



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO BIOLÓGICO PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE
EFLUENTES DE CURTUMES**

DANIEL TASSONI SOUZA

Orientador: Prof^a Dr^a Mariliz Gutterres

Coorientador: M. Sc. Jeferson Piccin

Porto Alegre, Julho de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO BIOLÓGICO PARA REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO DE EFLUENTES DE CURTUMES**

Daniel Tassoni Souza

Trabalho de diplomação apresentado como requisito parcial para
obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre, junho de 2011.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, princípio e fim de todas as coisas, pela vida e por tudo e por todos que dão cor, sabor e alegria a ela.

Aos meus pais, os quais são co-autores de tudo o que tenho e sou hoje. Vocês são e sempre serão meus maiores professores, mestres e doutores. De vocês tive lições sobre fibra, luta, dedicação, entrega, virtude, caráter e, principalmente, amor. Sei que dizer “obrigado” a vocês, que abriram mão dos seus sonhos e projetos para que os meus se tornassem possíveis; a vocês, que sempre me lembraram que há um Deus que olha por mim; a vocês, que nunca deixaram de acreditar em mim, ainda quando eu mesmo não acreditei, é pouco, mas peço que aceitem essas simples, porém sinceras, palavras: **Obrigado, amo vocês de todo o meu coração.**

Aos meus amados irmãos André e Felipe pelo companheirismo, apoio e partilha das alegrias e tristezas ao longo dos anos. Amo vocês, gurizada, isso também não teria sido possível sem vocês.

Aos amigos e a todos que tiveram parte nessa história, tornando a caminhada mais alegre e menos árdua. A vocês que entenderam e perdoaram minhas muitas ausências ao longo desse trajeto, sem nunca deixarem de estar ao meu lado. A todos que fizeram e fazem parte desta caminhada: Obrigado, guardo todos em meu coração, na certeza de que não esqueço **ninguém.**

A minha namorada Luana, pelo apoio, companheirismo, incentivo, confiança e exemplo vivo de Fé e confiança em Deus. Amo-te.

À professora Dra Mariliz Gutterres pelo apoio, carinho, confiança e incentivo. Agradeço pelos muitos ensinamentos e o conhecimento partilhado ao longo dos trabalhos.

Aos mestres e futuros doutores Jefferson Piccin e Guilherme Priebe, cujo apoio foi fundamental e sem ele este trabalho não teria sido possível.

Ao Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO): doutorandos, mestrandos, bolsistas e demais pesquisadores, pelo apoio e ajuda oferecidos.

Ao Departamento de Engenharia Química, pelo sólido conhecimento partilhado.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino gratuito e de qualidade.

“Love all, trust a few, do wrong to none” (W. Shakespeare)

“Não vos considereis sábios aos próprios olhos. A ninguém pagueis o mal com o mal. Na medida do possível e, enquanto depender de vós, vivei em paz com todos. Não te deixes vencer pelo mal, mas vence o mal com o bem.”

(Romanos, cap. 12 – Bíblia Católica)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. VISÃO GERAL	1
1.2. OBJETIVOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. NITROGÊNIO: SEU CICLO E TRANSFORMAÇÕES.....	4
2.2. IMPORTÂNCIA DO TRATAMENTO E CONTROLE DE LANÇAMENTOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS AO AMBIENTE	5
2.3. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COURO.....	7
2.3.1. ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO COURO.....	8
2.3.1.1. Ribeira.....	8
2.3.1.2. Curtimento.....	11
2.3.1.3. Acabamento.....	11
2.4. PELE	14
2.4.1. Colagênio	14
2.4.2. Origem do Nitrogênio nos Banhos de Processamento.	15
2.5. TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	16
2.5.1. Nitrificação.....	16
2.5.2. Desnitrificação	17
2.5.3. Limitações do Processo Nitrificação desnitrificação convencionais.....	18
2.5.4. Tratamento de Nitrogênio através de Sistema Pré-desnitrificação.....	19
2.5.5. Proposição do trabalho:.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. SISTEMA UTILIZADO	21
3.2. ALIMENTAÇÃO E STARTUP DO SISTEMA.....	22
3.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. EFLUENTE SINTÉTICO:.....	26
4.2. PARÂMETROS OPERACIONAIS:.....	26
4.3. EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO:.....	27
4.3.1. Carbono Total e Carbono Orgânico	27

4.3.2. Nitrogênio Total e Nitrogênio Amoniacal.....	28
5. CONCLUSÕES.....	32
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	32
6. REFERÊNCIAS	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Reações integrantes do ciclo biológico do nitrogênio	5
Figura 2.3: Fluxograma do processo de produção do couro.....	8
Figura 2.4.1: Cadeia polipeptídica.....	15
Figura 2.5: Processo convencional de nitrificação e desnitrificação.....	16
Figura 3.1: Esquema simplificado do processo de pré-desnitrificação / nitrificação.....	21
Figura 3.2: Sistema de pré-desnitrificação / nitrificação em operação.....	22
Figura 4.3: Remoção de carbono total e carbono orgânico do efluente tratado nos reatores biológicos ao longo da operação	28
Figura 4.4: Remoção de NTK e N-NH ₄ ⁺ do efluente tratado nos reatores biológicos ao longo da operação.....	29
Figura 4.5: Relação entre pH, concentração de amônia livre, nitrito e inibição das bactérias nitrificantes	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estados de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos	4
Tabela 2.2.1: Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de DBO5, DQO e SS em efluentes.....	7
Tabela 2.2.2: Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de NTK, Fósforo e Coliformes termo tolerantes em efluentes	7
Tabela 3.2: Consumo de água e carga poluidora gerada por tonelada de pele bovina processada	23
Tabela 4.1: Parâmetros do efluente sintético de acabamento molhado de couro	26
Tabela 4.2: Parâmetros de operação da planta de nitrificação/desnitrificação.....	27
Tabela 4.3: Concentrações NTK e N-NH4+ na entrada e saída do sistema dos reatores biológico de remoção de nitrogênio	29

RESUMO

O processo industrial de transformação da pele em couro é conhecido pela alta demanda de água em suas etapas e por gerar uma carga de resíduos de alto impacto ambiental. O processo de produção do couro se divide em três fases básicas; Ribeiro, Curtimento e Acabamento. Na etapa de ribeira são realizadas operações visando à limpeza, hidratação e depilação da pele. A etapa de curtimento tem por finalidade a estabilização da pele frente aos ataques microbiológicos, tornando-a inerte. A última etapa, denominada acabamento, inclui o acabamento molhado que compreende as operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe do couro.

Os efluentes gerados na etapa de acabamento molhado possuem menor biodegradabilidade em relação aos gerados na etapa de ribeira e curtimento, devido à adição de inúmeros produtos químicos utilizados para conferirem certas características específicas aos artigos de couro acabado. Esta menor biodegradabilidade do efluente de acabamento leva a uma grande dificuldade em se utilizar técnicas biológicas satisfatórias para o tratamento dos efluentes destas etapas. O descarte destes efluentes, que contêm elevados teores de nitrogênio, pode comprometer seriamente o equilíbrio ambiental, causando eutrofização do meio e trazendo grandes prejuízos para a flora e a fauna aquática dos corpos naturais.

Os sistemas de remoção de nitrogênio convencionais são compostos de duas etapas independentes, porém complementares: uma aeróbia, chamada nitrificação, em que o nitrogênio amoniacal (NH_4^+) é oxidado à nitrato (NO_3^-), e uma etapa de desnitrificação, efetuada em ambiente anóxico (sem oferta de oxigênio), onde o grupo nitrato é convertido em nitrogênio gasoso (N_2). Entretanto, tais processos apresentam dificuldades para aplicação em alguns tipos de efluentes. Assim, este trabalho teve por objetivo realizar o *setup* de uma planta para tratamento biológico de efluentes da etapa de acabamento através do uso de reatores de pré-desnitrificação e nitrificação, avaliando a sua eficiência de remoção através de parâmetros como carbono orgânico total (COT), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+).

Os resultados obtidos apontaram para uma progressiva redução da eficiência de remoção de carbono orgânico total, nitrogênio total e nitrogênio amoniacal com o passar

do tempo de processo, o que evidencia uma dificuldade de adaptação do lodo frente ao substrato.

1. INTRODUÇÃO

1.1. VISÃO GERAL

A indústria coureira do Brasil tem grande importância para a economia do país, sendo um setor com grande geração de divisas e de empregos, com o couro figurando entre os principais produtos de exportação do país. Segundo Cunha *et al.* (2009), o Brasil sem encontra entre os maiores produtores e exportadores mundiais de couro, estando entre os 5 maiores no ranking de produção.

A produção industrial do couro divide-se em três fases fundamentais, compostas pelas operações de ribeira, de curtimento e de acabamento. A etapa de ribeira compreende a seqüência de operações químicas e de extração das substâncias indesejáveis da pele em meio aquoso. O curtimento baseia-se na reação de substâncias químicas curtentes com o colagênio da pele, tornando-a inerte a ataques microbiológicos. O acabamento molhado compreende a sequencia de operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe do couro. E, finalmente, o couro é acabado com aplicações de camadas de produtos pigmentados e filmogênicos sobre sua superfície (GUTTERRES, 2007).

Os resíduos gerados na etapa de ribeira possuem maior biodegradabilidade em relação à etapa de acabamento, visto que nesta etapa a pele recebe tratamento para remoção de sangue, gorduras, pêlos e proteínas indesejáveis, resultando em um efluente composto quase em sua totalidade por essas substâncias. Já o teor de matéria orgânica no efluente de acabamento molhado é reduzido, uma vez que a pele curtida já se encontra mais inerte e estabilizada, liberando menos substância orgânica nos banhos residuais de processo. Por outro lado, no acabamento molhado, formulações compostas por várias adições de produtos químicos são aplicadas para conferir propriedades específicas para os artigos de couro, gerando efluentes com contaminação destas substâncias residuais.

Entre as principais características dos efluentes gerados em curtumes, destacam-se as altas demandas biológicas de oxigênio (DBO) e demandas químicas de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão, nitrogênio orgânico, sulfetos e cromo, todos com elevados teores no efluente do processo (GUTTERRES, 2008). A maioria desses compostos é removida em processos eficientes em estações de tratamento de efluentes, sendo a tecnologia atual suficiente para observação das normas ambientais vigentes quanto ao descarte de efluentes tratados. No entanto, compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos oriundos do processo são ainda de difícil tratamento e

tecnologias para remoções eficientes destes são um dos principais objetos de estudo e preocupação no setor de curtumes.

Efluentes contendo elevadas concentrações de macro-nutrientes como nitrogênio e fósforo, se liberados em corpos receptores naturais, levam à eutrofização do meio. A resolução 128 do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) do ano de 2006, limita os lançamentos de efluentes contendo nitrogênio segundo os seguintes parâmetros: 20 mg. L⁻¹ de NTK para vazões de lançamento de 100 a 1000 m³/dia, 15 mg. L⁻¹ de NTK para vazões de 1000 a 10000 m³/dia e 10 mg. L⁻¹ de NTK para vazões de maiores que 10000 m³/dia.

