



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES CINÉTICOS E AVALIAÇÃO
DA EFICIÊNCIA DE UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME**

MARCOS RAMALHO GOMES

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

Campo Grande, outubro de 2006.

AGRADECIMENTOS

Na conclusão deste trabalho, uma série de sentimentos aflora. Se por um lado é gratificante concluir uma etapa dos rumos de nossas vidas, por outro permanece a sensação de despedida por sentir que nos distanciaremos de pessoas que ocuparam relevante lugar no nosso cotidiano. Trata-se, portanto, de uma grande tarefa tecer os agradecimentos sem que se omita algum nome, posto que todos têm sua importância reconhecida, e fica a esperança de que novas oportunidades nos colocarão lado a lado.

Minha sincera gratidão e o meu profundo reconhecimento:

Ao Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide, orientador e amigo que, pacientemente, confiou nas perspectivas deste projeto.

Ao Prof. Dr. Kennedy Francis Roche, pelo apoio.

À Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Ribeiro, pela inestimável colaboração.

Aos funcionários e amigos, da Induspan, que com muita cordialidade e boa vontade participaram deste trabalho viabilizando várias etapas de sua execução: Dirceu, Fabiano, Edson, Gislaine, Giomar, Torales, Adeir e Ademir.

Aos meus colegas da SANESUL, pelo interesse no transcorrer das atividades.

À minha mãe, Ivone, por nos ter aberto as portas à educação através do exemplo e dedicação.

Aos meus irmãos Haroldo, Juliana e Luciana e suas famílias, pelo incentivo.

Aos meus filhos Daniela e Rodrigo, pelo interesse na prática dos experimentos.

À minha esposa, Eliane, que conseguiu administrar os momentos mais difíceis da jornada.

E, finalmente, a Deus, fonte inesgotável de inspiração, pela oportunidade de aprendizado.

RESUMO

Este estudo teve por objetivo avaliar o emprego do processo de lodos ativados no tratamento de efluentes de um curtume que realiza a atividade da ribeira, com curtimento ao cromo, até a produção do *Wet Blue*, localizado em Campo Grande – MS. O curtume avaliado possui capacidade de processamento variando de 2.000 a 3.000 couros por dia. A matéria-prima processada varia entre couro verde e couro salgado. Dado à grande variedade de insumos utilizados no beneficiamento do couro, o efluente deste tipo de curtume (ribeira) apresenta grandes concentrações de produtos químicos potencialmente poluidores, elevada carga orgânica e vazões relativamente altas, uma vez que a água entra no processo de beneficiamento do couro na diluição dos produtos químicos. A manutenção da qualidade ambiental é uma preocupação permanente, ainda que a indústria se localize fora do perímetro urbano, a proximidade às áreas residenciais faz com que até mesmo as emissões atmosféricas sejam indicadoras das condições operacionais da indústria. O corpo receptor, embora receba contribuição de esgoto doméstico a montante, tem merecido especial atenção por parte do órgão ambiental, fazendo com que haja uma ação constante de monitoramento, por parte da indústria, tanto do desempenho de sua estação de tratamento, quanto das alterações introduzidas pelo lançamento do efluente final tratado. O tratamento biológico por lodos ativados dos efluentes industriais, que procedem do tratamento físico-químico, apresentou eficiências médias de $91\% \pm 3,0\%$ na remoção de DQO e de $91\% \pm 2,3\%$ na remoção de DBO_5 . Os coeficientes cinéticos para o sistema de lodos ativados aplicado a este tipo de efluente apresentam os seguintes valores: máxima taxa de utilização do substrato (k) $6,53 \text{ d}^{-1}$; coeficiente de decaimento endógeno (k_d) $0,0651 \text{ d}^{-1}$; coeficiente de produção (Y) 0,414; taxa máxima de crescimento específico (μ_m) $2,7126 \text{ d}^{-1}$; constante de velocidade média (K_s) 3087 mg L^{-1} . O volume médio de efluente gerado por unidade de couro processado é de $131,6 \text{ L/un.}$ O emprego destes valores permite a elaboração de projetos racionais das estações de tratamento de lodos ativados, aplicados a efluentes de curtume.

Palavras-chave: Curtume; Efluente; Coeficientes Cinéticos; Eficiência; Cromo; Lodos Ativados.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the use of activated sludge systems in the treatment of effluents of the tannery industry, which uses chromium to produce wet blue leather, in Campo Grande – MS. The tannery industry has a production capacity of 2.000 to 3.000 hides per day, processing both fresh and salty leather. A large diversity of products is used to process the hides, resulting in effluents with high concentrations of pollutants, organic load and flow, considering that water has the function of dissolving the chemical products applied in the leather processing. The effect the operations have on the environment is a permanent concern, even though the industry is located outside of the urban area. The presence of residences in the proximity even make discharge into the atmosphere an important operational process control parameter. Although the river is receiving domestic wastewater upstream, discharges by the tannery are watched closely by the states environmental inspection. This forced the industry to adopt a program of continuous monitoring, both of the performance of the treatment plant as of the impact the discharges of the treated effluent have on the water quality in the river. Biological treatment by activated sludge, after chemical and physical pretreatment, presented an average efficiency of $91 \pm 3,0\%$ for COD and $91 \pm 2,3\%$ for BOD₅ removal, respectively. The kinetic coefficients observed for the sludge in the activated sludge system applied were as follows: maximum rate of substrate utilization (k) $6,53 \text{ d}^{-1}$; endogenous decay coefficient (k_d) $0,0651 \text{ d}^{-1}$; maximum yield coefficient (Y) $0,414$; maximum specific growth rate (μ_m) $2,7126 \text{ d}^{-1}$; half-velocity constant (K_s) 3087 mg L^{-1} . The average amount of water consumed is $131,6 \text{ L}$ per leather unit processed. The use of these values enables a more rational design of future facilities for the treatment of tannery effluents.

Keywords: Tannery; Effluent; Kinetics Coefficients; Efficiency; Chromium; Activated Sludge.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
RESUMO.....	IV
ABSTRACT	V
SUMÁRIO.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. CONCEITOS PRELIMINARES	9
3.2. PROCESSO MICROBIOLÓGICO	11
3.3. CINÉTICA DO CRESCIMENTO BIOLÓGICO	12
3.3.1. Crescimento Celular	12
3.3.1.1. Crescimento em Substrato Limitado	14
3.3.2. Utilização do Substrato.....	19
3.4. PROJETO E CONTROLE	20
3.5. DESEMPENHO E ESTABILIDADE DO PROCESSO	21
3.5. INSTALAÇÕES DE SEDIMENTAÇÃO PARA O PROCESSO.....	25
3.6. INTUMESCIMENTO DO LODO.....	26
3.7. OXIGÊNIO REQUERIDO.....	26
3.8. REMOÇÃO DE NUTRIENTES	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	30
4.2. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO.....	31
4.2.1. Determinação das Características Físicas do Sistema	31
4.2.2. Determinação das Características Químicas.....	32
4.3. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES CINÉTICOS	33

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	54
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
APÊNDICE	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática da respiração endógena e oxidação	11
Figura 3.2. Esquema de um reator de mistura completa com recirculação e descarga (a) a partir do reator e (b) da linha de recirculação.....	12
Figura 3.3. Curva típica de crescimento bacteriano.	13
Figura 3.4. Variação da taxa de crescimento específico em função da concentração do nutriente limitante.....	14
Figura 3.5. Variação da concentração do substrato e da eficiência de sua remoção em função do tempo de residência celular, para esgoto doméstico, nom sistema de mistura completa, com recirculação de lodo.....	23
Figura 3.6. Reator de fluxo em pistão com recirculação celular.	24
Figura 4.1. Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes do curtume.	30
Figura 4.2. Planta do sistema de tratamento de efluentes do curtume.....	31
Figura 4.4. Esquema de funcionamento dos reatores em escala de bancada.....	33
Figura 4.5. Difusor de membrana de borracha AIRFLEXTM DISC.	33
Figura 4.6. Montagem dos reatores piloto.....	34
Figura 4.5. Detalhe do rotâmetro de ar comprimido.	34
Figura 4.6. Bomba dosadora utilizada para alimentação dos reatores.....	35
Figura 4.7. Acondicionamento do efluente para alimentação dos reatores.	35
Figura 4.8. Gráfico de $X\theta/(S_0-S)$ versus $1/S$	37
Figura 4.9. Representação gráfica de $1/\theta_c$ versus $-r_{su}/X$	37
Figura 5.3. Gráfico Efluente Gerado versus Quantidade de Couro Processado.....	40
Figura 5.8. Gráfico da correlação DBO_5 removida e DQO removida.	44
Figura 5.10. Gráfico de DQO removida vs. N. Amoniacal efluente.	45
Figura 5.11. Gráfico de DQO removida vs. Cromo Trivalente afluente.	45
Figura 5.24. Regressão Linear dos pontos $X. \theta_c/(S_0-S)$ vs $1/S$	47
Figura 5.26. Gráfico de $1/\theta_c$ vs $(S_0-S)/X\theta$	48

Figura 5.29. Gráfico de θ_c vs S	51
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Indústrias de couro instaladas no Mato Grosso do Sul _____	3
Tabela 3.2. Composição média do efluente industrial bruto homogeneizado. _____	7
Tabela 3.3. Composição média do efluente industrial bruto. _____	7
Tabela 4.3. Parâmetros analisados e técnicas analíticas utilizadas. _____	32
Tabela 5.1. Consumo diário de água e quantidade de couros processados. _____	39
Tabela 5.2. Valores médios mensais dos parâmetros com avaliação diária. _____	40
Tabela 5.4. Características do efluente bruto do curtume. _____	42
Tabela 5.5. Análise comparativa entre os dados da literatura e os resultados experimentais. _____	42
Tabela 5.6. Características físico-químicas e microbiológicas do efluente industrial tratado. _____	43
Tabela 5.7. Remoção de DBO ₅ e DQO nos meses de janeiro / 2006 a maio / 2006. _____	44
Tabela 5.9. Remoção de DQO e concentrações de N. Amoniacal Remanescente e Cromo Trivalente afluente durante os meses de dezembro / 2005 a maio / 2006. _____	45
Tabela 5.12. Eficiência do sistema de lodos ativados na remoção de alguns parâmetros. _____	46
Tabela 5.20. Concentrações de Substrato (S) e Sólidos Suspensos Voláteis (X) em função do Tempo de Detenção Hidráulica. _____	46
Tabela 5.22. Cálculo das variáveis X , $\theta_c / (S_0 - S)$ e $1/S$, a partir das análises realizadas. _____	47
Tabela 5.25. Cálculo das variáveis $1/\theta_c$ e $(S_0 - S)/X\theta$, a partir das análises realizadas. _____	48
Tabela 5.27. Coeficientes cinéticos para sistemas de lodos ativados. _____	49

