamento por reator acidogênico**. Porto Alegre, Dezembro 2002.

SÉRGIO F. DE AQUINO; CARLOS A. L. CHERNICHARO. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle**. Eng. Sanit. Ambient. vol.10 no.2 Rio de Janeiro Apr./June 2005.

SILVA, F. M. **Utilização do biogás como combustível**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 27., 1998, Lavras. Anais... Lavras: UFLA/SBEA, 1998. p. 96-125.

SILVA, A.J. et al. **Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor.** *Process Biochemistry*, 37, p. 927-935, 2002.

SPEECE, R.E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters.** ARCHAE PRESS. 1996.

SOARES, BEATRIZ MARIA CURTIO, **Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX.** Instituto de Tecnologia de Alimentos, vol. 22- Nº 1, Janeiro/Fevereiro/Março – 2010.

VALLERO, M.V.G. **Sulfate reducing processes at extreme salinity and temperature: extending its application window.** Thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2003

VISSER, A. **The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater.** Doctoral thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1995.

WEIJMA, J., VEEKEN, A., DIJKMAN, H., HUISMAN, J., LENS, P. **Heavy metal removal with biogenic sulphide: advancing to full scale.** IWA Publishing. *Advanced Biological Treatment Process for Industrial Wastewater* edited by Cervantes *et al.*, London, UK, 2006.

WIDDEL, F. **Microbiology and ecology of sulfate and sulfur reducing bacteria.** In: ZENDER, A. ed. *Biology of anaerobic microorganisms.* New York, John Wiley & Sons, p.469 - 585, 1988.

YAMAGUCHI, T. *et al.* **Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate.** *Water res.* 33, No. 14, pp. 3182-3190, 1999.