O processo convencional de remoção de nitrogênio consiste em duas etapas distintas: uma aeróbia, em reator de lodo ativado, onde o oxigênio ofertado no meio é consumido no processo de oxidação da amônia (NH₄⁺) em nitrato (NO₃⁻), chamada nitrificação; e uma etapa de desnitrificação, realizada em ambiente anóxico (sem oferta de oxigênio), onde o oxigênio do grupo nitrato é utilizado na oxidação da matéria orgânica, convertendo o grupo NO₃⁻ em N₂ gasoso (YILMAZ *et al.*, 2007).

Trabalhos recentes, realizados por Ruan e Wu (2009), aplicando tecnologia de nitrificação e desnitrificação mostraram uma taxa de nitrificação de 0.15kg N-NH₄⁺/m³·d em tratamento de efluentes de processos de couro, utilizando sistema com pares de reatores de nitrificação e desnitrificação em série. Estudos de tratamento de um efluente sintético de acabamento molhado (realizados para analisar a remoção de cloretos) foram feitos tomando preliminarmente o teor de carbono orgânico total (COT) como base, e com adição de produtos químicos comerciais de recurtimento e outros (COSTA e OLIVI, 2009).

Entretanto, tal tecnologia encontra limitações quando se deseja tratar efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio e baixa DBO (baixa relação DBO/nitrogênio) e baixas relações Carbono pode ser insuficiente para uma completa desnitrificação, fazendo-se necessária a adição de uma fonte externa de carbono orgânico. A aplicação de uma fonte externa de carbono orgânico ao sistema implica aumento de custos de operação. Assim, é interessante avaliar-se a possibilidade de uso de uma fonte interna de carbono. Uma alternativa para esta questão é o uso de um sistema de pré-desnitrificação / nitrificação, que consiste basicamente na inversão dos blocos do processo em relação ao processo convencional, com o efluente, neste caso, sendo admitido no reator anóxico e utilizando o próprio esgoto afluente como fonte de carbono.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi realizar o *setup* de uma planta piloto para processos de redução do teor de nitrogênio e de matéria orgânica de efluentes oriundos do processo de acabamento molhado de couros, através do uso de um sistema de dois reatores biológicos, um de pré-desnitrificação e outro de nitrificação e avaliou-se a eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NITROGÊNIO: SEU CICLO E TRANSFORMAÇÕES

O ciclo do nitrogênio, também chamado como “ciclo do azoto” é um dos ciclos mais importantes nos ecossistemas do planeta. O nitrogênio é um elemento essencial para todo o tipo de vida, integrando moléculas complexas, como ácidos nucleicos, aminoácidos e proteínas. Esta variada gama de compostos que o nitrogênio pode integrar é consequência do grande número de estados de oxidação que o elemento pode assumir. O número de oxidação (NOX) do nitrogênio pode variar de “-3”, sob a forma de amônia (NH_3) / amônio (NH_4^+), até “+5”, na forma de nitrato (NO_3^-). A Tabela 2.1 apresenta os possíveis estados de oxidação do nitrogênio em seus respectivos compostos.

Tabela 2.1: Estados de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos.

Compostos	Estado de oxidação
Nitrogênio orgânico (R-NH ₂)	-3
Amônia (NH ₃) / Amônio (NH ₄ ⁺)	-3
Gás nitrogênio (N ₂)	0
Óxido nitroso (N ₂ O)	+1
Óxido nítrico (NO)	+2
Íon nitrito (NO ₂ ⁻)	+3
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	+4
Íon nitrato (NO ₃ ⁻)	+5

Fonte: MADIGAN *et al.* (1997).

O nitrogênio global, em sua maior parte, existe sob a forma gasosa (N₂), não estando disponível prontamente na biota terrestre. O suprimento e o inter-ciclo ambiental das formas disponíveis deste elemento são diretamente dependentes da decomposição biológica do nitrogênio integrante dos componentes presentes na biota (MCELLOWNEY *et al.*, apud PRATES, 1997). Segundo Brock (1994), aproximadamente 85% da fixação do nitrogênio na terra é de origem biológica (Rhizobium, Azobacter e Cianobactérias). Uma pequena parcela da fixação do nitrogênio ocorre, também, quimicamente na atmosfera, via descargas elétricas (relâmpagos), através de fixação industrial (fertilização de solos), ou por processos de queima de combustíveis fósseis. Os processos naturais de fixação são de grande importância, uma vez que possibilitam compostos nitrogenados assimiláveis aos seres vivos.

A Figura 2.1 apresenta as transformações dos compostos nitrogenados no ciclo do nitrogênio, resultantes do metabolismo microbiano que ocorrem em processos de nitrificação, desnitrificação, fixação, oxidação anaeróbia do amônio (via nitrito) e redução do nitrato.

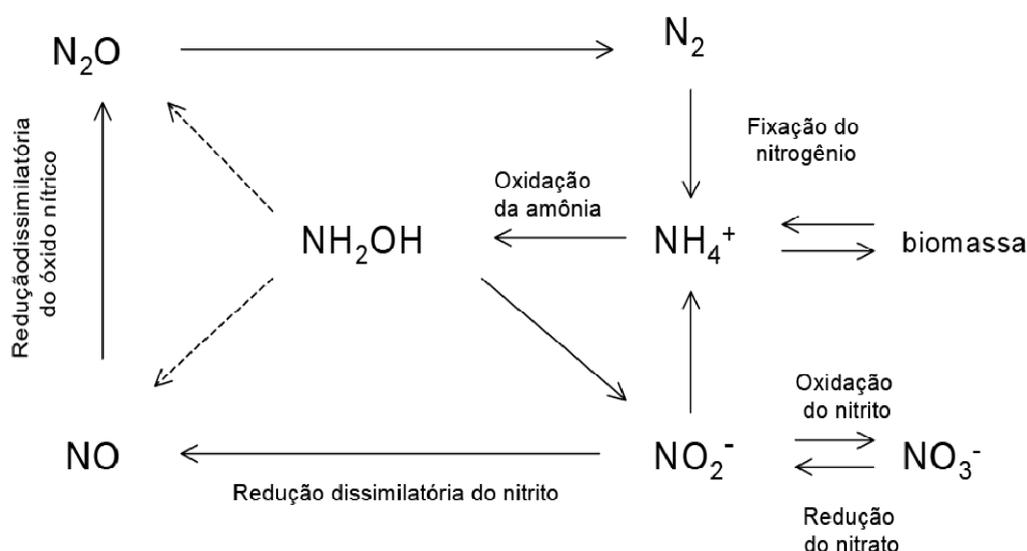


Figura 2. 1: Reações integrantes do ciclo biológico do nitrogênio (YE e THOMAS, 2001).

Apesar de muitos organismos responsáveis pelas vias metabólicas do ciclo do nitrogênio inorgânico já serem bastante discutidos e descritos na literatura, existem muitos ainda pouco conhecidos. As maneiras viáveis para obtenção de energia e as enzimas envolvidas nesses processos estão diretamente relacionadas com a adaptação e sobrevivência dos microrganismos ao ambiente sob uma variedade de condições (YE e THOMAS, 2001).

2.2. IMPORTÂNCIA DO TRATAMENTO E CONTROLE DE LANÇAMENTOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS AO AMBIENTE

Em altas concentrações, os compostos nitrogenados, se liberados em corpos receptores naturais, podem ser extremamente nocivos para o ambiente. Conforme afirma Martinelli *apud* Castro (2009), "O nitrogênio tem extrema mobilidade, muda rapidamente de estado e vai da terra para o ar e dali para a água com muita facilidade, contaminando os ecossistemas agrícolas e penetrando nos lençóis freáticos". A disponibilidade de nitrogênio na terra era controlada por processos naturais, por meio da fixação do elemento pelas plantas. Atualmente, com crescimento da indústria sintética de fertilizantes, a produção de nitrogênio ultrapassa toda a produção natural em trinta por cento (MARTINELLI *apud* CASTRO, 2009).

As agroindústrias destacam-se, dentre as geradoras de efluentes industriais, como grandes poluidoras devido às elevadas vazões com que geram seus resíduos ricos em carga orgânica, nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), sólidos óleos e graxas. Enquadram-se também

neste setor matadouros e frigoríficos, conhecidos pelo elevado potencial poluidor de seus resíduos (MESS, 2006).

Um dos principais problemas ambientais associados ao nitrogênio é a eutrofização de corpos hídricos. Segundo Figueirêdo *et al.* (2007), a eutrofização é um desequilíbrio causado pelo enriquecimento de micronutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, nos ecossistemas aquáticos, gerando um crescimento demasiado de certos tipos de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, e dos organismos que se alimentam deste tipo de algas. Este aumento de biomassa, sendo muito significativo, resulta no desequilíbrio do ecossistema aquático, podendo levar à morte de muitos outros organismos da fauna aquática, em decorrência da diminuição do oxigênio dissolvido no corpo natural. Além desses aspectos, em pH básico e concentrações acima de 0,25 mg/L, a amônia pode afetar o crescimento de diversas espécies de peixes.

Outro problema associado ao nitrogênio é o efeito estufa causado. Junto com o dióxido de carbono e o metano, o óxido nitroso (N₂O) é um dos contribuintes gasosos para o efeito estufa que mais têm sido discutidos. Segundo o Protocolo de Quioto, são considerados gases de efeito estufa os constituintes gasosos da atmosfera, naturais ou antrópicos, que absorvem e reemitem radiação infravermelha, entre eles: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hexafluoreto de enxofre (SF₆), acompanhados por duas famílias de gases, hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs).

Outro importante problema associado ao nitrogênio se refere à saúde pública: elevados teores de nitratos nas águas de abastecimento pode causar a metahemoglobinemia, doença conhecida como Síndrome do Bebê Azul, que resulta na morte prematura de recém-nascidos. Tal patologia está associada à redução do nitrato a nitrito no trato intestinal, com o nitrito, por sua vez, oxidando o Ferro II a Ferro III nas moléculas de hemoglobina, incapacitando a troca de oxigênio e matando por asfíxia (BITTON, 1994).

Assim, com a necessidade de um rigoroso controle sobre o lançamento de compostos nitrogenados ao ambiente, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), na resolução N° 128/2006, estabelece os padrões de lançamento de efluentes líquidos nos corpos hídricos superficiais do RS. As Tabelas 2.2.1 e 2.2.2 apresentam os padrões da legislação vigente para lançamentos de micronutrientes em função da vazão:

Tabela 2.2.1 – Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de DBO₅, DQO e SS em efluentes.

Faixa de vazão (m ³ /d)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	SS (mg/L)
Q < 20	180	400	180
20 < Q < 100	150	360	155
100 < Q < 500	110	330	125
500 < Q < 1000	80	300	100
1000 < Q < 3000	70	260	80
3000 < Q < 7000	60	200	70
7000 < Q < 10000	50	180	60
Q ≥ 10000	40	150	50

Tabela 2.2.2 – Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de NTK, Fósforo e Coliformes termotolerantes em efluentes.