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	– Associação Brasileira de Normas Técnicas
AnA	– Sistema seqüencial Anaeróbio/Aeróbio
α	– taxa de recirculação, %
DBO₅	- demanda bioquímica de oxigênio praticada em 5 dias a 20°C, mg L ⁻¹
DBO_{última}	- demanda bioquímica de oxigênio última praticada a 20°C, mg L ⁻¹
DQO	- demanda química de oxigênio, mg L ⁻¹
E	– eficiência do processo, %
N. Amoniacal	– Nitrogênio presente na forma amoniacal
NTK	- Nitrogênio Total Kejl Dahl, , mg L ⁻¹
Q	- vazão afluyente
Q_e	- vazão do líquido da unidade de separação
Q_w	- vazão do líquido, contendo as células biológicas, a ser removido do sistema, (descarga a partir do reator)
Q'_w	- taxa de descarga de líquido, a partir da linha de retorno
k	- taxa de máxima utilização do substrato por unidade de massa de microrganismos, tempo ⁻¹
k_d	- coeficiente de decaimento endógeno, tempo ⁻¹
K_s	- Constante de velocidade média, concentração de substrato à metade da máxima taxa de crescimento, massa/unidade de volume
S	- Concentração do fator limitante em solução, massa/unidade de volume
r_g	- taxa de crescimento celular, massa/unidade de volume. tempo
r_g'	- taxa líquida de crescimento bacteriano, massa/unidade de volume . tempo
r_{su}	- taxa de utilização do substrato, massa por unidade de volume . tempo

S	- Concentração mássica do substrato no efluente, massa por unidade de volume
S₀	- Concentração mássica do substrato no afluente, massa/unidade de volume
(S₀-S)	- Concentração mássica do substrato utilizado, massa/unidade de volume
SSV	- Sólidos Suspensos Voláteis, massa/unidade de volume
SSVTA	- Sólidos Suspensos Voláteis no Tanque de Aeração, massa/unidade de volume
TDH	- Tempo de detenção hidráulica, tempo
θ	- Tempo de detenção hidráulica, tempo
θ_c	- Tempo de detenção celular, tempo
μ	- taxa de crescimento específico, tempo ⁻¹
μ_m	- taxa de máximo crescimento específico, tempo ⁻¹
μ'	- taxa de crescimento líquido específico, tempo ⁻¹
V_r	- volume do reator, unidade de volume
V_s	- volume do tanque de decantação, unidade de volume
V_t	- volume do reator mais o volume do tanque de decantação, unidade de volume
X	- Concentração de microrganismos, massa/unidade de volume
X_e	- concentração de microrganismos no afluente à unidade de separação de sólidos, massa/unidade de volume
X_r	- concentração de microrganismos na linha de retorno de lodo, massa/unidade de volume
Y	- coeficiente de máximo rendimento, mg/mg (definido como a razão da massa de células formadas pela massa de substrato consumido, medida durante qualquer período finito de crescimento na fase log)

1. INTRODUÇÃO

A indústria de curtimento de peles é uma das mais importantes ramificações das agroindústrias, uma vez que agrega grande valor às peles, um dos subprodutos originados em matadouros e frigoríficos que, possivelmente, possui mais nobre destinação no mercado. Entretanto, esta valorização do produto se deve, também, ao custo operacional do tratamento das peles, posto que o curtimento é uma atividade que requer tecnologias e conhecimentos específicos.

Estas peles possuem várias origens passando pelas mais tradicionais, como a bovina até as mais exóticas, como a de avestruz, recentemente empregada no Brasil.

Diferente da maioria das agroindústrias que utilizam água como um recurso para higienização de instalações e equipamentos, as indústrias de curtimento a utilizam como insumo no processamento das peles, na hidratação do couro, na diluição de produtos químicos e mesmo na higienização e limpeza da área industrial representando, assim, uma demanda significativa que pode gerar cerca de 20 a 40 m³ por tonelada de pele processada (CLAAS, 1994), isto devido às variações na tecnologia utilizada. Estas variações podem ser determinadas pelo artigo final a ser obtido, técnicas adotadas, tendências da moda, etc. BABU RAM *et al.* (1999), cita como 30 m³/tonelada de pele processada, a geração de efluentes de curtumes de ribeira. Este estudo é restrito aos efluentes gerados pela atividade de ribeira, caracterizada pelo processamento da pele até o curtimento, ao cromo. Empresas que realizam o recurtimento do couro e acabamento, apresentam efluentes com características bem diversas das aqui definidas.

A ampliação das atividades de curtimento de peles imprime uma demanda tecnológica de tratamento de efluentes, que acompanhe a evolução do processo produtivo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Aprofundar o conhecimento sobre o processo de lodos ativados no tratamento de efluentes de curtume de ribeira.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a tecnologia empregada no controle de efluentes em um curtume em Campo Grande, MS.

Conhecer o comportamento da estação de tratamento, considerando-se a influência climática local.

Determinar os coeficientes cinéticos empregados no dimensionamento deste tipo de tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Estado de Mato Grosso do Sul tem na agropecuária a sua base econômica, conforme o IAGRO (2006), abriga o maior rebanho de gado bovino do país, com cerca de 24 milhões e 500 mil de cabeças. Esta característica imprime franca expansão ao setor agroindustrial da região, incluindo as empresas do ramo de curtimento, que processam 3,7 milhões de peles por ano. A distribuição destas indústrias, no Estado, é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Indústrias de couro instaladas no Mato Grosso do Sul

Indústria	Localização	Capacidade Instalada (peles/dia)	Corpo Receptor
Bertin Ltda.	Navirai	2.500	Córrego Corá
Curtume Campo Grande Comércio e Exportação Ltda.	Campo Grande	2.000	Córrego Imbiruçu
Curtume Couro Azul	Campo Grande	3000	Córrego Imbiruçu
BMZ Couros Ltda.	Campo Grande	3.000	Córrego Imbiruçu
BMZ Couros Ltda.	Dourados	1300	Córrego Água Boa
Indústria e Comércio de Couro Pantanal Ltda	Campo Grande	2500	Córrego Lagoa
Magic Indústria e Comércio Ltda.	Iguatemi	1200	Córrego Arroio Sacaron
Fabris-Curtimento de Couro Ltda.	Naviraí	2000	Córrego Touro
Curtume Independência Indústria e Comércio Ltda.	Nova Andradina	4000	Córrego Baile
Curtume Monte Aprazível Ltda.	Paranaíba	2500	
Bertin Ltda.	Rio Brilhante	1700	Córrego Antinha
Curtume Três Lagoas	Três Lagoas	2000	Córrego Palmito
Total		24.700	

Fonte: Adaptado de PAULO (2006).

A carência de dados relativos ao efluente de curtumes tem sido sistematicamente preenchida pelo Centro Tecnológico do Couro – RS, através de sua valiosa e contínua contribuição.

Na concepção de um sistema de tratamento de efluentes, é de fundamental importância o conhecimento não só do processo produtivo, como também o é das técnicas de curtimento.

O processamento do couro obedece a algumas etapas sucessivas, que são descritas a seguir (BEAL, 1995):

Conservação

Tem a finalidade de interromper todas as causas prováveis de sua possível decomposição, até o início do processo de curtimento, quando irá se transformar em matéria estável e imputrescível. Estes processos se baseiam na desidratação das peles visando criar condições que inibam o desenvolvimento de bactérias e ação enzimática.;

O sal comum (NaCl), não refinado, é um dos agentes mais empregados na conservação das peles e, quando usado adequadamente pode manter a pele em boas condições por um ou mais anos.

Pré-remolho

Visa a remoção do sal, como preparação ao pré-descarne e a reposição de parte da água das peles. Utilizam-se, aproximadamente, 200% de água em relação à massa de peles e a duração é de 10 minutos a 1 hora, dependendo do estado de conservação das peles.

Pré descarne

Etapa mecânica realizada em máquina de descarnar (descarnadeira), que tem por finalidade a remoção da parte inferior da pele (carnal), resíduos de gordura, restos de carne ou fibras não aproveitáveis, deixados pelos frigoríficos durante a esfolação. Esta operação gera uma economia de produtos químicos, quando do aproveitamento destes resíduos (aparas não caeadas).

Remolho

Consiste na reposição do teor de água das peles (quando estas recobriam o animal) limpeza para remoção de impurezas aderidas aos pêlos, bem como remover proteínas e materiais interfibrilares. As peles requerem um volume de 100 a 200% de sua massa em água, no remolho. Para peles salgadas este teor pode chegar a 1500%.

No remolho são utilizados alguns produtos auxiliares como sais, ácidos, álcalis, tensoativos e enzimas.

Depilação e Caleiro

Tem a finalidade de remover os pêlos do sistema epidérmico, bem como preparar as peles para as operações posteriores, constituindo-se num efluente altamente poluidor, especialmente quando são empregados sistemas com destruição de pêlos, que são responsáveis por 85% da carga poluidora dos efluentes. A duração do processo é de 18 a 20 horas, quando realizado em fulões.

Normalmente, na prática industrial a composição do caleiro é de 2 a 5% de sulfeto de sódio e 2 a 4% de cal, sendo que para se obterem bons resultados não são necessários mais que 2,0 a 2,5% de cal e 2,0% de sulfeto e relação às peles. A quantidade de água pode variar de 200 a 300% da massa de peles.

Descarne

Consiste na remoção de resíduos presentes após o pré-descarne. Emprega-se a descarnadeira neste processo e os resíduos originados denominam-se carnaça.

Recorte

Operação elementar realizada para aparar e remover apêndices da pele.

Divisão

A pele é separada em duas camadas, uma superficial, denominada flor, e outra, inferior, denominada raspa;

A divisão pode ser realizada com a pele no estado caleirado, no estado piquelado ou mesmo após o curtimento. Realiza-se esta operação na divisora;

A camada referente à raspa será recortada (gruponada), originando recortes denominados aparas caleadas.

Desencalagem

Remoção de substâncias alcalinas, tanto as que se encontram quimicamente combinadas como as depositadas. Sua duração é de 20 minutos a duas horas, dependendo do artigo a ser fabricado. O volume do banho é de 20 a 30% de água em relação à massa de peles. Como produtos desencalantes são usados sais amoniacais, bissulfito de sódio ou ácidos fracos.

Purga

É a limpeza da estrutura fibrosa da pele por ação enzimática. As enzimas, geralmente proteolíticas, destroem materiais queratinosos degradados, gorduras, bulbos pilosos e outros. O processo tem duração de 45 a 90 minutos e, normalmente, é realizado no mesmo banho de desencalagem.

Píquel

Trata-se do processo salino ácido de preparação das fibras colágenas para uma fácil penetração do agente curtente. Pode ser empregado como meio de conservação de peles. O banho de píquel é composto de 6 a 10% de cloreto de sódio, 1,0 a 1,5% de ácido sulfúrico e 60 a 100% de água, sempre em relação à massa de peles no processo. Alternativamente pode-se empregar 0,5 a 1,0% de ácido fórmico. O tempo do banho pode ser de 1,5 horas a 3,0 horas para o píquel de curta duração, 6 a 8 horas para o píquel de equilíbrio ou 5 minutos para o píquel rápido.