Faixa de vazão (m ³ /d)	Nitrogênio Total Kjeldahl			Fósforo		Coliformes Termotolerantes	
	Concentração (mg NTK/L)	Eficiência NTK (%)	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Concentração (mg P/L)	Eficiência (%)	Máximo permissível (NMP/100mL)	Eficiência (%)
Q < 100	20	75	20	4	75	10 ⁵	95
100 < Q < 1000	20	75	20	3	75	10 ⁴	95
1000 < Q < 10000	15	75	20	2	75	10 ⁴	95
10000 < Q	10	75	20	1	75	10 ³	95

2.3. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COURO

O processo de transformação da pele em couro compreende uma longa sequência de operações, desde a esfola, ainda dentro do abatedouro, até a etapa final de acabamento, e pode ser dividido em três processos fundamentais: ribeira, curtimento e acabamento. A figura 2.3 apresenta um fluxograma completo da produção do couro, desde a etapa de ribeira até a etapa de

acabamento molhado, em que o couro sai semi-acabado, restando apenas as etapas de secagem e acabamento, propriamente dito. A seguir, são descritas brevemente estas principais etapas do processo, observando os principais aspectos de cada uma.

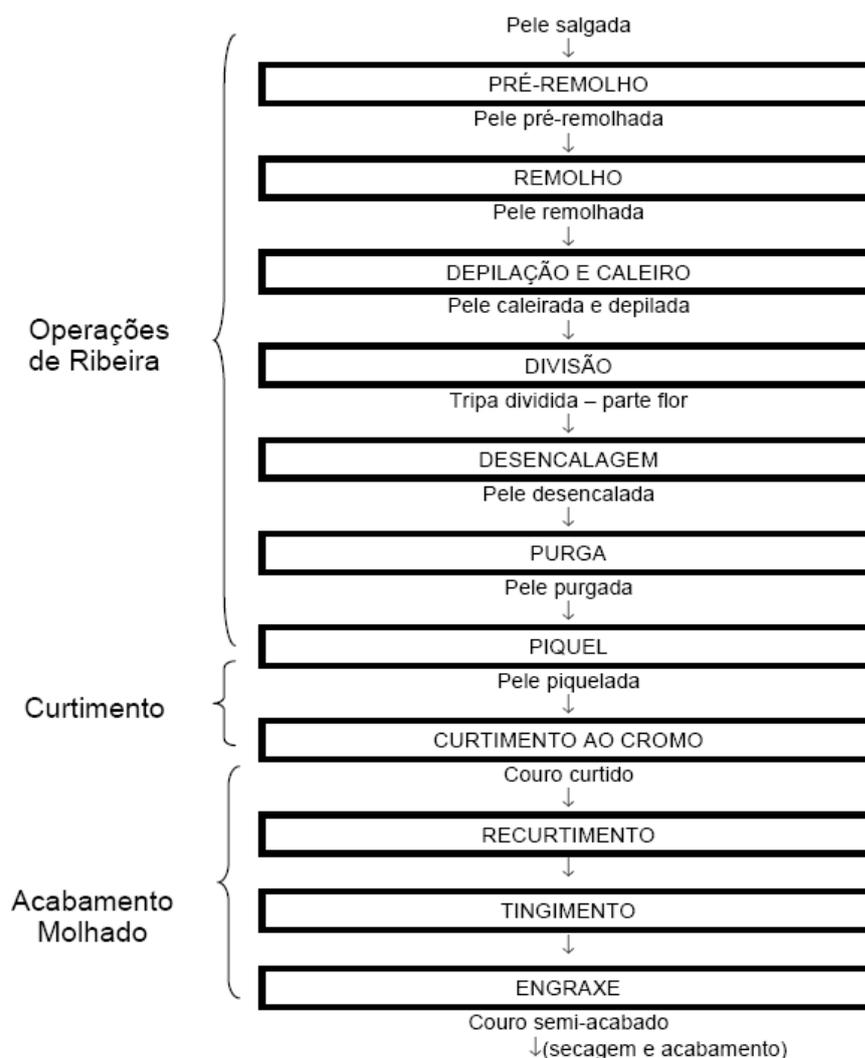


Figura 2.3 – Fluxograma do processo de produção do couro. Fonte: Priebe (2007)

2.3.1. ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO COURO

2.3.1.1. Ribeira

O processo denominado de “Ribeira” compreende as primeiras operações de limpeza e preparação da pele, que posteriormente será encaminhada para a etapa de “curtimento”. As principais etapas da ribeira são: salga, remolho, depilação/caleiro, descarne/divisão, desencalagem, purga e finalmente píquel.

a) Salga

A salga é feita ainda no abatedouro, logo após a esfola, com o objetivo de diminuir a atividade bacteriana na pele através da adição de sal (agente bacteriostático), para que a pele não se deteriore no traslado do abatedouro até a empresa. O conteúdo crítico de umidade das peles salgadas é da ordem de 40 a 50%. A umidade adequada para o armazenamento depende da temperatura ambiente e do grau de saturação em sal da água contida nas peles. (GUTERRES, 2007)

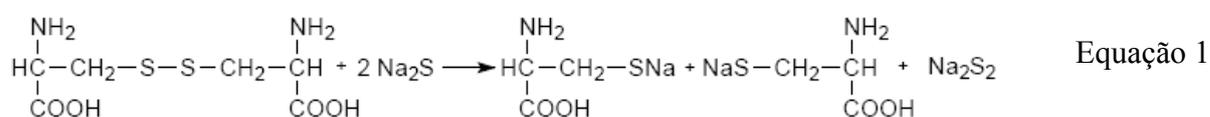
b) Remolho

Após a salga, a pele, já na indústria, passa para a etapa de “remolho”: um processo de reidratação da umidade retirada na salga pela adição de sal, e de limpeza de gorduras, sangue e demais sujidades.

c) Depilação e Caleiro

Depois do remolho, a pele segue para a etapa de “depilação e caleiro”, onde é efetuada a retirada dos pelos e aberturas dos poros e fibras de colágeno da pele pela ação de sais de cálcio. A depilação é realizada pela ação de sulfetos, mais comumente o sulfeto de sódio, que remove a camada mais superficial da pele (epiderme) em conjunto com a ação do cálcio, que promove a abertura das fibras e dos poros, facilitando a remoção dos pelos. A ação do cálcio sobre o colágeno provoca também um inchamento da estrutura fibrosa, causando o intumescimento da pele. Este inchamento permite um maior acesso à estrutura interna da pele, facilitando a limpeza e retirada de proteínas não interessantes ao couro. Também é realizada a modificação das moléculas de colagênio, modificando grupos reativos e algumas ligações entre as fibras. Esta fase de depilação/caleiro origina águas residuais de elevada carga orgânica, com altos índices de DBO e DQO, devido ao grande teor de gorduras, pelos e proteínas extraídos da pele, logo, há geração de elevada carga poluidora. Segundo Moreira (1994, *apud* Hammes, 2009), aproximadamente 70% da DBO₅ e 55% da DQO do efluente de curtumes de couro vacuns curtidos ao cromo são originados nos banhos de processo da fase de depilação e caleiro.

O sistema cal-sulfeto é o método mais utilizado para a obtenção dos objetivos propostos. O sulfeto de sódio é empregado para destruir os pelos e a epiderme, através da ruptura da ponte cistina-dissulfeto (queratólise) por divisão redutiva. A reação é ilustrada na equação 1.



d) Descarne e divisão

Com a pele intumescida no processo de caleiro, segue a mesma para a fase de descarne e divisão. O processo de descarne consiste na remoção de elementos subcutâneos da pele que não são interessantes ao produto final, como o tecido adiposo, tecido muscular, nervos e vasos sanguíneos. Este processo é realizado através de um rolo com uma lâmina em espiral que vai “raspando” a pele e removendo tais elementos. A divisão, por sua vez, é realizada por uma lâmina horizontal que divide a pele em sua espessura em duas ou mais camadas, e tem por objetivo o ajuste da espessura do couro. A camada mais externa da pele, onde se encontravam os pelos, é denominada “flor”, sendo a camada de maior valor agregado no produto final. A divisão, além de ser realizada após o caleiro, pode também ser realizada após a etapa de píquel ou a etapa de curtimento (GUTERRES, 2007).

e) Desencalagem

A fase de desencalagem objetiva trazer a pele de volta ao seu estado natural, revertendo o intumescimento (provocado pelo excesso de água), promovido no caleiro pela adição dos sais de cal. Este processo visa à remoção das substâncias alcalinas depositadas ou combinadas quimicamente à pele, através da aplicação de agentes chamados desencalantes, que reagem com a cal produzindo sais solúveis em água.

f) Purga

A purga é a fase subsequente à desencalagem, objetivando a complementação do afrouxamento e a limpeza da estrutura fibrosa (colagênio), utilizando-se enzimas pancreáticas ou bacterianas específicas (mais comumente proteases) que atuam sobre proteínas globulares, glândulas, gorduras naturais e componentes queratínicos degradados no caleiro. Para garantir a máxima atividade das enzimas, o valor de pH deve ser estar entre 8,0 e 8,5. A temperatura de processo nesta fase deve ser mantida em 37°C. A concentração de enzimas é determinada pela atividade enzimática ou pelo seu poder proteolítico de acordo com a intensidade necessária.

g) Píquel

O píquel, última fase da etapa de ribeira, tem por finalidade acidificar a pele para preparar as fibras colágenas para a penetração do agente curtente (mais comumente o cromo). Esta fase é de suma importância para o sucesso da etapa seguinte: o curtimento. Os níveis de pH devem se manter em uma faixa baixa para que o curtimento não ocorra de maneira superficial. O píquel

também complementa a desencalagem, uma vez que neutraliza as substâncias alcalinas ainda presentes no banho residual.

2.3.1.2. Curtimento

Curtimento é a etapa que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais imputrescíveis e estáveis, através da reação do agente curtente com as fibras colágenas. O curtimento é o processo em que se aumenta a resistência da pele ao ataque químico de microrganismos e enzimas, bem como eleva sua estabilidade hidrotérmica e reduz a capacidade de inchamento (HOINACKI *et al.*, 1994). A partir desta etapa a pele finalmente passa a ser couro. Após esta etapa, o produto passa a apresentar, além da característica de não putrefação, mais resistência à tração (rasgo) e maior elasticidade.

Existem três tipos de curtimento: o curtimento mineral, em geral à base de sais de cromo, o curtimento vegetal, à base de tanantes contidos em extratos vegetais e o curtimento sintético, baseado no uso de resinas e compostos orgânicos (taninos sintéticos). Os taninos sintéticos são geralmente, mais caros, relativamente, aos outros curtentes, sendo assim mais aplicados como auxiliares de curtimento.

Realiza-se, antes do curtimento, a etapa de “pré-curtimento” ou condicionamento, ainda no banho de processo da fase de píquel. Utilizam-se agentes de pré-curtimento (normalmente taninos sintéticos) para facilitar a difusão dos agentes curtentes para dentro da estrutura da pele, através do alargamento dos espaços capilares e do ajuste do pH da pele.

2.3.1.3. Acabamento

O acabamento é a etapa posterior ao curtimento, realizada para conferir certas características ao produto final. Segundo Fuck (2008), o acabamento tem a finalidade de manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final, como cor, resistências físico-mecânicas, físico-químicas e microbiológicas, maciez e toque do artigo, entre outras. O acabamento é composto por uma série de etapas agrupadas nas fases de acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. O acabamento molhado confere qualidades ao artigo, como enchimento, maciez, firmeza de flor, cor, aspecto de poro e lixabilidade. Dentre as etapas do acabamento, aquelas que são realizadas em meio aquoso (em banhos) são as de acabamento molhado, sendo, portanto, a fase do acabamento relevante a este trabalho. As fases de secagem, pré-acabamento e acabamento, portanto, não serão abordadas.

As operações que compreendem a etapa de acabamento molhado são: neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe.

a) Desacidulação

De acordo com Gutterres (2007), o couro é submetido à operação de desacidulação antes de ser recurtido, a fim de possibilitar uma penetração regular dos recurtentes e corantes e evitar assim uma sobrecarga na flor (camada externa e mais nobre do couro), o que resultaria em problemas no produto, final, como poro fechado e tensionamento na flor. Esta etapa visa eliminar o excesso de H_2SO_4 do píquél ou originado na fixação do sal de cromo sobre o colágeno, transformando-o em um sal neutro ou substituindo por um ácido mais fraco e que tenha menos ação sobre as fibras.

A desacidulação, também conhecida como neutralização, visa ajustar o pH do couro e diminuir sua carga catiônica visando reduzir a afinidade entre a carga do substrato, couro, e os agentes com carga aniônica, tais como recurtentes, corantes e agentes de engraxe, de forma a propiciar um bom “atravessamento” (difusão) destes produtos na seção transversal da pele. Valores de pH de desacidulação mais altos garantirão uma penetração mais profunda nas etapas posteriores; enquanto um pH mais baixo provocará uma reação mais superficial. Desacidulações intensas são necessárias para a produção de couros macios, enquanto que para couros mais firmes, a neutralização é efetuada apenas até certa profundidade (BASF, 2004).

Os reagentes empregados devem penetrar em toda a espessura do couro de forma homogênea. Couros que não ficam homogêneos na desacidulação, tanto nas camadas quanto nas regiões do couro, jamais ficarão homogêneos nos aspectos do recurtimento, tingimento e engraxe. O pH do extrato aquoso deve estar, preferencialmente, entre 3,5 – 4,5. Em pH acima de 6,5 pode haver descurtimento (FUCK, 2008).

b) Recurtimento

Nesta etapa produz-se o couro como desejado no artigo no final, e se a pele apresenta defeitos é um bom momento para procurar corrigi-los (flor solta, couros armados, desparelhos, etc.). O recurtimento influi diretamente no engraxe, tingimento e acabamento e define as características físicas finais do couro (mais ou menos macio, resistente, elástico, etc.) (AQUIM,2009). As vantagens do recurtimento podem ser: equalização das diferenças de espessura, ganho em superfície de produto final após secagem, menor soltura de flor, lixabilidade da camada flor; facilidade de acabamento e maior preço agregado de venda (GUTTERRES, 2007).

Os agentes recorrentes mais utilizados são taninos vegetais, taninos sintéticos e sais de cromo. São utilizadas, também, resinas, aldeídos, silicatos e sais de outros minerais como alumínio, zircônio e ferro. O produto que atua primeiro sobre o couro determina as propriedades da sua superfície. Os produtos adicionados posteriormente, e que têm mesmo caráter iônico que o couro, penetram e alcançam zonas mais profundas da pele (FUCK, 2008).

A utilização de sais de cromo no recurtimento de couros curtidos ao cromo, denominado recromagem, traz benefícios aos couros, contribuindo na melhora e influenciando diretamente no processo de acabamento molhado.

c) Tingimento

O tingimento compreende o conjunto de operações com objetivo de conferir ao couro final a coloração desejada. Assim como nas etapas anteriores, deve-se propiciar um padrão ótimo de condições de difusão (para conferir um atravessamento satisfatório) e de fixação.

A fixação dos corantes dá-se por reações químicas entre a molécula de colagênio e a molécula do corante. Os tipos de corantes mais utilizados são os aniônicos, o que significa uma grande competição entre as moléculas de corante e outros insumos utilizados sobre o couro (que também são aniônicos) pelos sítios catiônicos. Assim, deve-se promover no final do tingimento a acidificação do banho de tingimento, a fim de ionizar os grupos “amino” do colágeno que reagirão com o corante (FUCK, 2008).

d) Engraxe

O engraxe confere ao couro, uma vez desidratado durante o curtimento, as propriedades de flexibilidade, maciez, maleabilidade e elasticidade similares a que a pele possui em seu estado natural. As preparações comerciais de engraxe são, na maioria das vezes, emulsões aquosas, denominadas *Lickers* de engraxe, compostas por uma porção de constituintes emulsionados e outra porção de constituintes emulsionantes. (GUTERRES, 2007). Segundo Fuck (2008), o atravessamento do *Licker* de engraxe depende, basicamente, do pH e da temperatura. Para couros curtidos ao cromo a temperatura de processo deve ser inferior a 60° C.

Segundo Priebe (2007), após o atravessamento na pele, os materiais engraxantes ficam depositados entre as fibrilas do couro, com a parte apolar normalmente orientada para a parte apolar da proteína e com a parte polar do material também para a parte polar da proteína. A fixação do engraxe é realizada pela quebra da emulsão, pelo emprego de produtos com propriedades ácidas, promovendo uma série de interações, como reação entre os sítios ativos (do óleo e do colagênio); coordenação destes grupos frente a complexos de cromo e a deposição sobre as fibras da matéria graxa.

2.4. PELE

A maior quantidade de peles utilizadas na indústria do couro é oriunda de animais bovinos, cabras, ovelhas, porcos e búfalos. Peles de outros animais, como coelho, avestruz, cavalo, outros animais selvagens e outras classes como répteis, peixes e anfíbios também são utilizadas, mas em menor porcentagem e importância comercial. As propriedades desta matéria prima são de grande impacto ao produto final para a indústria coureira, uma vez que 50% da massa final é constituída de proteína oriunda da pele (HEIDEMANN, 1993)

Segundo Gutterres (2007), a maior parte da pele fresca, cerca de 60 a 70%, é constituída por água. Estão presentes na pele vários tipos de proteínas, sendo a mais importante o colagênio, além de pequenas quantidades de queratina, elastina, albumina e globulina. Aproximadamente 33% da proteína total dos corpos dos mamíferos é colágena.

2.4.1. Colagênio

O colagênio é uma proteína fibrosa com, aproximadamente, 20 aminoácidos na sua molécula, sendo estes em maior parte hidroxiprolina e glicina. As proteínas, por sua vez, são formadas por moléculas de aminoácidos ligadas entre si. Os aminoácidos contêm um grupo carboxílico (-COOH), um grupo amino (-NH₂) e um radical (-R).

A proteína colagênica tem como principal característica sua conformação em tríplice hélice (formada a partir de três cadeias polipeptídicas) e seu conteúdo de aminoácidos, em que a quantidade de resíduos de hidroxiprolina presente é muito superior à quantidade encontrada nas outras proteínas existentes.

As principais propriedades agregadas ao colagênio são a grande resistência ao rasgo e alta capacidade de absorção de água (HOINACKI, 1994). A tríplice hélice do colagênio é composta de três unidades da cadeia polipeptídica apresentada na figura 2.4.1.

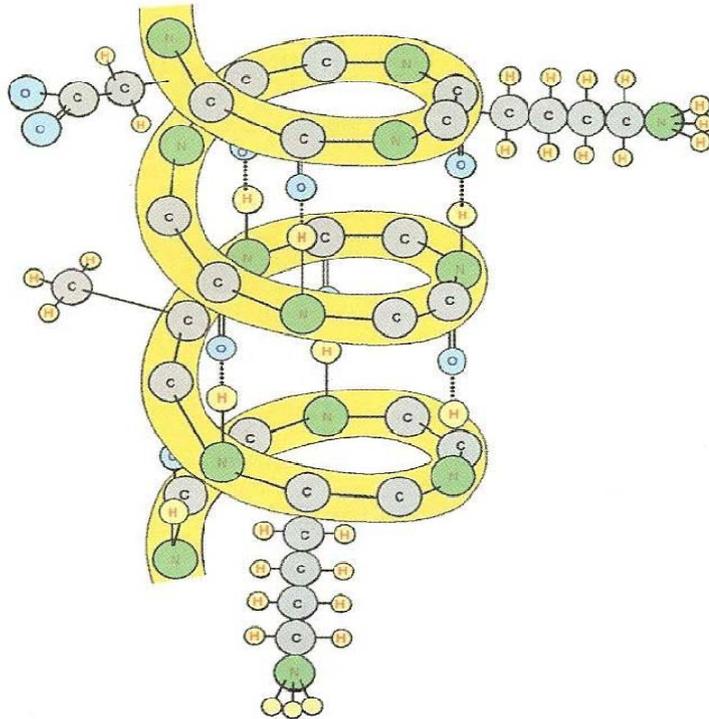


Figura 2.4.1 - Cadeia polipeptídica - Fonte: Mogiana (2007).

Segundo Guterres (2008), a composição de aminoácidos do colagênio determina sua estrutura básica. A cadeia polipeptídica é formada por 1052 restos de aminoácidos, de fórmula básica $H_2N-CHR-COOH$ em forma de unidades repetidas de tripeptídios $(Gli-X-Y)_n$, onde a Glicina (Gli) está sempre na mesma posição, X é na maioria das vezes prolina e Y, às vezes, é hidroxiprolina.

2.4.2. Origem do Nitrogênio nos Banhos de Processamento.

Grande parte do teor de nitrogênio presente em efluentes da indústria do couro é oriundo da quebra da molécula de proteína colágena. O colágeno contém alguns aminoácidos com grupos amida que em soluções alcalinas pode sofrer hidrólise, como liberação de amônia como consequência (HOINACKI, 1989). As proteínas são degradadas a moléculas mais simples, peptídeos ou aminoácidos, através da ação de enzimas extracelulares produzidas por bactérias proteolíticas. Logo após, ocorre o processo de deaminação que, dependendo das condições ambientais, será oxidativa ou oxidativa-redutiva, por intermédio de bactérias aeróbias ou anaeróbias. Ambas os casos produzem íon amônio (NH_4^+) e ácidos orgânicos (BITTON,1994).