Curtimento

Consiste na transformação das peles em material estável e não putrescível, ou seja, na transformação da pele em couro.

Os produtos mais utilizados como curtentes são:

- Produtos Inorgânicos
 - Sais de cromo;
 - Sais de zircônio;
 - Sais de alumínio;
 - Sais de ferro.
- Produtos Orgânicos
 - Curtentes vegetais;
 - Curtentes sintéticos;
 - Aldeídos;
 - Parafinas sulfocloradas.

Dentre os produtos inorgânicos os sais de cromo são os curtentes mais amplamente utilizados. Dentre os produtos orgânicos, os tanantes vegetais ocupam lugar de destaque.

Para curtimentos ao cromo, nos processos convencionais, são usados teores de cromo em torno de 2,0 a 3,0% de Cr_2O_3 em relação à massa de peles, adicionados a banhos novos, com 50% de água, ou no mesmo banho do píquel.

O curtimento vegetal emprega de 15 a 30% de extrato tanante com duração de 1(um) dia, quando realizado em fulões, ou de 6 (seis) semanas quando em tanque tipo fossa. Os banhos contendo tanino são totalmente recicláveis.

Enxugamento

Operação mecânica destinada a remover o excesso de água do couro. É realizado em uma máquina de enxugar (enxugadeira). após esta operação o couro é deixado em repouso de 8 a 24 horas, para que os mesmos readquiram sua espessura normal.

Rebaixamento

Visa a homogeneização na espessura do couro.

Dada esta diversidade de operações e de duração dos banhos resultante do tratamento das peles, é natural que os resíduos gerados sejam também bastante diversificados, entretanto é possível se determinar uma composição média do efluente líquido homogeneizado. CLAAS (1994), em seu Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume, obteve valores médios de alguns parâmetros, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição média do efluente industrial bruto homogeneizado.

Parâmetro	Unidade	Concentração sem reciclo	Concentração com reciclo
pH		8,6	7,5
Sólidos Sedimentáveis	mL L ⁻¹	90	21
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	7250	4000
DBO ₅	mgO ₂ L ⁻¹	2350	1800
Cromo Total	mg Cr L ⁻¹	94	15
Sulfeto	mg S L ⁻¹	26	10

Fonte: CLAAS (1994)

VIEIRA (2003), obteve resultados, apresentados na Tabela 3.3., para o efluente bruto sem recirculação do banho do caleiro, com oxidação de sulfetos e ausência do reciclo do cromo do curtimento:

Tabela 3.3. Composição média do efluente industrial bruto.

Parâmetro	Unidade	Concentração sem reciclo
pH	-	8,5
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	11.000
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	4.050
Sólidos Sedimentáveis	mL L ⁻¹	159
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	3.920
DBO ₅	mgO ₂ L ⁻¹	1.100
Cromo Total	mg Cr L ⁻¹	74
Cloretos	mg Cl L ⁻¹	1.813
Sulfeto	mg S L ⁻¹	19
Sulfato	mg S L ⁻¹	852
Fósforo Total	mg P L ⁻¹	1,3
Nitrogênio Total	mg N L ⁻¹	239
Nitrogênio Amoniacal	mg N L ⁻¹	75

Fonte: VIEIRA (2003)

É compreensível, portanto, que dadas às situações de geração de efluentes, haja grande preocupação com relação ao seu lançamento no meio. O tratamento destinado ao tratamento destes efluentes deve ser sempre o mais eficaz e eficiente possível e, por outro lado, não deve comprometer os custos de produção. Assim, devem-se empregar racionalmente os recursos tecnológicos disponíveis de maneira a se atenderem as necessidades do meio sem que se perca o foco da competitividade do mercado.

Dentre os processos que convencionalmente se aplicam aos efluentes de curtumes, são encontrados o tratamento físico-químico ou primário e o tratamento biológico ou secundário.

O tratamento primário constitui a base de todo o processo de tratamento de efluentes líquidos gerados no processo produtivo de um curtume. O afluente ao tanque de homogeneização independente da realização ou não de reciclagens, constitui um líquido extremamente complexo, quanto à percentagem que cada banho ocupa em relação ao volume total de efluentes gerados diariamente. Sais, bases, ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, alcoóis, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, metais como Cr⁺³, Mn⁺², Fe⁺², Al⁺³, pigmentos e uma série de compostos em menor concentração, constituem o efluente a ser tratado.

Observa-se, também, uma grande diversidade nas características físico-químicas, como pH, potencial redox, teor de sólidos, turbidez, alcalinidade, acidez, tensão superficial, condutividade, cor, dureza, DQO, DBO₅, entre outras. O fator de biodegradabilidade também é afetado pela relação entre as substâncias, o que vai influenciar significativamente na definição do tratamento biológico.

A clarificação do efluente, desidratação do lodo gerado no tratamento físico-químico, reações químicas de oxidação do sulfeto residual, precipitação do cromo e a remoção de óleos e graxas e sólidos grosseiros, entre outros, constituem as principais atividades de um tratamento primário. E o dimensionamento das unidades biológicas de tratamento será realizado em função das características que o efluente apresente após o tratamento primário. Desta forma, nota-se que quaisquer problemas operacionais que se verifiquem no pré-tratamento implicarão em má eficiência, ou mesmo colapso do sistema biológico.

Ressalta-se ainda que a partir de qualquer desajuste que venha a alterar a qualidade do efluente clarificado, identificadas as causas e adotadas medidas necessárias à correção, poderá se restabelecer a qualidade do efluente em poucas horas. O mesmo não se verifica com o sistema biológico que pode necessitar até mesmo de semanas para retornar à normalidade, o que demonstra a importância do conhecimento de todas as etapas do tratamento e sua interdependência.

Compõem o tratamento preliminar: o gradeamento, remoção de óleos e graxas, associando-se à graxaria para se obter melhor aproveitamento do material do redescarne, o peneiramento, homogeneização, oxidação catalítica do sulfeto, correção de pH preparando o efluente para as etapas de coagulação, floculação e posterior clarificação e, finalmente, a produção e desidratação do lodo.

O efluente oriundo do tratamento físico-químico, conquanto apresente significativa remoção de poluentes, não apresenta condições de ser lançado diretamente em corpos receptores, devido às elevadas cargas de nitrogênio, DBO₅ e DQO, mas é passível de tratamento biológico, uma vez que há substancial remoção de compostos tóxicos, o que permitirá o livre desenvolvimento das atividades metabólicas dos microrganismos inerentes aos sistemas biológicos.

A biodegradabilidade de um efluente específico é a possibilidade que esse efluente tem de ser degradado biologicamente, ou seja, a existência de estruturas químicas ou bioquímicas passíveis de simplificação o quebra, passando a formas mais simplificadas, traduzindo-se na redução da carga orgânica do efluente que será lançado no meio.

Uma relação comumente utilizada para avaliação da biodegradabilidade, segundo JORDÃO & PESSOA (1995), é:

$$fb = \frac{DBO_{5,20}}{0,65DQO} \quad (1)$$

A variável definida por fb – fator de biodegradabilidade - varia de 0 a 1,0 e, tanto mais biodegradável será o efluente, quanto mais próximo de 1,0 se situar este fator.

Um estudo apresentado por TARE *et al.* (2003), entre duas estações de tratamento, demonstra que, no tratamento de efluentes de curtumes, o emprego de lodos ativados, comparado ao emprego de reatores anaeróbios do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge

Blanket), revela-se superior em todos os aspectos, tanto na análise dos custos operacionais, considerando-se inclusive o capital investido, quanto na necessidade de área requerida para a implantação dos sistemas. TARE *et al.* (2003) citam que os custos operacionais e de implantação do UASB superam em 26% os do sistema de lodos ativados.

Ainda segundo TARE *et al.* (2003), o efluente de reator UASB possui elevada relação DBO/DQO e elevada concentração de constituintes indesejáveis tais como sulfetos e cromo, quando comparado ao efluente de lodos ativados que contém menor relação DBO/DQO e desprezíveis concentrações de sulfeto e cromo. O lodo produzido pelo reator UASB é superior a 1,4 tonelada por dia por milhão de litros-dia, enquanto o lodo produzido pelos lodos ativados é da ordem de 0,8 tonelada por dia por milhão de litros-dia.

Contudo, BEAL (1995) já apresentava, a utilização de reatores anaeróbios no tratamento de efluentes de curtumes que faziam o processo de ribeira. Em seu estudo, o autor cita como inibidores da atividade de BPM (Bactérias Produtoras de Metano), tanto a competição pelo substrato, inibição primária, quanto a alta concentração de S^{2-} produzida pelas BRS (Bactérias Redutoras de Sulfato), inibição secundária. O pesquisador menciona estudos em que a aplicação de molibdato de sódio, como inibidor da atividade das Bactérias Redutoras de Sulfato, produziram uma remoção de 80% da DQO, enquanto em reatores nas mesmas condições, mas sem a aplicação do molibdato de sódio, atingiram 58% na remoção da DQO.

WIEMANN *et al.* (1998) citam que, além da toxicidade direta do sulfeto produzido e da competição entre bactérias redutoras de sulfato e produtoras de metano, a precipitação de microelementos pelo sulfeto produzido é responsável pela diminuição da atividade metabólica no interior do reator. Embora a produção de sulfetos, conforme os autores, ainda pode ser considerada de maior importância para o efluente de curtume.

BUISMANN *et al.* (1990) recomendam o processo de stripping aplicando baixa vazão de gás, sem distúrbio no processo anaeróbio, como forma de remoção do sulfeto.

CHERNICHARO (2003) propõe uma interessante configuração de tratamento composta justamente de um reator UASB seguido por tratamento aeróbio onde, embora o reator anaeróbio apresente menor eficiência, se comparado ao reator aeróbio, ele reduz sensivelmente a carga orgânica afluente à este, além de dispensá-lo de um digestor do lodo descartado, que passa a se realizar no próprio UASB, dando origem a um lodo mineralizado.

Confirmando estes dados, LEFEBVRE *et al.* (2006) apresentam resultados onde o tratamento de efluentes de curtume, por processos biológicos convencionais, a partir de uma combinação de reatores UASB com pós-tratamento aeróbio, apresentaram eficiência global da ordem de 96% na remoção de DQO, sendo que a digestão anaeróbia correspondeu a uma remoção de 78% deste parâmetro. Neste caso foram empregadas baixas taxas de aplicação de cargas orgânicas, $0,5 \text{ kg DQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$, e baixas taxas de aplicação volumétricas, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 5 dias.

3.1. Conceitos preliminares

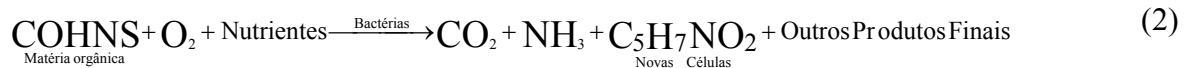
JORDÃO & PESSOA (1995), ainda descrevem o lodo ativado como sendo o floco produzido, num esgoto bruto ou decantado, pelo crescimento de bactérias ou outros

microrganismos, na presença de oxigênio dissolvido, e acumulado em concentrações suficiente graças ao retorno de outros flocos previamente formados.

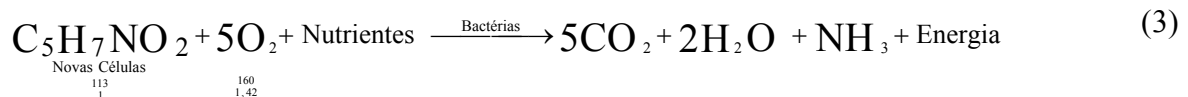
O processo de lodos ativados foi desenvolvido na Inglaterra em 1.914 por ADERN & LOCKET *apud* METCALF & EDDY (1991), e foi assim denominado por envolver a produção de uma massa de microrganismos capaz de estabilizar esgotos aerobiamente. Muitas versões do processo original são usadas atualmente, mas fundamentalmente elas são todas similares.

O processo consiste na introdução de um efluente orgânico no interior de um reator onde uma cultura bacteriana é mantida em suspensão. O conteúdo do reator é denominado originariamente como licor misto (mixed liquor). No interior do reator, a conversão da cultura bacteriana obedece, de uma maneira geral, à seguinte estequiometria na oxidação de matéria orgânica e sintetização de novas células:

- oxidação



- respiração endógena



Neste caso, segundo METCALF & EDDY (1991), COHNS representa matéria orgânica presente no esgoto. A reação de respiração endógena resulta em energia e produtos finais relativamente simples, compostos orgânicos estáveis também são formados. Observando-se a relação estequiométrica em (3), se todas células forem completamente oxidadas, a $\text{DBO}_{\text{última}}$ das células corresponderá a 1,42 vezes a massa da concentração de células.

O meio aeróbio no interior do reator é garantido pelo uso de difusores ou aeração mecânica, expondo o líquido ao ar, na forma de gotículas, que servem também para manter o licor misto em regime de mistura completa, VON SPERLING (2002). Após um período de tempo específico, a mistura de novas células e células velhas é destinada a um tanque de decantação (ou sedimentação), onde as células são separadas do esgoto tratado. Uma fração das células decantadas é recirculada para manter a concentração desejada de organismos no interior do reator, e outra fração é descartada. A parcela descartada corresponde à taxa de crescimento de novas células, que é associada a um esgoto em particular. O nível em que a massa de microrganismos deverá ser mantida no interior do reator depende da eficiência desejada ou esperada no tratamento, e de outras considerações relacionadas à cinética de crescimento.

3.2. Processo microbiológico

Para projetar e operar um sistema de lodos ativados eficientemente, é necessário compreender a relevância dos microrganismos presentes. Na natureza, as bactérias desempenham a função de decompor a matéria orgânica produzida por outros organismos vivos. No processo de lodos ativados, as bactérias são os microrganismos mais importantes posto que decompõem a matéria orgânica presente no efluente. De acordo com VON SPERLING (2002), o crescimento bacteriano se processa em decorrência da remoção de substrato. A Figura 3.1. representa esquematicamente como, no reator ou no tanque de aeração, uma parcela da matéria orgânica do esgoto é utilizada por bactérias aeróbias e facultativas para obtenção de energia para síntese de matéria orgânica, na produção de novas células.

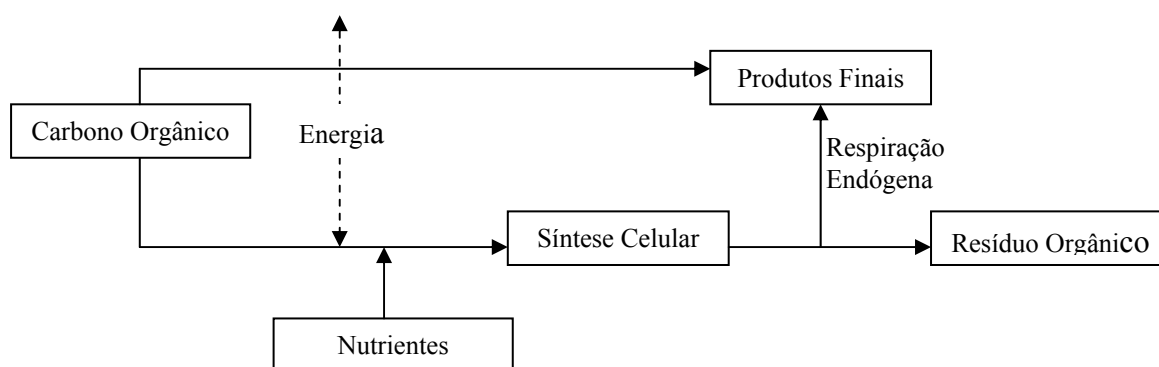


Figura 3.1. Representação esquemática da respiração endógena e oxidação
Fonte: METCALF & EDDY (1991).

Somente uma fração do resíduo original é oxidada a compostos com baixa energia potencial como NO_3^{-2} , SO_4^{-2} e CO_2 , o remanescente é convertido em material celular. Muitos compostos intermediários são formados antes dos produtos finais serem produzidos, como mostra a parcela direita da equação (2).

MENDONÇA (2002), descreve que as bactérias no processo de lodos ativados incluem os membros dos gêneros *Pseudomonas*, *Zoogloea* (heterótrofa formadora de floco), *Achromobacterium*, *Chromobacterium*, e duas bactérias nitrificantes, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Adicionalmente várias formas filamentosas podem estar presentes como *Nocardia*, *Sphaerotilus*, *Beggiotoa*, *Thiotrix*, cuja presença se relaciona a ácidos orgânicos de cadeia curta e sulfetos, *Leucotrix*. Protozoários e rotíferos também desempenham papel bastante relevante e agem como polidores do sistema. Os protozoários consomem bactérias dispersas que não tenham floculado, e os rotíferos consomem pequenas partículas de flocos biológicos que não tenham sedimentado. O fungo *Geotrichum*, também, é característico no processo de lodos ativados.

DA MOTTA *et al.* (2003), agrupa as bactérias em filamentosas e formadoras de flocos e explica o mecanismo de floculação como sendo formados a partir dos polímeros liberados pelas bactérias formadoras de flocos, aos quais se associam bactérias filamentosas servindo como elemento estrutural do floco. Desta maneira, o bom equilíbrio entre estes dois grupos produz flocos são, com boas propriedades de decantação e compressão, além de resultar em um efluente com baixa turbidez e baixa concentração de matérias em suspensão.

Embora seja importante que as bactérias decomponham o esgoto orgânico tão rápido quanto possível, também é necessário que se formem flocos satisfatórios, que é um pré-requisito para a efetiva separação de sólidos biológicos na unidade de decantação. Observa-se que o aumento do tempo médio de residência das células melhora as características de decantação dos flocos biológicos apresentando-se maiores e mais compactos (JIWANI *et al.*, 1997). Para esgotos domésticos o tempo médio de residência das células é da ordem de 4 a 10 dias, VON SPRELING, (2002) ou de 5 a 15 dias (METCALF & EDDY, 1991) para a determinação de uma mais efetiva decantação.

Na mistura completa, apresentada esquematicamente na Figura 3.2, o conteúdo do reator é completamente misturado e admite-se que não haja microrganismos no esgoto afluente.

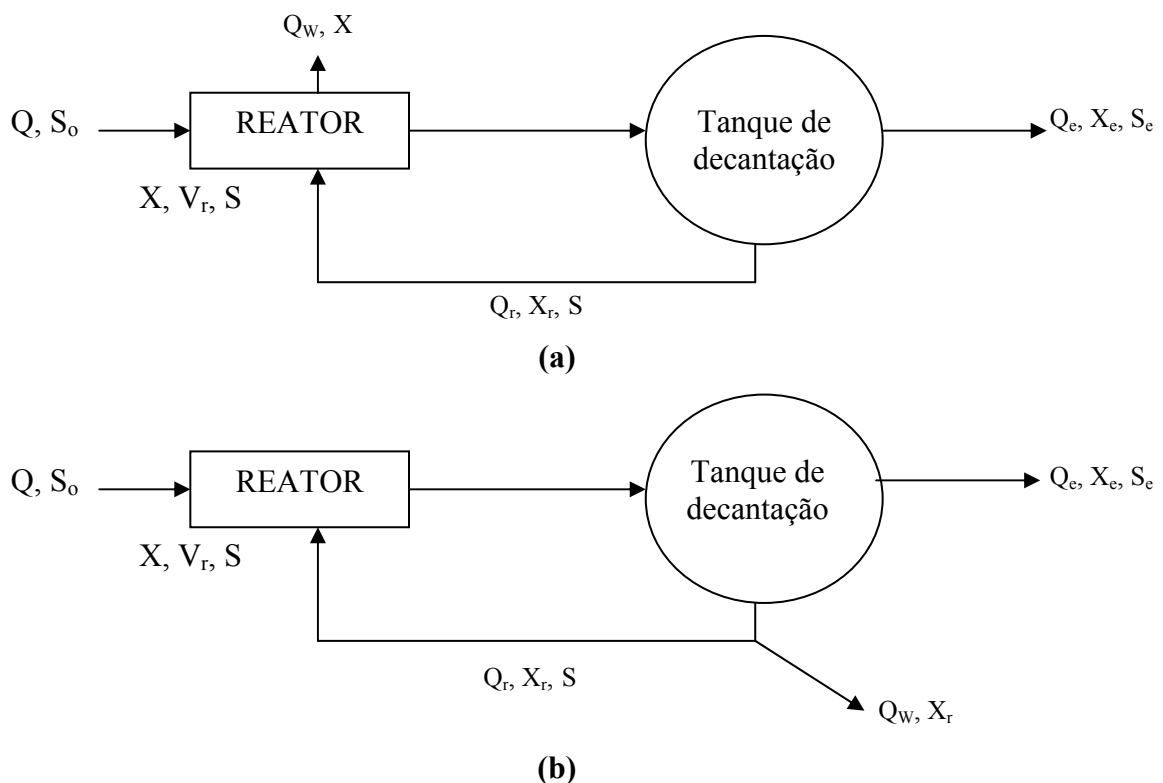


Figura 3.2. Esquema de um reator de mistura completa com recirculação e descarga (a) a partir do reator e (b) da linha de recirculação.
Fonte: METCALF & EDDY (1991).

3.3. Cinética do Crescimento Biológico

3.3.1. CRESCIMENTO CELULAR

Ao se inocular um pequeno número de microrganismos em um volume fixo de um meio de cultura e registrar-se o número de organismos viáveis em função do tempo, verifica-se que o padrão de crescimento, baseado no número de células, apresenta quatro fases mais ou menos distintas, representado na Figura 3.3 (PELCZAR *et al.*, 1980).