Os efluentes da etapa de ribeira têm maior potencial de biodegradabilidade devido ao grande teor de matéria orgânica extraída da pele verde. Já os efluentes gerados na etapa de acabamento / acabamento molhado possuem menor biodegradabilidade em função da adição de

inúmeros produtos químicos (como recorrentes sintéticos, corantes, óleos, sais de cromo e outros contaminantes) utilizados nesta etapa. Além disso, a pele nesta etapa já se encontra curtida, estando consideravelmente inerte e, portanto, com menor liberação de matéria orgânica ao banho processual. Esta dificuldade de degradação biológica dos efluentes de acabamento resulta na grande dificuldade em se utilizar técnicas biológicas satisfatórias para o tratamento dos efluentes desta etapa.

2.5. TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

O processo tradicional para remoção de nitrogênio em efluentes de curtumes por via biológica está fundamentado em nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica (KHIN & ANNACHHATRE, 2004). Esses processos, apesar de serem complementares entre si, se dão de maneiras biológicas distintas e independentes. A primeira, chamada de nitrificação, é realizada em condições aeróbias, em que a amônia é oxidada a nitrato. A segunda, realizada em condições de ausência ou em baixas concentrações de oxigênio, em que o nitrato passa a N_2 gasoso e se desprende para a atmosfera, é chamada de desnitrificação (SCHMIDELL & SPILLER, 2005). Este processo, conhecido como desnitrificação heterotrófica, tem a matéria orgânica carbonácea biodegradável como doadora de elétrons. A figura 2.5 ilustra o mecanismo convencional de nitrificação e desnitrificação.

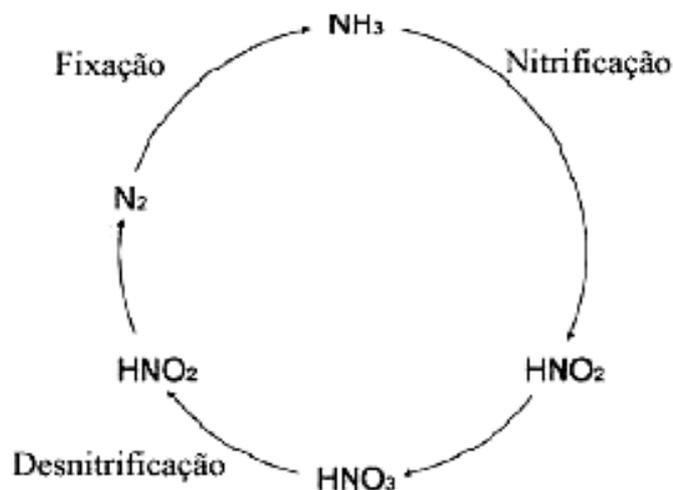


Figura 2.5 - Processo convencional de nitrificação e desnitrificação.

2.5.1. Nitrificação

As reações de nitrificação ocorrem por vias biológicas em diversos ambientes, inclusive naturais, como no solo, quando as bactérias nitrificantes convertem o amônio em nitrato.

As bactérias responsáveis por estas reações de oxidação da amônia são denominadas bactérias aeróbias quimiolitotróficas, isto é, tiram a energia para as suas funções vitais da oxidação de um composto inorgânico, neste caso o amônio ou nitrito, e utilizam como fonte de carbono apenas o carbono inorgânico (MADIGAN *et al.*, 1997).

Segundo Philips (2008), o processo de nitrificação do nitrogênio amoniacal em nitrato é realizado em duas etapas. Na primeira etapa, bactérias oxidadoras de amônio (BOA), mais comumente as do gênero *Nitrosomonas*, são responsáveis pela oxidação do amônio em nitrito tendo a hidroxilamina como intermediário. Esta reação é conhecida como “nitritação”. A equação 2 apresenta a referida reação:



Numa segunda etapa, as bactérias oxidadoras de nitrito, sendo normalmente do gênero *Nitrobacter*, hidrolisam o nitrito converendo-o em nitrato, segundo a reação chamada “nitratação”, expressa pela equação 3:



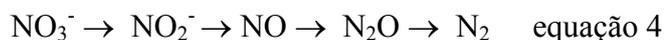
Como se pode observar, as bactérias *Nitrosomonas* obtêm mais energia por mol de nitrogênio oxidado comparado com as *Nitrobacter*: 287 KJ/mol de amônia para 76 KJ/mol de nitrito, respectivamente. Considerando a produção de novas células proporcional à energia liberada, pode-se concluir que haverá uma maior quantidade de *Nitrossomonas* formadas do que de *Nitrobacter*, por mol oxidado de nitrogênio (FERREIRA, 2000). O baixo crescimento celular característico de bactérias autotróficas na nitrificação se dá pelo fato de a incorporação do carbono inorgânico demandar uma quantidade grande de energia, enquanto o processo de oxidação do amônio e do nitrito gera uma quantidade pequena de energia, o que resulta num saldo energético bastante pequeno destas bactérias. Isto se reflete no baixo coeficiente de conversão de substrato em células. Quando comparado com processos heterotróficos aeróbios este valor chega a ser 10 vezes menor (ECKENFELDER e MUSTERMAN, 1995).

2.5.2. Desnitrificação

O processo de desnitrificação é caracterizado pela conversão das formas oxidadas de nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso, promovendo o desprendimento e a consequente remoção do nitrogênio do meio líquido através da oxidação da matéria orgânica. A desnitrificação ocorre em condições anóxicas, com ausência ou baixas concentrações de oxigênio dissolvido na forma

molecular, com a matéria orgânica (fonte de carbono) desempenhando o papel de doadora de elétrons, enquanto nitrato e nitrito agem como aceptores de elétrons na cadeia respiratória biológica. (ISOLDI & KOETZ, 2004).

Na desnitrificação via nitrato, o nitrogênio passa por vários níveis de oxidação em que ocorrem as seguintes etapas, conforme equação 4:



Para que possa ocorrer a desnitrificação é requerido um baixo nível de oxigênio dissolvido (OD) no meio anóxico, de tal forma que as bactérias desnitrificantes (que são facultativas) utilizem o oxigênio do NO_3^- e do NO_2^- para a respiração. A presença de OD pode inibir completamente o processo de desnitrificação, uma vez que o uso de oxigênio livre como acceptor final de elétrons gera mais energia (aproximadamente 686 kcal por mol de glicose) do que o uso do nitrato (aproximadamente 570 kcal por mol de glicose), resultando na ação metabólica aeróbia dos microrganismos desnitrificantes (FERREIRA, 2000; KRAUSE, 2006 *apud* PHILLIPS, 2008).

2.5.3. Limitações do Processo Nitrificação desnitrificação convencionais

A utilização dos processos convencionais de nitrificação / desnitrificação torna-se limitada quando se deseja tratar efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio e baixa DBO (baixa relação DBO/nitrogênio), como por exemplo, efluentes de biodigestão de lodos, chorume e efluentes agro-industriais pré-tratados. Os principais fatores limitantes, neste caso específico, estão na dificuldade de transferência de altas quantidades de oxigênio necessárias à nitrificação, bem como na necessidade de grande quantidade de matéria orgânica biodegradável na etapa de desnitrificação (PHILLIPS, 2008).

Segundo Kieling (2004), no caso de utilização de um sistema de nitrificação e desnitrificação para tratamento de efluentes apresentando uma baixa razão C/N o conteúdo de carbono orgânico biodisponível pode ser insuficiente para uma completa desnitrificação, fazendo-se necessária a adição de uma fonte externa de carbono orgânico.

A aplicação de uma fonte externa de carbono orgânico ao sistema implica aumento de custos de operação. Por isso é interessante avaliar a possibilidade de se utilizar uma fonte interna de carbono orgânico. Uma alternativa para esta questão é o uso de um sistema de pré-desnitrificação / nitrificação, que possibilita maior a taxa de desnitrificação devido à maior

concentração de carbono orgânico na zona anóxica, trazido pelo esgoto afluyente (VON SPERLING, 1997).

Existem muitas outras tecnologias no tratamento biológico de efluentes em desenvolvimento, como reatores de batelada em sequência, (SBR); bioreatores de membranas; bioreatores com biomassa aderida; reatores SHARON (Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite), que propõe a eliminação do nitrogênio em um reator único via nitrito; sistema ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidation), que objetiva a oxidação anaeróbia do amônio diretamente a nitrogênio molecular (N_2); sistema OLAND (“Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification”), baseado em um processo autotrófico, realizado em uma única etapa, de nitrificação e desnitrificação em condições de oxigênio limitado; sistema CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite), baseado na combinação da nitrificação parcial e do processo ANAMMOX em um único reator com aeração; entre outros (LEITE, 1997).

2.5.4. Tratamento de Nitrogênio através de Sistema Pré-desnitrificação

O sistema de tratamento pré-desnitrificação / nitrificação baseia-se na utilização de um reator em zona anóxica seguido por um reator aerado (zona aeróbia). A nitrificação ocorre na zona aeróbia, conduzindo à formação de nitratos. Os nitratos são direcionados à zona anóxica, por meio de recirculação interna. Na zona anóxica, os nitratos são convertidos a nitrogênio gasoso, escapando para a atmosfera. O diferencial deste sistema é que ele utiliza o carbono contido no afluyente de esgoto para a desnitrificação, via recirculação interna. Assim, a eficiência da desnitrificação neste sistema está diretamente relacionada à quantidade de nitrato que retornada para a zona anóxica.

Segundo Von Sperling (1997), as vantagens do arranjo com pré-desnitrificação são:

- menor tempo de detenção na zona anóxica, comparado ao sistema de nitrificação / desnitrificação convencional;
- menor consumo de oxigênio, devido à estabilização da matéria orgânica utilizando como receptor de elétrons o nitrato na zona anóxica;
- possibilidade de utilização de um menor volume no reator aeróbio, em face da estabilização de uma parcela da DBO no reator anóxico, com o cuidado de que a redução do volume não ser a tal ponto que comprometa a nitrificação.

2.5.5. Proposição do trabalho:

Neste trabalho é realizado o *setup* de uma planta piloto de pré-desnitrificação / nitrificação em efluentes oriundos do processo de acabamento molhado de couros, avaliando a remoção do teor de nitrogênio e de matéria orgânica, avaliando a eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para desenvolver o estudo de montagem, *set up* e operação da planta piloto de pré-desnitrificação / nitrificação para tratamento de efluentes de acabamento molhado da produção de couros.

3.1. SISTEMA UTILIZADO

O sistema em estudo foi construído no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) e é composto basicamente pelos seguintes equipamentos:

- um reator biológico de desnitrificação anóxica (denominaremos de “pré-anóxico”) com capacidade para 10 litros;
- um reator biológico aerado (lodo ativado) com capacidade para 16,5 litros e
- um sedimentador com capacidade de 3 litros para promover a separação do lodo ativado e do efluente tratado (clarificado).

A Figura 3.1 apresenta o diagrama do sistema proposto:

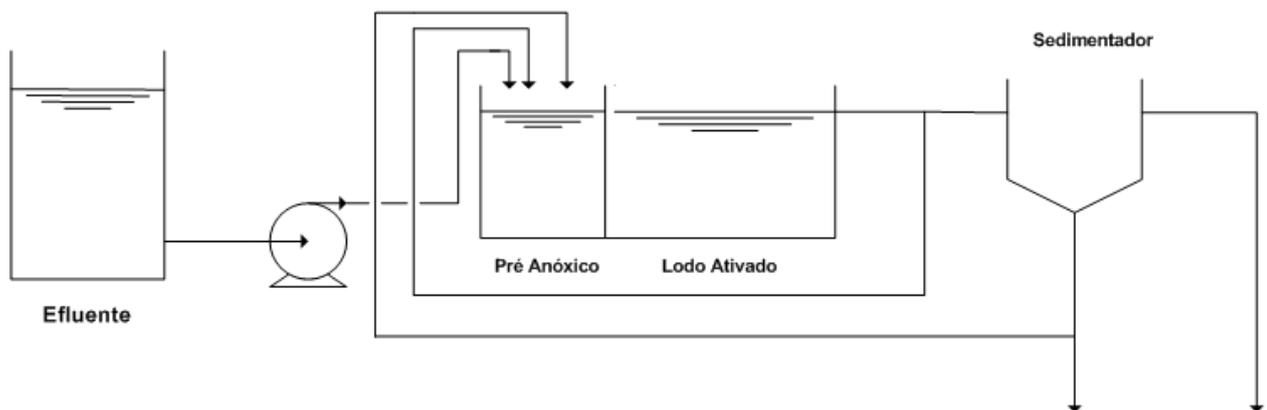


Figura 3.1: Esquema simplificado do processo de pré-desnitrificação / nitrificação

Os bioreatores pré-anóxico e de lodo ativado foram equipados com agitadores mecânicos verticais. Foram empregadas, ainda, bombas peristálticas para efetuar recirculação do lodo ativado (saída do reator aerado) e do lodo adensado (saída do sedimentador), conforme pode ser observado na Figura 3.2.

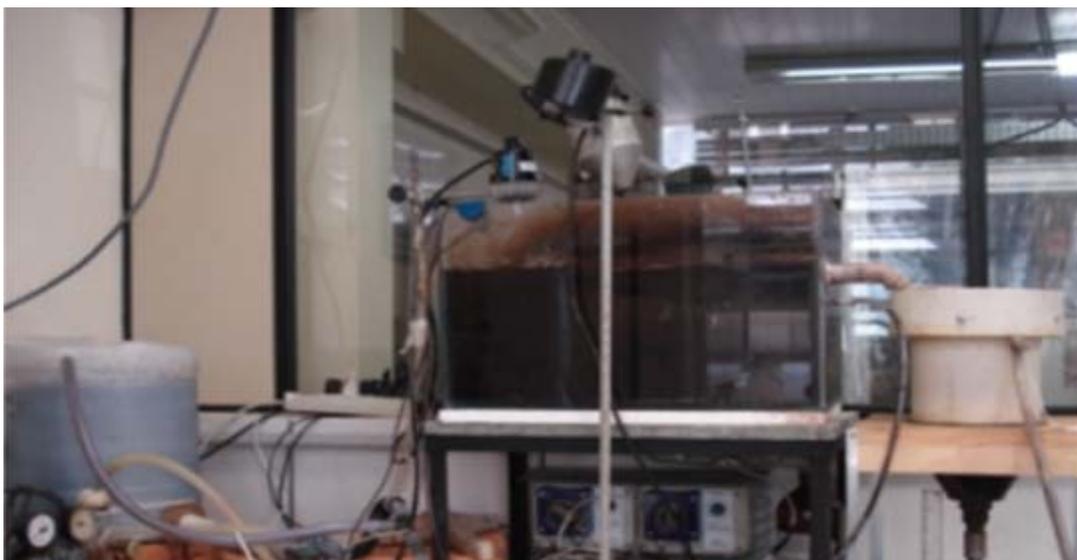


Figura 3.2 – Sistema de pré-desnitrificação / nitrificação em operação

As taxas de refluxo na saída do reator de lodo ativado e de lodo adensado no sedimentador foram operadas em 100% em relação à vazão de alimentação. Foi fixado uma vazão de 500 mg/L para alimentação, e conseqüentemente, 500 mg/L também para os reciclôs. Assim, tendo-se o volume de cada reator e a sua respectiva vazão, têm-se os seguintes tempos de residência: 20 horas para o reator pré-anóxico, 33 horas para o reator de lodo ativado e 6 horas para o sedimentador.

3.2. ALIMENTAÇÃO E STARTUP DO SISTEMA

Devido a fatores impeditivos, como dificuldade de armazenamento e de locomoção até os curtumes da região para abastecimento com o efluente de acabamento molhado, o sistema foi alimentado com um efluente sintético, com características das etapas de acabamento molhado, seguindo valores médios dos parâmetros da *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS)* de caracterização de efluentes oriundos dos processos de produção de couro, seguindo as boas práticas de fabricação, como é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Consumo de água e carga poluidora gerada por tonelada de pele bovina processada.

Etapa do processo	Água (m ³ t ⁻¹)	DQO (kg t ⁻¹)	DBO ₅ (kg t ⁻¹)	NTK (kg t ⁻¹)	Cr ³⁺ (kg t ⁻¹)
Ribeira	7-25	120-160	40-60	9-14	-----
Curtimento	1-3	10-20	3-7	0-1	2-5
Acabamento Molhado	4-8	15-40	5-15	1-2	1-2
Acabamento	0-1	0-10	0-4		
TOTAL	12-37	145-230	48-86	10-17	3-7

Fonte: IULTCS, 2008

Para a produção do efluente sintético, com base nos dados da Tabela 3.2, foi preparada uma formulação de acabamento molhado, sendo utilizados os seguintes insumos químicos de desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe de couros nas respectivas concentrações: axiliar de curtimento Implenal UR (BASF, 26 mg L⁻¹); tamponante: Tamol NA (BASF, 37 mg L⁻¹); corante: Luganil (BASF, 74 mg L⁻¹); recurtentes poliméricos Relugan GM (BASF, 56 mg L⁻¹), Relugan RV (BASF, 188 mg L⁻¹); engraxante Lipodermlicker LA-SLF GM (BASF, 520 mg L⁻¹); recurtente sintético Basyntan LB-BE (BASF, 148 mg L⁻¹), Basyntan MLB (BASF, 297 mg L⁻¹), Basyntan SW (BASF, 74 mg L⁻¹), Basyntan IS (BASF, 148 mg L⁻¹), Tamol LM (BASF, 37 mg L⁻¹); sal de cromo cromossal B (Lanxess, 18 mg L⁻¹); ácido Fórmico (111 mg L⁻¹). Por fim, para adequar valores de NTK e N-NH₄⁺, foram adicionados os seguintes produtos: Hidróxido de Amônia (190 mg L⁻¹), Colagênio Hidrolisado (323 mg L⁻¹), Sulfato de Amônia (370 mg L⁻¹).

O sistema foi incubado com lodo biológico proveniente de um curtume da região que opera nas operações de ribeira, curtimento e de acabamento molhado. A estação de tratamento de efluentes deste curtume operava dentro dos limites da legislação vigente (CONSEMA, 128/2006), sendo consideradas essas as características do efluente no tempo zero. A partir de então, o sistema foi alimentado com o efluente sintético.

3.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA

O sistema operou ininterruptamente por aproximadamente 33 dias, desconsiderando pequenas paradas para calibração das bombas e eventuais paradas para desentupimento das linhas de alimentação e/ou refluxo.

As correntes do sistema foram caracterizadas quanto à concentração de carbono total (CT) e orgânico (COT) (TOC-V CSH, Shimadzu); nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) segundo as metodologias descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2000), oxigênio dissolvido e pH.

As medições de pH e oxigênio dissolvido foram efetuadas diariamente, enquanto a coleta de amostras e execução de análises para COT, NTK e N-NH_4^+ , limitadas por questões de tempo e disponibilidade de agenda dos equipamentos do departamento, foram realizadas basicamente de 2 em 2 e de 3 em 3 dias, alternando-se conforme a disponibilidade. Também devido a isso, as análises para avaliação destes 3 parâmetros foram realizadas em duplicata.

Para os testes de nitrogênio total e amoniacal foram utilizados amostras da entrada do sistema (tanque de alimentação) e saída do sistema (clarificado do sedimentador), tomadas, conforme citados anteriormente, em duplicata. O teste para determinação do Nitrogênio total de Kjeldahl (NTK) é feito em duas etapas: na primeira (chamada de Digestão), a amostra é aquecida em meio ácido, com H_2SO_4 concentrado, K_2SO_4 , e CuSO_4 , de modo a converter o nitrogênio orgânico a nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) e fixá-lo na solução ácida junto com o nitrogênio amoniacal já inicialmente presente. A segunda etapa, conhecida como destilação, é utilizada para a determinação do nitrogênio total na amostra que se encontra agora todo na forma de N-NH_4^+ . A amostra digerida em meio ácido na etapa anterior é alcalinizada com solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. O nitrogênio é então destilado em uma solução de ácido bórico e o total de nitrogênio é determinado por titulometria. A determinação de nitrogênio amoniacal é feita da mesma forma, apenas não sendo necessária a etapa de digestão, passando-se assim diretamente para a etapa de destilação.

Para os cálculos do teor de nitrogênio são utilizadas as seguintes equações:

$$B = \frac{(V_b \times N_b)}{N_a} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

B = volume do branco, convertido para mililitros de ácido sulfúrico padrão;

Vb = volume de hidróxido de sódio padrão requerido na titulação, em mililitros;

Nb = normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão;

Na = normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

O valor de nitrogênio na amostra é calculado pela equação 6:

$$\text{Nitrogênio}(g / L) = \frac{[(A \pm B) \times N_a \times 0,014]}{V} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

A = volume de ácido sulfúrico padrão requerido na titulação do destilado, em mililitros;

B = volume do branco, convertido para mililitros de ácido sulfúrico padrão (calculado na equação anterior). Usa-se sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso tenha sido titulado com ácido sulfúrico usa-se sinal negativo;

N = normalidade do ácido sulfúrico padrão;

V = volume da amostra em litros.

As determinações de Carbono Total (CT) e Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas pelo equipamento TOC- VCSH da empresa japonesa Shimadzu. Trata-se de um analisador de alta sensibilidade, que usa técnica de combustão a 680°C e detector infravermelho não dispersivo (NDIR). Utiliza catalisador de alta sensibilidade usando esfera de lã de quartzo revestida de platina e possui faixa de detecção 4 ppb a 25.000 ppm. As tomadas de pH e oxigênio dissolvido foram realizadas por medições instrumentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos parâmetros operacionais obtidos, bem como às análises efetuadas para avaliar a eficiência do sistema na remoção de Carbono orgânico total (COT), Nitrogênio Total Kjeldahl (N-NTK) e Nitrogênio Amoniacal (N-NH₄⁺).

4.1. EFLUENTE SINTÉTICO

Foram realizadas análises no efluente sintético para verificar os parâmetros esperados nos cálculos de balanço de massa. A Tabela 4.1 apresenta os valores teóricos esperados do sistema comparados à média dos valores obtidos ao longo do experimento para a concentração de carbono total (CT), nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) e cromo (Cr³⁺).