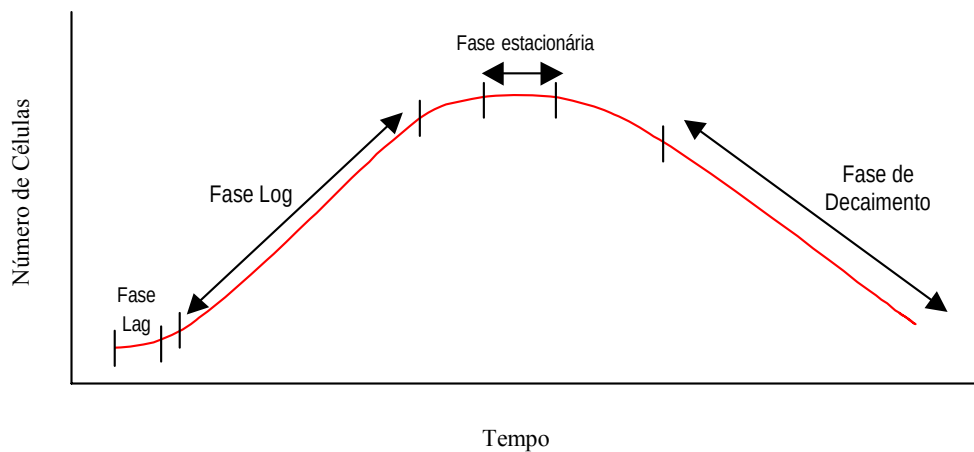


Figura 3.3. Curva típica de crescimento bacteriano.

Fonte: Adaptado de PELCZAR *et al* (1980)

Cada uma das fases de desenvolvimento apresenta características peculiares em função da relação entre os organismos presentes e o substrato disponível, desta forma, estas fases podem ser assim descritas:

Fase Lag

Após a adição de um inóculo ao meio de cultura, a fase lag representa o tempo requerido para os microrganismos se aclimatarem ao novo ambiente e iniciar a divisão.

Fase Log de Crescimento

Há uma excessiva quantidade de alimento circundando as células bacterianas. Durante este período as células se dividem a uma taxa determinada pela sua geração e sua habilidade em processar o substrato. Nesta fase, a taxa percentual de crescimento se apresenta constante.

Fase Estacionária

A população permanece estacionária e há duas razões possíveis para este fenômeno:
(a) que as células tenham exaurido o substrato ou os nutrientes necessários ao crescimento e
(b) que o crescimento de novas células seja compensado pela morte de células velhas.

Fase de Decaimento

Durante esta fase, as células morrem a uma taxa que excede à de produção de novas células. A taxa de decaimento é normalmente uma função da população viável e das características do meio. Em alguns casos, a fase de decaimento é inversa à fase log de crescimento.

Tanto em sistemas de culturas contínuas, quanto em culturas em bateladas, a taxa de crescimento das células bacterianas é definida pela seguinte relação (METCALF & EDDY, 1991):

$$r_g = \mu X \quad (4)$$

onde, r_g = taxa de crescimento celular, massa/unidade de volume. tempo;
 μ = taxa de crescimento específico, tempo⁻¹;
 X = Concentração de microrganismos, massa/unidade de volume.

Como $dX/dt = r_g$, a seguinte expressão, é válida para reator em batelada (VON SPERLING, 2002):

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (5)$$

3.3.1.1. Crescimento em Substrato Limitado

Em uma cultura em bateladas, se um dos elementos essenciais ao crescimento (substrato ou nutriente) estiver presente em quantidade limitada, ele poderá ser reduzido primeiro e o crescimento poderá cessar. Em uma cultura contínua o crescimento é sempre limitado. Experimentalmente, isto tem sido baseado em que os efeitos de um substrato limitante sempre podem ser definidos adequadamente usando a expressão proposta por Monod:

$$\mu = \frac{\mu_m S}{(K_s + S)} \quad (6)$$

onde:

μ = taxa de crescimento específico, tempo⁻¹;
 μ_m = taxa de máximo crescimento específico, tempo⁻¹;
 S = Concentração do fator limitante em solução, massa/unidade de volume;
 K_s = Constante de velocidade média, concentração de substrato à metade da máxima taxa de crescimento, massa/unidade de volume.

O efeito da concentração de substrato numa taxa de crescimento específico é mostrado na Figura 3.4., abaixo.

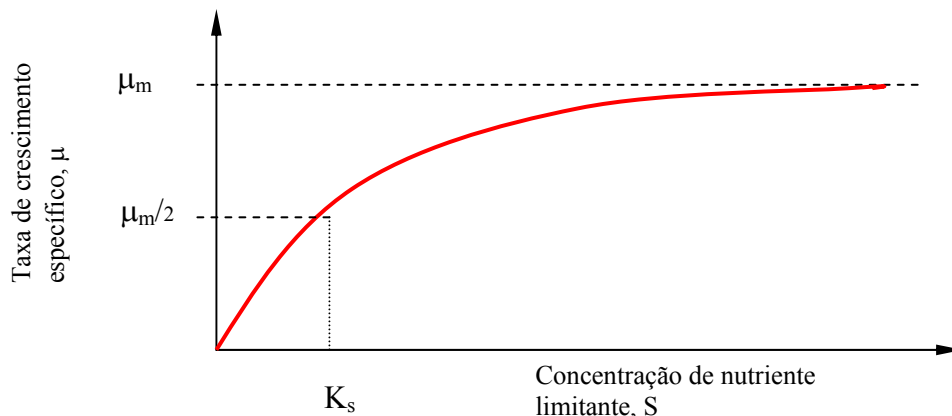


Figura 3.4. Variação da taxa de crescimento específico em função da concentração do nutriente limitante.

Fonte: METCALF & EDDY (1991).

GALL (1999), cita um coeficiente de inibição K_i , e a eq. 6 pode ser rescrita como:

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (6a)$$

onde:

K_i = Coeficiente de inibição, massa/unidade de volume.

Obtido através da variação da concentração de vários compostos químicos, potencialmente tóxicos, quando os demais coeficientes eram conhecidos.

Se o valor μ da eq. 6 for substituído na eq. 4, o resultado da expressão para a taxa de crescimento é:

$$r_g = \mu_m \frac{XS}{(K_s + S)} \quad (7)$$

Tanto em culturas contínuas quanto em bateladas, uma porção do substrato é convertida em novas células e uma fração oxidada a produtos finais orgânicos e inorgânicos.

Em função da quantidade de novas células observadas produzidas a partir de um dado substrato, desenvolve-se a relação denominada taxa de utilização do substrato

$$r_g = -Y r_{su} \quad (8)$$

onde, r_g = taxa de crescimento bacteriano, massa/unidade de volume. tempo;

Y = coeficiente de máximo rendimento, mg/mg (definido como a razão da massa de células formadas pela massa de substrato consumido, medida durante qualquer período finito de crescimento na fase log);

r_{su} = taxa de utilização do substrato, massa/unidade de volume . tempo.

Substituindo o valor de r_g da eq. 7 na eq. 8, a taxa de utilização do substrato fica definida como:

$$r_{su} = \frac{-\mu_m XS}{Y(K_s + S)} \quad (9)$$

Desta equação, o termo μ_m/Y é definido como a taxa de máxima utilização do substrato por unidade de massa de microrganismos.

$$k = \frac{\mu_m}{Y} \quad (10)$$

Substituindo-se a eq. 9 na eq. 10, a expressão resultante é:

$$r_{su} = -\frac{kXS}{K_s + S} \quad (11)$$

Nos sistemas biológicos usados para tratamento de esgotos, a distribuição da idade das células é tal que nem todas as células do sistema se apresentam na fase log de crescimento (METCALF & EDDY, 1991). Conseqüentemente, a expressão para a taxa de crescimento

deve ser corrigida para cálculo da energia requerida para manutenção das células. Outros fatores como morte e predação devem ser consideradas. Normalmente estes fatores são agrupados e admite-se que o decaimento de células causado por eles é proporcional à massa de células presentes. Este decaimento é frequentemente identificado na literatura como decaimento endógeno. A expressão de decaimento endógeno pode ser formulada como a seguir:

$$r_{d(\text{decaimento endógeno})} = -k_d X \quad (12)$$

onde, k_d = coeficiente de decaimento endógeno, tempo⁻¹;
 X = concentração de células, massa por unidade de volume.

Quando a eq. 12 é combinada às eq. 7 e 8, as seguintes expressões são obtidas para a taxa de crescimento líquido:

$$r'_g = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} - k_d X \quad (13)$$

$$r'_g = -Y r_{SU} - k_d X \quad (14)$$

onde, r'_g = taxa líquida de crescimento bacteriano, massa/unidade de volume x tempo

A expressão correspondente à taxa de crescimento líquido específico é dada por:

$$\mu' = \frac{\mu_m S}{K_s + S} - k_d \quad (15)$$

onde, μ' = taxa de crescimento líquido específico, tempo⁻¹

Os efeitos da respiração endógena no crescimento líquido bacteriano são calculados a partir de uma produção observada, da seguinte forma:

$$Y_{obs} = \frac{r'_g}{r_{SU}} \quad (16)$$

O processo de lodos ativados inclui uma unidade de separação de sólidos (tanque de sedimentação ou decantador secundário) em que células oriundas do reator são separadas (sedimentadas), e então retornadas ao reator (METCALF & EDDY, 1991). Devido à presença da unidade de separação de sólidos, duas condições devem ser admitidas no desenvolvimento do modelo cinético para este sistema:

1. A estabilização por microrganismos ocorre somente no reator. Assumindo-se o modelo conservativo;
2. O volume usado no tempo de residência média das células, no sistema, inclui somente o volume do reator.

Com efeito, admite-se que o tanque de decantação serve como um reservatório de onde retornam sólidos para a manutenção de uma dada concentração dos mesmos no tanque de aeração.

Se apenas uma das duas hipóteses for verificada em um sistema, define-se, então um modelo modificado.

Torna-se imperativo observar que alguns compostos podem inibir o desenvolvimento dos microrganismos presentes no sistema de lodos ativados. OVIEDO *et al.* (2002), relacionaram o Cádmio, Cobre e o Zinco, nesta sequência, como os metais de maior toxicidade aos microrganismos presentes nos sistema de lodos ativados.

O tempo de detenção hidráulico médio, para o sistema, θ_s , é definido como:

$$\theta_s = \frac{V_t}{Q} = \frac{V_r + V_s}{Q} \quad (17)$$

onde, V_t = volume do reator mais o volume do tanque de decantação,
 Q = vazão afluyente,
 V_r = volume do reator,
 V_s = volume do tanque de decantação

O tempo de detenção hidráulico médio, no reator, θ , é definido como:

$$\theta = \frac{V_r}{Q} \quad (18)$$

onde, V_r = volume do reator,

Para o sistema apresentado na Figura 3.2a. o tempo médio de residência das células, θ_c , definido como a massa de microrganismos no interior do reator dividido pela massa de organismo removido do sistema a cada dia, é dada pela seguinte expressão:

$$\theta_c = \frac{V_r X}{Q_w X + Q_e X_e} \quad (19)$$

onde, Q_w = vazão do líquido, contendo as células biológicas, a ser removido do sistema, (descarga a partir do reator),
 Q_e = vazão do líquido da unidade de separação,
 X_e = concentração de microrganismos no efluente da unidade de separação de sólidos.