Tabela 4.1 - Parâmetros do efluente sintético de acabamento molhado de couro.

Parâmetro	Teórico (mg/L)	Obtido (mg/L)
CT	600	616,0±26,8
NTK	200	197,6±10,4
N-NH ₄ ⁺	150	120,8±8,9
Cr ³⁺	3,5	3,5±0,2

Média ± Desvio Padrão, n=3

Verifica-se que o efluente apresentou boa representatividade frente aos valores teóricos.

4.2. PARÂMETROS OPERACIONAIS

Durante a operação do sistema foram realizadas leituras diárias de parâmetros como vazão, pH, e oxigênio dissolvido, cujos valores médios obtidos durante um períodos de operação de 33 dias são apresentados na Tabela 4.2. Tais parâmetros, com exceção da vazão, que foi calibrada antes e durante o experimento, não foram ajustados posteriormente ao início da planta, apenas medidos durante a operação. Tais medições foram tomadas diretamente nos tanques de alimentação, reatores e no sedimentador.

Tabela 4.2 - Parâmetros de operação da planta de nitrificação/desnitrificação.

Parâmetro	Valor obtido
Vazão (mL/h)	
Alimentação	499,82 ± 22,14
Reciclo Lodo Ativado	528,22 ± 31,04
Reciclo Lodo Adensado	503,94 ± 33,32
Oxigênio dissolvido (mg/L)	
Reator Pré-Anóxico	6,36 ± 0,69
Reator Lodo Ativado	0,57 ± 0,05
pH	
Alimentação	7,46 ± 0,59
Reator Pré-Anóxico	7,46 ± 0,20
Reator Lodo Ativado	7,80 ± 0,22
Clarificado	7,70 ± 0,23

Média ± Desvio Padrão, n=33

Como pode ser observado na Tabela 4.2:

- A aeração no reator de lodo ativado estava com eficiência satisfatória, com concentração de oxigênio dissolvido de $6,36 \pm 0,69 \text{ mg L}^{-1}$.
- As baixas concentrações de oxigênio dissolvido no reator anóxico ($0,57 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$) garantem que as bactérias facultativas, responsáveis pela desnitrificação, atuem em condições anóxicas, utilizando o nitrato como acceptor de elétrons na cadeia respiratória biológica.
- As vazões de reciclo operaram, conforme planejado, em vazões de aproximadamente 100% em relação à alimentação.

4.3. EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO

4.3.1. Carbono Total e Carbono Orgânico

As eficiências de remoção de carbono total e carbono orgânico do efluente final tratado em relação ao tempo de operação do sistema após a incubação são apresentados na Figura 4.3.

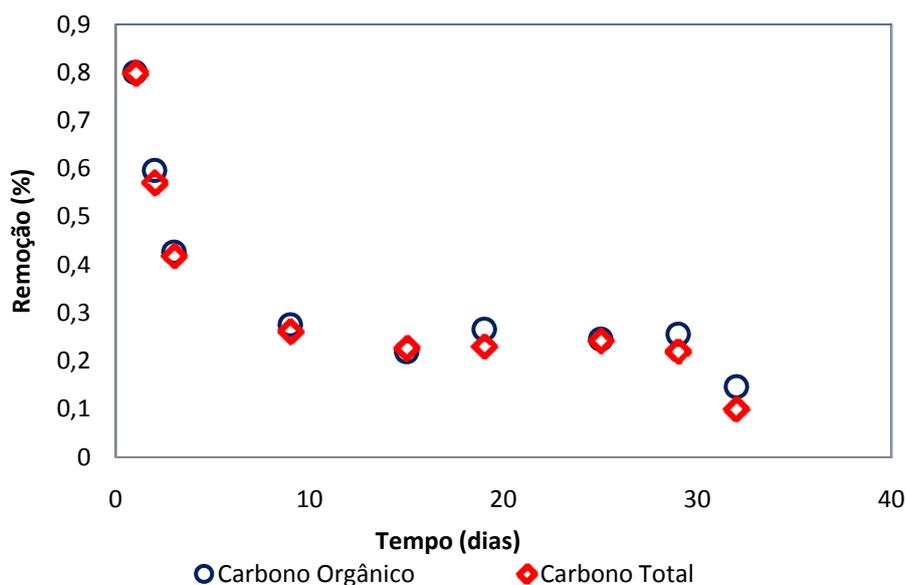


Figura 4.3 – Remoção de carbono total e carbono orgânico do efluente tratado nos reatores biológicos ao longo da operação

Os resultados obtidos para as eficiências de remoção de carbono total e carbono orgânico apontam uma curva decrescente, com uma breve estabilização entre 15 e 30 dias, e após caindo a um valor próximo a 10%. Esse comportamento demonstra que o efluente apresentou um grande poder inibitório no crescimento da biomassa. Uma possível causa, segundo Serra *et al.* (2001), é que efluentes contendo compostos fenólicos e nitrogênio amoniacal, que é o caso dos efluentes de acabamento molhado do couro, são normalmente tóxicos e/ou inibidores aos processos biológicos, quando presentes em altas concentrações.

4.3.2. Nitrogênio Total e Nitrogênio Amoniacal

Devido a dificuldades operacionais nas execuções das análises de nitrogênio do efluente, apenas dois pontos experimentais obtiveram representatividade e reprodutibilidade (dias 5° e 20° de operação) conforme a mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Concentrações NTK e N-NH₄⁺ na entrada e saída do sistema dos reatores biológicos de remoção de nitrogênio

Dia	Amostra	NTK (mg L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)
5°	Entrada	203,67	110,34
	Saída	132,2	71,40
20°	Entrada	188,78	123,96
	Saída	184,49	123,34

A Figura 4.4 apresenta a remoção de NTK e N-NH₄⁺ nos 5° e 20° dias de operação do sistema.

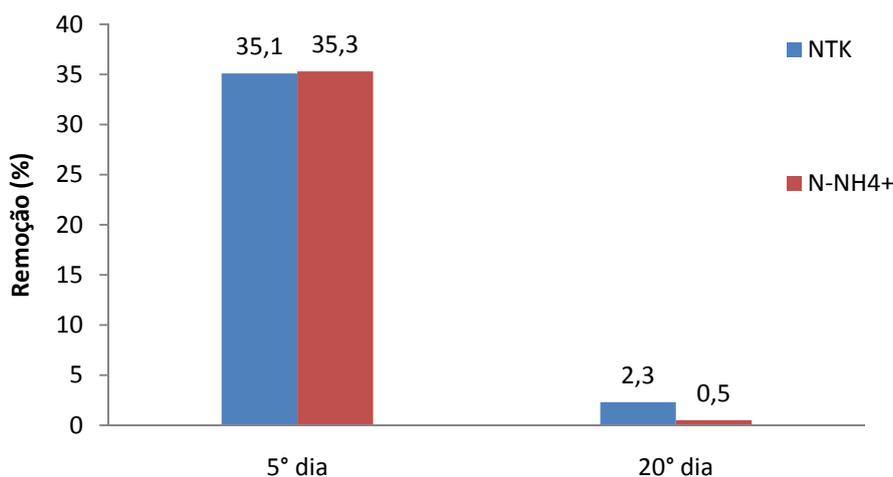


Figura 4.4 - Remoção de NTK e N-NH₄⁺ do efluente tratado nos reatores biológicos ao longo da operação

As remoções de nitrogênio total (NTK) e nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) apresentaram também baixa eficiência e comportamento decrescente com o tempo, conforme apresentado na Figura 4.4. As menores remoções de N-NH₄⁺ em relação à remoção de NTK no 20° dia também apontam que parte do N-orgânico convertido em amônia e nitrato não será convertido em N₂ no reator anóxico.

De acordo com Isoldi (1998, *apud* Pereira-Ramirez, 2003):

As variações do pH, temperatura e concentração do nitrogênio amoniacal na água residual influenciam na atividade e na velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes. A eficácia do processo da nitrificação é moderada pelo desaparecimento do nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$).

Dependendo da faixa de pH (ainda que esta esteja em valores próximos à neutralidade), da concentração de amônia total e da concentração de nitrito no meio, pode ocorrer inibição de *Nitrosomonas* e / ou *Nitrobacter* devido à presença de amônia livre ou ácido nitroso em excesso no reator biológico, conforme apresenta a Figura 4.5 (ANTHONISEN *et al*, 1976)

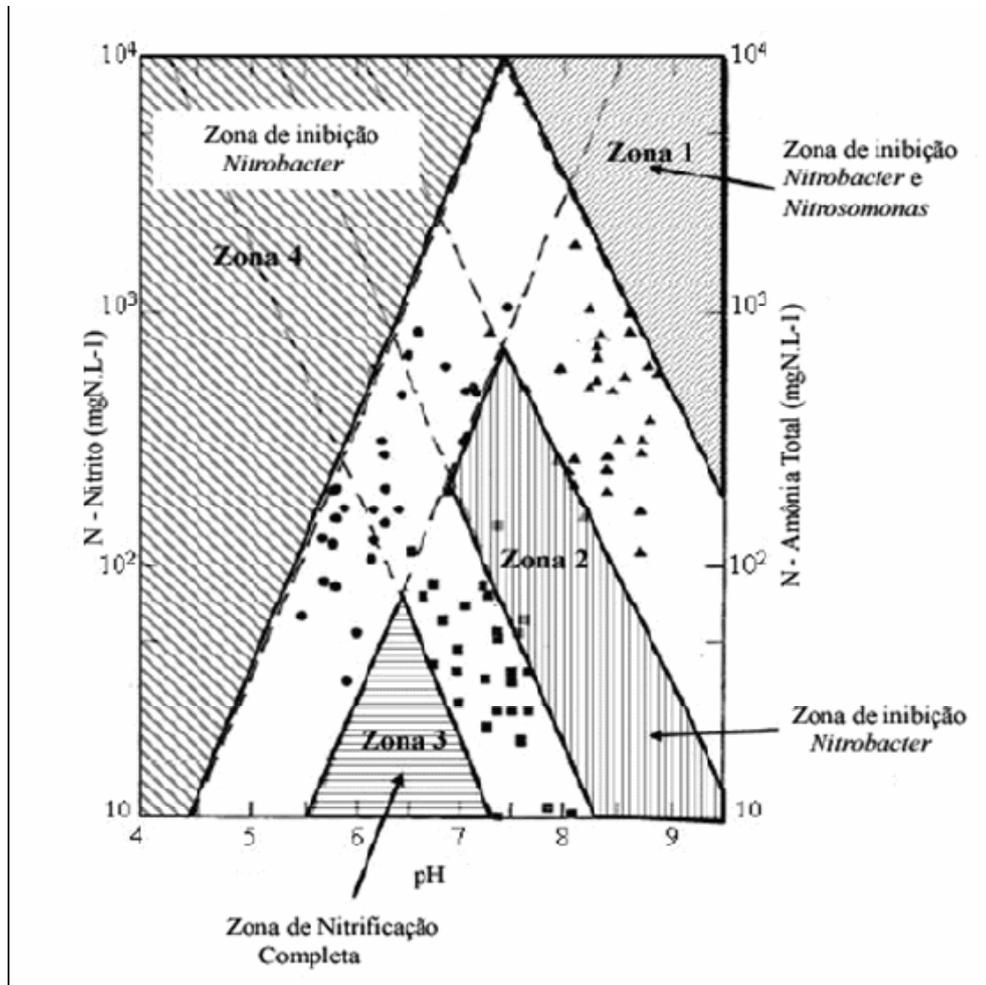


Figura 4.5 - Relação entre pH, concentração de amônia livre, nitrito e inibição das bactérias nitrificantes (Fonte: Anthonisen et al. 1976).

O efluente sintético utilizado continha concentrações de nitrogênio amoniacal na ordem de 10², o que, combinado com o pH de 7,80 ± 0,22 no lodo ativado e de acordo

com a figura 4.5, pode ocasionar inibição das bactérias nitrificantes Nitrobacter (Zona 2), responsáveis pela conversão de nitrito em nitrato, na etapa de nitrificação.

Além disso, outro parâmetro importante é o tempo de adaptação e idade do lodo. O lodo proveniente do curtume foi posto diretamente em contato com o efluente sintético, enquanto muitos autores em seus trabalhos efetuam a adaptação gradual de lodos originários de tratamentos de efluentes com menor grau de toxicidade a efluentes mais tóxicos. Serra et al. (2001) promoveram a adaptação do lodo de uma estação de tratamento de esgoto doméstico a efluentes sintéticos contendo fenóis e amônia substituindo, gradativamente, a alimentação do efluente doméstico pelo efluente sintético. De acordo com Costa (1999, *apud* Pereira-Ramirez, 2002), reatores biológicos aerados com idades do lodo de 20 a 30 dias apresentaram uma quantidade menor de bactérias nitrificantes do que quando a idade do lodo chegou aos 40 dias com isto obtendo maior constância na formação de nitratos.

5. CONCLUSÕES

As dificuldades encontradas na adaptação do sistema para tratamento de resíduos provenientes de processos de acabamento molhado evidenciam o problema das empresas da área em encontrar meios de reduzir eficazmente as concentrações de NTK em seus efluentes.

Os resíduos oriundos desses processos são ricos em recorrentes sintéticos (fenólicos e poliméricos), corantes, óleos, sais de cromo e outros contaminantes que, além de alterar o balanço de carbono, podem agir como agentes inibidores bacterianos e enzimáticos, originando assim um ambiente inóspito para adaptação do lodo biológico, o que reduz ou mesmo impossibilita a utilização do sistema para os fins propostos.

O pH é outro fator preponderante para o sucesso do método, devendo-se, baseado na figura 4.5, efetuar um rigoroso controle e ajuste do pH para que o sistema opere fora das faixas de inibição, conforme os teores de nitrogênio amoniacal no sistema, de forma a evitar seu acúmulo e a consequente inibição do crescimento da biomassa.

O tempo de adaptação e aclimação é também um parâmetro importante para a eficácia desta tecnologia, devendo-se substituir gradativamente o lodo original pelo lodo de maior toxicidade.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros podem ser feitos avaliando-se os seguintes fatores, já anteriormente referidos, como:

- Operação com diferentes tempos de adaptação de lodos convencionais a efluentes de maior toxicidade, como os de acabamento molhado, de modo a se determinar o tempo ótimo de adaptação de biomassa
- Operação com faixas de pH controladas em função das concentrações de nitrito e nitrogênio amoniacal, de forma a evitar a inibição do crescimento das bactérias nitrificantes.
- Operação com diferentes vazões de reciclo, principalmente na saída do reator de lodo ativado, com faixas de 100 a 400% em relação à alimentação.

6. REFERÊNCIAS

- ANTHONISEN, A. C., LOEHR, R.C., PRAKASAM, T.B.S. E SRINATH, E.G. *Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid*. Journal of the Water Pollution Control Federation, v.48, n.5. p.835-852, 1976.
- AQUIM, P.M. (2009). *Gestão Em Curtumes: Uso Integrado E Eficiente Da Água*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BASF S.A. *Vade-Mécum do curtidor*, n. 4, p. 109 - 128, 2004.
- BITTON, G. *Wastewater microbiology*. John Wiley & Sons, inc. Publication. (1994).
- BROCK, T. D. & MADIGAN, M.T. *Biology of Microorganisms*. New Jersey. Prentice Hall. 1994.
- CASTRO, Fábio. *Primeiro o carbono, agora o nitrogênio*. Disponível em <<http://www.portaleducacao.com.br/biologia/artigos/2193/primeiro-foi-ocarbono-e-o-aquecimento-agora-e-o-nitrogenio>>. Acesso em 3 abril de 2011.
- COSTA, C. R., Olivi, P. *Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater*. Electrochimica Acta 54, 2046–2052. 2009.
- CUNHA, A. M., BERTASSO, B. F., ARAÚJO, D. B., MELLO, C. H., BOEIRA, J. L. F. *Couro e calçados – Relatório de acompanhamento setorial*. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI e o Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia do Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, v. IV, p.4, 2009.
- DEPARTAMENTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA MOGIANA, *A físicoquímica da fixação*, Revista do couro, n. 189, p.96 – 100, 2007.
- ECKENFELDER, W. & MUSTERMAN, J. (1995). *Activated sludge treatment of industrial wastewater*. *Water Environment*. vol. 46, p. 145-147.
- FERREIRA, E. S. *Cinética Química e Fundamentos dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação Biológica*. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000.
- FIGUEIRÊDO, M. C. B. et al. *Avaliação da Vulnerabilidade Ambiental de Reservatórios à Eutrofização*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, p. 399-409, 2007.
- FUCK, W.F. (2009). *Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro*. Dissertação de mestrado. . Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

GUTTERRES, M. *A Ciência rumo à Tecnologia do Couro*. 1. ed. Porto Alegre: Editora Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais. ISBN 978-85-61980-00-9, p. 171-179, p.204 e p289-296, v. 1. 505, p. 2008.

GUTTERRES, M., *Material de aula: Tecnologia do Couro II A*, 2007.

HAMMES, A. S. *Estudo Sobre a Ação Enzimática na Produção do Couro Etapa de Remolho*. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. UFRGS, 2009.

HEIDEMANN, E. In: (Ed.). *Fundamentals of leather manufacture*. Darmstadt: Eduard Roether KG, *Skins and hides in the leather industry, structure and composition*, p.26-74, 1993.

HOINACKI, E., MOREIRA, M.V., KIEFER, C.G.; *Manual Básico de Processamento do Couro*, Porto Alegre: SENAI/RS, p.402, 1994.

HOINACKI, E. *Peles e Couros Origens, defeitos, industrialização*. Senai, RS, 2ª edição, p.320, 1989.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R. *Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada*. Revista eletrônica Mestr. Educ. Ambient. ISSN 1517-1256, V. 12. 2004.

ISOLDI, L. A. *Remoção de nitrogênio de águas residuárias da industrialização de arroz por tecnologias performantes*. Tese (Doutorado) 153p. - Centro de Biotecnologia (CENBIOT), Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 1998

IULTCS, *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies*. [online] Disponível na Internet via http://www.iultcs.org/pdf/IUE6_2008.pdf. Arquivo capturado em 26 de março de 2010.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A.P. (2004). *Novel microbial nitrogen removal processes*. *Biotechnology Advances*, n. 22, p. 519-532.

KIELING, D. D. *Estudo da Remoção Biológica de Nitrogênio a Partir de Lodo Nitrificante Cultivado em Meio Autotrófico Sob Condições Anóxicas*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. 2004

KRAUSE, L. G. T. *Influência das relações DQO/N e S0/X0 na atividade de microrganismos desnitrificantes*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006

LEITE, D. C. *Remoção Conjunta De Carbono E Nitrogênio De Dejetos De Suínos Pelo Processo De Nitrificação E Desnitrificação*, dissertação de mestrado – UFSC, 2007.

LEHNINGER, A., L. *Componentes moleculares das células*. SP: Edgard Blücher, v.1. 1976 (Bioquímica)

- MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. *Brock biology of microorganisms*. Prentice Hall, Inc., 8a Edição, N.Y., 1997.
- MESS, J. B. *Uso de Aguapé (Eichhornia crassipes) em sistema de tratamento de efluente de matadouro e frigorífico e avaliação de sua composição*. Cascavel, 2006.
- PRATES, K.V.M.C. *Verificação da Produção Biológica de Nitrogênio a Partir de Lodos Anaeróbios Granulados Cultivados em Meio Contendo Nitrogênio Amoniacal e Baixas Concentrações de Compostos Orgânicos*. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1997
- PEREIRA-RAMIREZ, O; QUADRO, M.S; ANTUNES, R.M; KOETZ, P.R. *Avaliação da remoção carbonacea e nitrificação em reator biológico aerado tratando águas residuárias de suinocultura*. Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion, 7, Mérida, Yucatán, 22-25. Oct. 2002.
- PEREIRA-RAMIREZ, O; QUADRO, M.S; ANTUNES, R.M; KOETZ, P.R. *Remoção da DQO e Nitrificação em Reator Biológico Aerado no Pós-Tratamento De Águas Residuárias De Suinocultura*. *Agrociência*, v. 9, n. 3, p.279-286, julho-setembro 2003.
- PHILIPS, A.M.L. *Utilização De Reator De Biodiscos Para Tratamento De Efluentes Com Altas Concentrações De Nitrogênio*, dissertação de mestrado – UFSC, 2008.
- PRIEBE, G.P.S. *Avaliação das Condições Operacionais da Produção de Oleína Obtida a Partir de Tecido Subcutâneo de Peles Bovinas*, dissertação de mestrado – UFRGS, 2007.
- SCHIMIDELL, W. SPILLER, V. R. *Processos de Eliminação de Nitrogênio*, V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos, Capítulo VI – Remoção de Nitrogênio, Florianópolis – SC, 2005.
- SERRA, I.S.D.; Costa, A.J.M.P; Sobrinho, P.A. *Adaptação de lodos ativado convencionais para o tratamento de efluentes líquidos com elevadas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal*. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e ambiental, 2001.
- VON SPERLING, M. *Lodos Ativado*, 1997. Disponível na internet em <http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-5.pdf>
Arquivo capturado em 01/05/2011
- XIAOQING RUAN, HAOTING WU. *Nitrogen Removal of Tannery Wastewater with Highconcentration Ammonia*. *Anais IULTCS Congress*, Pequim, n. 2-177, 2009.
- YE, R.W.; THOMAS, S.M.. *Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and application*. *Current Opinion in Microbiology*, 4 pp. 307-312, 2001.
- YILMAZ, G.; LEMAIRE, R.; KELLER, J.; YUAN, Z.. *Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge*. *Biotechnology and Bioengineering*: 100(3), 529 - 541, 2007.