Para o sistema apresentado na Figura 3.2b, o tempo médio de residência das células é dado por:

$$\theta_c = \frac{V_r X}{Q'_w X_r + Q_e X_e} \quad (20)$$

onde, Q'_w = taxa de descarga de líquido, da linha de retorno,
 X_r = concentração de microrganismos na linha de retorno de lodo.

Deve-se notar que, freqüentemente, os valores de θ_c são calculados considerando-se a massa de microrganismos no reator e no decantador secundário.

Embora θ_c , teoricamente, independa dos valores de θ e θ_s , na prática ocorre que θ_c não pode ser completamente independente.

Em relação à Figura 3.2a., um balanço de massa para os microrganismos pode ser descrito como:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Taxa de acumulação} & & \text{Vazão de} & & \text{Vazão de} & & \text{Taxa de crescimento} \\ \text{de microrganismos} & = & \text{microrganismos} & - & \text{microrganismos} & + & \text{de microrganismos} \\ \text{dentro dos limites do} & & \text{afluentes ao} & & \text{efluentes do sistema} & & \text{dentro dos limites do} \\ \text{sistema} & & \text{sistema} & & & & \text{sistema} \end{array}$$

ou

$$\text{Acumulação} = \text{Afluente} - \text{Efluente} + \text{Crescimento}$$

Dado por:

$$\frac{dX}{dt} V_r = Q X_0 - [Q_w X + Q_e X_e] + V_r (r'_g) \quad (21)$$

Ao se substituir a eq. 14 e admitindo-se que a concentração de células no afluente seja desprezível e prevaleçam as condições de equilíbrio ($dX/dt = 0$), tem-se:

$$\frac{Q_w X + Q_e X_e}{V_r X} = -Y \frac{r_{SU}}{X} - k_d \quad (22)$$

O termo da esquerda da eq. 22 representa o inverso do tempo médio de residência das células.

Fazendo uso da eq. 20, a eq. 22 pode ser simplificada como:

$$\frac{1}{\theta_c} = -Y \frac{r_{SU}}{X} - k_d \quad (23)$$

O termo r_{SU} é determinado a partir da expressão seguinte:

$$r_{SU} = -\frac{Q}{V_r} (S_0 - S) = -\frac{(S_0 - S)}{\theta} \quad (24)$$

onde:

- $(S_0 - S)$ – Concentração mássica do substrato utilizado, mgL^{-1} ,
- S_0 – Concentração mássica do substrato no afluente, mgL^{-1} ,
- S – Concentração mássica do substrato no efluente, mgL^{-1} ,
- θ – Tempo de detenção hidráulico, d.

A concentração, em massa, dos microrganismos (X) no interior do reator pode ser obtida pela substituição da eq. 24 na eq. 23, resolvendo-se para X :

$$X = \frac{-\theta_c Y (S_0 - S)}{\theta (1 - k_d \theta_c)} \quad (25)$$

Efetuando o balanço do substrato, a concentração do substrato afluente é igual a:

$$S = \frac{k_c(1 + k_d \theta_c)}{\theta_c(Yk - k_d) - 1} \quad (26)$$

A equação correspondente para a produção observada no sistema com recirculação é dada por:

$$Y_{\text{obs}} = \frac{Y}{1 + k_d \theta_c} \quad (27)$$

3.3.2. UTILIZAÇÃO DO SUBSTRATO

METCALF & EDDY (1991), considerando que a velocidade de consumo do substrato, tanto em culturas contínuas, quanto em culturas em batelada, apresenta uma cinética enzimática (Michaelis-Mentem) e aplicando a teoria de conservação de massa ao consumo de substrato, apresentam a variação da quantidade de substrato, através da seguinte expressão:

$$\text{Acumulação} = \text{Entrada} - \text{Saída} - \text{Consumo}$$

Esta relação pode ser expressa pela equação (28):

$$\frac{dS}{dt} V_r = S_i Q_i - S_e Q_e - V_r \left(\frac{kXS}{K_s + S} \right) \quad (28)$$

onde:

dS/dt – variação da concentração de substrato através do tempo, $\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$;

V_r – volume do reator, L;

S_i – concentração afluyente do substrato, mg L^{-1} ,

S_e – concentração efluente do substrato, mg L^{-1} ,

Q_i – vazão afluyente, L.

Considerando-se os reatores em estado de equilíbrio, verifica-se que não há variação da concentração de substrato ou, pela eq. 29, observa-se:

$$\frac{dS}{dt} V_r = 0 \quad (29)$$

Ainda, de acordo com a equação da continuidade, as condições de vazão tornam-se:

$$Q_i = Q_e = Q \quad (30)$$

Substituindo-se os valores das eq. 29 e 30 na eq. 28, a expressão fica:

$$Q(S_i - S_e) = V_r \left(\frac{kXS}{K_s + S} \right) \quad (31)$$

Os valores S_i e S_e representam, respectivamente S_0 e S , visto que a concentração de substrato na saída do reator se iguala à concentração em seu interior, pela característica de mistura completa.

Com a inexistência da recirculação do lodo, o tempo de detenção hidráulica no reator se iguala ao tempo de detenção hidráulica do sistema. Logo $V = V_r$ e a idade das células torna-se, em média, igual ao tempo de detenção hidráulica ($\theta = \theta_c$), e a equação se torna:

$$\frac{(S_0 - S)}{\theta} = \frac{kXS}{K_s + S} \quad (32)$$

Dividindo-se ambos os termos por X e invertendo-se a equação, tem-se:

$$\frac{X\theta}{(S_0 - S)} = \frac{K_s + S}{kS} \quad (33)$$

Linearizando-se a equação, obtém-se uma expressão onde $X\theta/(S_0 - S)$ é uma função de $1/S$:

$$\frac{X\theta}{(S_0 - S)} = \frac{K_s}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (34)$$

3.4. Projeto e Controle

Apesar das equações 25 e 26 poderem ser empregadas na previsão dos efeitos de várias alterações dos sistemas, segundo METCALF & EDDY (1991), elas são um tanto difíceis de aplicar, do ponto de vista de projetos, devido às muitas variáveis envolvidas. As relações a serem consideradas nos projetos incluem a taxa de utilização específica, tempo médio de residência das células e a relação alimento/microrganismo. A relação entre a taxa de utilização específica e o tempo médio de residência da célula também é verificado.

Na eq. 23, o termo $(-r_{su}/X)$ é definido como a taxa de utilização específica do substrato (U). Usando a definição de r_{su} dada na eq. 21, a taxa de utilização específica é:

$$U = \frac{-r_{su}}{X} = \frac{S_0 - S}{\theta X} = \frac{Q(S_0 - S)}{V_r X} \quad (35)$$

Substituindo-se $(-r_{su}/X)$ na eq. 23 por U , tem-se:

$$\frac{1}{\theta_c} = -YU - k_d \quad (36)$$

Da eq. 36 nota-se que $1/\theta_c$, a taxa de crescimento específico, e U , a taxa de utilização do substrato são diretamente proporcionais. Para se determinar a taxa de utilização específica U , o substrato utilizado e a massa efetiva de microrganismos devem ser conhecidos. O substrato utilizado pode ser avaliado pela determinação da diferença entre a DBO_5 (ou DQO) afluente e efluente. A determinação da massa de microrganismos ativos, que normalmente faz uso de U , é pouco prático, como parâmetro de controle.

A utilização de θ_c como um parâmetro de controle do tratamento dispensa a necessidade de se determinar a quantidade de sólidos biológicos ativos no sistema, bem como de avaliar a quantidade de alimento utilizado. O uso de θ_c é baseado, de maneira simples, no fato que, para controlar a taxa de crescimento de microrganismos e, conseqüentemente, o grau de estabilização dos esgotos, uma porcentagem de massa celular deve ser descartada diariamente (METCALF & EDDY, 1991).

Nos sistemas de mistura completa com recirculação, o descarte pode ser efetuado a partir da linha de retorno do reator (METCALF & EDDY, 1991). Se houver descarte diretamente do reator e os sólidos no efluente forem desprezíveis (X_e), então, de acordo com a eq. 19, somente serão necessários serem conhecidos Q_w e V_r , para determinação de θ_c . Na prática, para se obter um lodo espesso, o descarte é realizado pela remoção de lodo no final da linha de recirculação. Admitindo-se que X_e é muito pequeno, a eq. 20 pode ser reescrita como:

$$\theta_c \approx \frac{V_r X}{Q'_w X_r} \quad (37)$$

Desta forma, o descarte de sólidos a partir da linha de recirculação necessita o conhecimento da concentração de microrganismos, tanto no interior do reator, quanto na linha de retorno.

Um termo estritamente relacionado à taxa de utilização específica e normalmente utilizado na prática, em projetos, como um parâmetro de controle, é a relação alimento/microrganismos (F/M), que é definida a seguir (VON SPERLING, 2002):

$$F/M = \frac{S_0}{\theta X} \quad (38)$$

Os termos U e F/M são relacionados pela eficiência do processo:

$$U = \frac{(F/M)E}{100} \quad (39)$$

onde, E é a eficiência do processo, assim definida:

$$E = \frac{S_0 - S}{S_0} 100 \quad (40)$$

sendo:

- E – eficiência do processo (%)
- S_0 – concentração de substrato no afluente.
- S – concentração de substrato no efluente.

3.5. Desempenho e estabilidade do processo

Reescrevendo a eq. 21, em termos das concentrações de microrganismos afluentes e efluentes do sistema (VON SPERLING, 2002), apresenta a seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} V_r = Q X_0 - Q X + V_r (r'_g) \quad (41)$$

Onde:

dX/dt – taxa de alteração das concentrações de microrganismos no reator medida em termo de massa (sólidos suspensos voláteis), massa de SSV/unidade de volume.tempo;

V_r - volume do reator;

Q – vazão, volume/tempo;

X_0 – concentração de microrganismos no afluente ao reator, massa de sólidos suspensos voláteis/unidade de volume;

X – concentração de microrganismos no reator, massa de sólidos/unidade de volume;

r'_g – taxa de crescimento específico de microrganismos, massa de sólidos suspensos voláteis/unidade de volume.tempo.

Substituindo-se a eq. 13 na eq. 41, tem-se (GALL, 1999):

$$\frac{dX}{dt} V_r = Q X_0 + Q X + V_r \frac{-\mu_m X S}{K_s + S} - k_d X \quad (42)$$

Onde:

S – concentração do substrato no efluente do reator, mgL^{-1} .

Ao se admitir que a variação na concentração de microrganismos do interior do reator pode ser desprezível e que prevaleçam as condições de equilíbrio ($dX/dt=0$), pode-se simplificar a expressão 42 para:

$$\frac{Q}{V_r} = \frac{1}{\theta} = \frac{\mu_m S}{K_s + S} - k_d \quad (43)$$

Onde:

θ – tempo de detenção hidráulica do reator, V/Q .

Na eq. 43., $1/\theta$ corresponde à taxa de crescimento específico (ver eq. 15.) O termo $1/\theta$ também corresponde a $1/\theta_c$, onde θ_c pode ser definido como a massa de microrganismos do reator dividido pela massa de microrganismos removida diariamente.

Efetuando o balanço de massa do substrato correspondente ao balanço de massa de microrganismos dado pela eq. 42, resulta a seguinte expressão (GALL, 1999):

$$\frac{dS}{dt} V_r = Q S_0 - Q S + V_r \frac{(k X S)}{K_s + S} \quad (44)$$

Para o sistema em equilíbrio ($dS/dt=0$), o resultado da equação é:

$$(S_0 - S) - \theta \frac{(k X S)}{(K_s + S)} = 0 \quad (45)$$

Onde:

$$\theta = V_r/Q$$

Combinando a eq. 35 com a eq. 45, temos:

$$U = \frac{k S}{K_s + S}, \quad (46)$$

que nos fornece a seguinte expressão:

$$S = \frac{U K_s}{k - U} \quad (47)$$

Aplicando-se a um despejo específico, uma dada comunidade biológica e um conjunto de condições ambientais, os coeficientes cinéticos Y , k , K_s e k_d são fixos. Para valores determinados dos coeficientes, a concentração no efluente do reator é uma função direta de θ_c ou U , conforme apresentado na Figura 3.5.

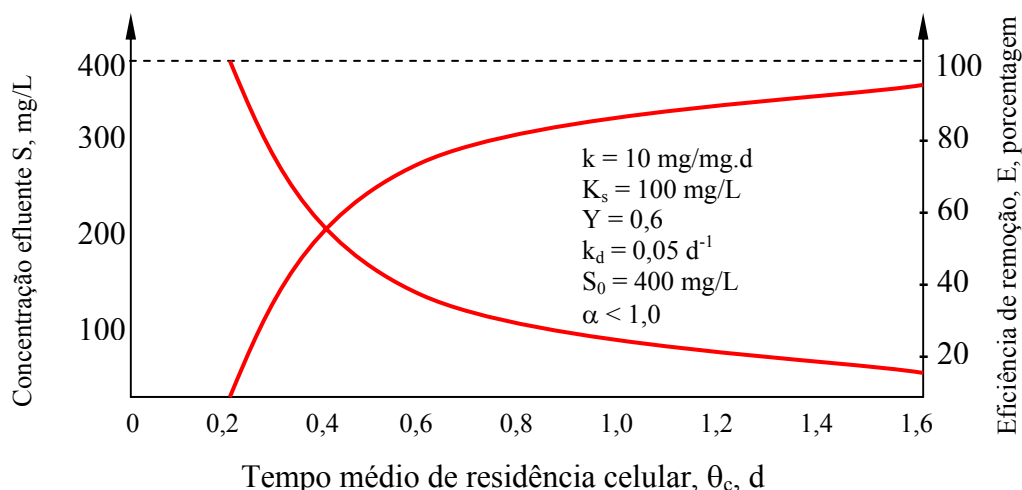


Figura 3.5. Variação da concentração do substrato e da eficiência de sua remoção em função do tempo de residência celular, para esgoto doméstico, num sistema de mistura completa, com recirculação de lodo.

FONTE: Adaptado de METCALF & EDDY (1991).

Analisando graficamente as equações 25 e 26, para um crescimento específico em um sistema de mistura completa com recirculação, para esgoto doméstico, observa-se, na Figura 3.5, que a concentração S e a eficiência E do tratamento estão diretamente relacionadas a θ_c , (METCALF & EDDY, 1991).

Pode-se observar também que há um certo valor de θ_c abaixo do qual a estabilização do esgoto não ocorre. Este valor crítico de θ_c é chamado de mínimo tempo de residência das células θ_c^M . Fisicamente, θ_c^M é o tempo de residência no qual as células são carregadas para fora do sistema ou descartadas do sistema mais rápido do que possam se reproduzir.

Embora VON SPERLING (2002), sugira que o tempo mínimo de residência das células seja maior que o tempo de duplicação celular, METCALF & EDDY (1991), indicam que este tempo pode ser calculado fazendo-se a concentração de substrato afluente igual à concentração efluente, combinando-se as eq. 36 e 46.

$$\frac{1}{\theta_c^M} = Y \frac{k S_0}{K_s + S_0} - k_d \quad (48)$$

Em muitas situações encontradas no tratamento de esgotos, S_0 é muito maior que K_s , então a eq. 48 fica assim reescrita:

$$\frac{1}{\theta_c^M} \approx Y k - k_d \quad (49)$$

Para garantir um tratamento de esgotos adequado, os sistemas biológicos são projetados e operados com um valor de θ_c cerca de 2 a 20 vezes maior que θ_c^M . Com efeito, a razão entre θ_c e θ_c^M pode ser considerado o fator de segurança do processo (SF).

$$SF = \frac{\theta_c}{\theta_c^M} \quad (50)$$

Um modelo cinético para sistema de fluxo em pistão é matematicamente difícil de ser representado, mas LAWRENCE *et al.* (1969) admitem duas simplificações que precedem a aplicação de um modelo cinético para reatores de fluxo em pistão.

1. A concentração de microrganismos no afluente ao reator é aproximadamente a mesma do efluente do reator. Esta imposição aplica-se somente se $\theta_c / \theta > 5$. A concentração média resultante de microrganismos no reator é simbolizada como X_m .
2. A taxa de utilização do substrato é dada pela seguinte expressão:

$$r_{su} = \frac{-k X_m S}{K_s + S} \quad (51)$$

Integrando-se a eq. 49, para o tempo de detenção no tanque e simplificando, obtém-se:

$$\frac{1}{\theta_c} = Yk \frac{(S_0 - S)}{(S_0 - S) + (1 + \alpha) K_s \ln(S_i/S)} - k_d \quad (52)$$

Onde:

S_0 – Concentração no afluente;

S - Concentração no efluente;

S_i - Concentração no afluente, após a diluição com o reciclo.

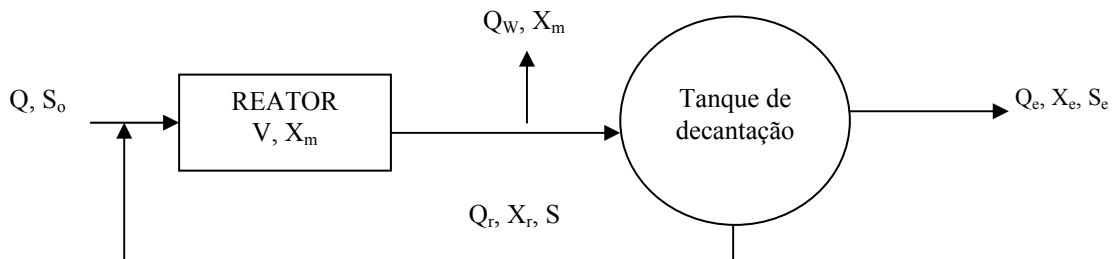


Figura 3.6. Reator de fluxo em pistão com recirculação celular.

FONTE: METCALF & EDDY (1991).

A concentração no afluente, S_i , pode ser escrita conforme a eq. 53:

$$S_i = \frac{(S_0 + \alpha S)}{(1 + \alpha)} \quad (53)$$

Onde:

α – taxa de recirculação

A eq. 52. é similar à eq. 23 que é aplicada a sistema de mistura completa, com ou sem recirculação. A principal diferença entre as duas é que na eq. 52, θ_c também é função da concentração de S_0 no esgoto afluente.

Na prática, o verdadeiro regime de fluxo em pistão é difícil de se obter devido à dispersão longitudinal, embora teoricamente seja muito mais eficiente na estabilização de esgotos que o regime de mistura completa. Esta dificuldade, somada ao fato de que o fluxo em pistão não responde bem a cargas de choque, tende a reduzir as diferenças entre os dois modelos.

BABU RAM *et al.* (1999), determinaram os seguintes coeficientes cinéticos para efluentes de curtume (curtimento ao cromo): taxa de remoção de substrato (k) 1,56 a 2,42 d^{-1} ; coeficiente de produção celular (Y) 0,6128 a 0,4841; coeficiente de decaimento endógeno (K_d) 0,0550 a 0,0840 d^{-1} ; taxa de máximo crescimento específico (μ_m) 0,954 a 1,173 d^{-1} e constante de velocidade média (K_s) 113,14 a 141,69 $mg\ L^{-1}$. Estes coeficientes foram obtidos sob condições de variando de 12 a 34°C. As concentrações de nitrogênio na forma amoniacal foram de 17,7 a 56 $mg\ L^{-1}$ (mínimo e máximo, respectivamente).

3.5. Instalações de Sedimentação para o Processo

É importante ressaltar que o tanque de sedimentação é uma parte integrante do sistema de lodos ativados. O projeto do reator não pode ser considerado independentemente do projeto das instalações de sedimentação associada. Para satisfazer a descarga necessária de sólidos suspensos e DBO_5 , associados aos sólidos suspensos voláteis no efluente e manter θ_c independente de θ , deve-se possibilitar a separação adequada dos sólidos presentes no licor misto e retornar uma determinada fração ao reator.

SARIOGLU (2003) apresenta o processo de lodos ativados com estabilização por contato como uma adequada alternativa ao sistema de lodos ativados convencionais, por apresentar a mesma eficiência com menores custos. A aeração à parte, do lodo recirculado, proporciona uma diminuição em torno de 30% do volume de lodo retido no sistema.

Devido a variações possíveis no processo microbiológico, as características dos sólidos em sedimentação no licor misto poderão ser diferentes em cada estação, dependendo das características do esgoto e de muitas variáveis associadas ao projeto e à operação. Por esta razão, devem ser realizados testes em colunas de sedimentação ao se desenvolverem projetos para uma estação existente.

De acordo com a ABNT (1992), a taxa de aplicação superficial no decantador com sólidos em suspensão inferior a 3.000 mg/L deve ser inferior a 36 $m^3/m^2.d$, com sólidos em suspensão entre 3.000 e 4.500 mg/L , inferior a 24 $m^3/m^2.d$ e com sólidos superior a 4.500 mg/L , inferior a 16 $m^3/m^2.d$.

3.6. Intumescimento do lodo

Intumescimento (*Bulking*) é o termo aplicado à condição em que há superabundância de organismos filamentosos no licor misto. A presença destes organismos causa aos flocos biológicos do reator um grande aumento do volume com perdas maciças da biomassa ativa. Os flocos volumosos não sedimentam bem e são perdidos em grande quantidade no efluente do tanque de sedimentação (METCALF & EDDY, 1991).

Os organismos filamentosos encontrados nos sistemas de lodos ativados incluem uma variedade de bactérias filamentosas, actinomicetos e fungos. As condições que favorecem seu desenvolvimento são numerosas e variam de estação para estação (CLAAS, 1994).

O controle destes organismos é realizado através de diversos procedimentos, incluindo cloração, a adição de peróxido de hidrogênio ao retorno do lodo ativado, alteração da concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração, alteração dos pontos de entrada de esgotos no tanque de aeração, para incrementar a taxa F/M, adição de nutrientes mais importantes (i.e., nitrogênio e fósforo), adição de micronutrientes e fatores de crescimento e, mais recentemente, o uso de seletores. Os seletores constituem-se de pequenos tanques de contato anóxico, onde se promove a mistura prévia do lodo retornado ao esgoto afluente (METCALF & EDDY, 1991).

No caso do nitrogênio, PENG *et al.* (2003), observaram boa decantabilidade do lodo quando a relação DBO/N se manteve em 100/4. Para uma relação DBO/N de 100/3, houve um crescimento excessivo de bactérias filamentosas, que posteriormente deram lugar ao crescimento de Zoogléia viscosa, ocorrendo um inchamento (ou bulking) do lodo não filamentoso. Este comportamento se mostrou igual para uma relação de DBO/N de 100/2. Há, entretanto, um severo desenvolvimento de organismos filamentosos, com acentuados efeitos de bulking quando a relação DBO/N atinge valores de 100/0,94. Estes estudos não envolveram as variações nas concentrações de fósforo. Sabe-se também que elevadas concentrações de sulfetos favorecem o desenvolvimento de organismos filamentosos.

CHEN *et al.* (2003), diminuíram o efeito do bulking utilizando um sistema combinado de lodos ativados seguidos de aeração por contato, no tratamento de efluentes de matadouro, gerando menor quantidade de lodo e com melhor decantabilidade.

3.7. Oxigênio Requerido

VON SPERLING (2002) recomenda que o oxigênio fornecido deva ser suficiente para satisfazer às seguintes demandas:

- Oxidação da matéria carbonácea (oxidação carbonácea e respiração endógena);
- Nitrificação.

CHERNICHARO (2003) propõe a demanda nitrogenada, considerando a desnitrificação, nos cálculos.

a. Cálculo da Demanda Carbonácea

O método baseado na demanda carbonácea total e na remoção do lodo excedente pode ser dado em função da carga de DBO₅ removida, apresentada pela eq. 54:

$$OR_c = \frac{1,46Q(S_0 - S)}{10^3} \quad (54)$$

Onde:

OR_c – Oxigênio Requerido pela demanda carbonácea, kgO_2/d ;

Q – Vazão afluyente, m^3/d ;

S_0 – Concentração do substrato no efluente do reator, g/m^3 (DBO_5 total)

S – Concentração do substrato no afluyente ao reator, g/m^3 (DBO_5 solúvel)

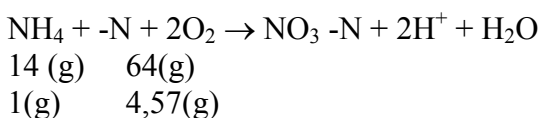
1,46 – Relação DBO_u/DBO_5

10^3 - Fator de conversão, g/kg

b. Cálculo da Demanda Nitrogenada

b.1. Nitrificação

O processo, designado por nitrificação, consiste na conversão a amônia presente em nitrato, pela atividade de bactérias nitrificantes, de acordo com a estequiometria abaixo:

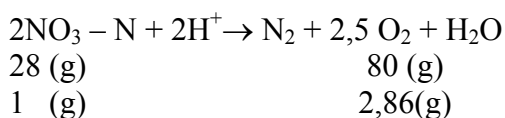


Desta relação observa-se que a oxidação de 1 mol de amônia requer dois mols de oxigênio molecular, ou seja, consumo médio de O_2 para a demanda nitrogenada (oxidação da amônia) é de 4,57 $kg O_2/kgN$ disponível.

b.2. Desnitrificação

Observa-se que a demanda nitrogenada predomina sobre a demanda carbonácea. Neste caso, o consumo de energia torna-se bastante significativo e, adota-se a desnitrificação intencional no tanque de aeração, cujas vantagens são a economia de oxigênio e, conseqüentemente, de energia; economia de alcalinidade; melhor qualidade do efluente e controle de nutrientes.

O processo de desnitrificação corresponde à conversão de nitratos produzidos em nitrogênio molecular, realizado pela liberação do oxigênio para oxidação biológica da matéria orgânica. Estequiometricamente, tem-se:



Ou seja, a redução de 1 kg de nitrogênio na forma de nitrato corresponde à liberação de 2,86 kg de oxigênio. Deduz-se, então que 1 kg de nitrogênio na forma amoniacal requererão 1,71 kgO_2 , para nitrificação e desnitrificação dentro do tanque de aeração. Este processo economiza cerca de 62,58% na demanda de oxigênio e de energia, bem como evitará a desnitrificação dentro do decantador secundário que, pelo desprendimento de bolhas de nitrogênio, provocaria o arraste de sólidos decantados reduzindo a qualidade do efluente final.

O novo cálculo para a demanda nitrogenada, considerando-se agora a manutenção de zonas anóxicas dentro do tanque de aeração, é:

$$OR_N = 4,57 - 2,86 \text{ kg O}_2/\text{kgN}_{\text{disponível}}$$

$$OR_N = 1,71 \text{ kg O}_2/\text{kgN}_{\text{disponível}}$$

Onde:

OR_N - demanda nitrogenada, $\text{kg O}_2/\text{kgN}_{\text{disponível}}$

Escrevendo-se a expressão, em termos da carga aplicada, temos a eq. 55, a seguir:

$$ON_N = \frac{1,71 Q N_0}{10^3} \quad (55)$$

3.8. Remoção de Nutrientes

HU *et al.* (2003a), apontam duas dificuldades na prática para remoção de nutrientes por um sistema de lodos ativados. A primeira é a longa idade do lodo requerido para a desnitrificação e a segunda é o intumescimento do lodo. Os autores propõem a utilização de um sistema de substrato fixo, para onde será transferido o processo de desnitrificação (reação anóxica). Este resultado parece confirmar a experiência de CHEN & LO (2003), que apresentou igualmente uma adequada sedimentação do lodo. HU *et al.* (2003b), recomendam sua aplicação a efluente com elevada relação NTK/DQO (valores superiores a 0,14).

No processo de remoção de fósforo, o aumento na capacidade de sua remoção é apresentado por LIN *et al.* (2003), como sendo um o incremento, dentro de uma comunidade, de bactérias capazes de metabolizá-lo, ao invés do aumento da capacidade de cada microrganismo em fazê-lo. Assim, dentro da comunidade haverá predominância, por sucessão, de Actinobacter e Pseudomonas. HU(b) *et al.* (2003) se referem a grupos de bactérias que metabolizam fósforo, denominados P_O que utilizam somente oxigênio e P_{ON} que utilizam oxigênio e nitrato (mas não nitrito), como aceptores de elétrons e P_{Omn} capazes de utilizar oxigênio, nitrato e nitrito como aceptores de elétrons.

HARPER *et al.* (2003), utilizando um sistema combinado de Reator Anaeróbio e Lodos Ativados (AnA), verificaram uma necessidade cerca de 20% menor fósforo do que o requerido por um sistema de lodos ativados completamente aeróbio, indicando que o sistemas híbrido utilizam mais carbono para a síntese de produtos não retentores de fósforo que o sistema de Lodos Ativados completamente aeróbio.

A remoção biológica de nitrogênio ocorre por processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação há a oxidação biológica da amônia a nitrato, com a utilização do oxigênio molecular presente como agente oxidante, enquanto a desnitrificação se desenvolve pela redução biológica do nitrato a nitrogênio molecular utilizando-se material orgânico como redutor (DA ROCHA, 2003).

As elevadas temperaturas encontradas em países tropicais como o Brasil favorecem o desenvolvimento de bactérias nitrificantes, desta forma, embora a maioria das plantas de tratamento desenvolvidas não preveja o processo de nitrificação, ele ocorrerá. Como consequência deste processo, a desnitrificação será levada a efeito no decantador secundário em função do ambiente anóxico. Conforme VAN HAANDEL & MARAIS (1999), a

produção do nitrogênio molecular no decantador secundário provocará o desprendimento de bolhas que arrastarão consigo partículas de lodo sedimentável, promovendo perda de parte da massa de lodo ativo necessário ao sistema, acarretando também a degradação da qualidade do efluente lançado.

Para sistemas cujo efluente seja rico em nitrogênio, a demanda de oxigênio para nitrificação pode mesmo sobrepujar a demanda carbonácea tornando o sistema de aeração, excessivamente dispendioso. Os sistemas avançados prevêm a desnitrificação no interior do próprio tanque de aeração, criando-se zonas anóxicas onde duas questões são razoavelmente solucionadas:

- o nitrato formado durante a nitrificação, por oxidação da amônia, supre, por sua desnitrificação, parte de oxigênio requerido, liberando nitrogênio molecular, por conseguinte diminuindo os custos da aeração;
- a liberação do nitrogênio, por ocorrer no interior do tanque de aeração, permite boa sedimentabilidade do lodo no decantador secundário.

Além da toxicidade atribuída aos metais pesados (OVIEDO *et al.*, 2002), os efluentes de curtume apresentam grandes quantidades de compostos orgânicos e inorgânicos incluindo substâncias como sais de cromo, sulfetos, amônia e cloretos. De acordo com estudos realizados por VIDAL *et al.* (2003), a toxicidade esteve mais associada às elevadas concentrações de cloretos e amônia.

PAGANS *et al.* (2005), avaliaram a emissão de amônia de cinco efluentes diferentes, dentre eles um originado na indústria de couros e verificaram forte dependência entre as emissões e a temperatura. GRUNDITZ *et al.* (2001), registraram para as mesmas condições de aumento da temperatura, a inibição da nitrificação e a elevação na possibilidade de volatilização de amônia. Segundo PAGANS *et al.* (2005), altas temperaturas afetam a volatilização da amônia e, a elevados valores de pH, os íons não voláteis de amônia são convertidos à forma de amônia volátil.

LIANG *et al.* (2000), registraram diferentes técnicas de remoção de amônia, tais como absorção, adsorção e processos biológicos e citam a biofiltração como uma das mais importantes. O processo de arraste (*stripping*), foi aplicado por EWELL *et al.* (2002), usando aeração intermitente, provocando sensível decaimento da amônia, entretanto, neste caso há limitação na concentração de oxigênio e, em processos aeróbios, há diminuição da atividade biológica.

A elevada salinidade dos efluentes de curtume também é registrada como tendo efeitos inibidores sobre a digestão anaeróbia, principalmente devido aos cátions presentes. LUDZACK *et al.* (1965), se referiram a efluentes hipersalinos gerados em várias indústrias, como sendo de difícil tratamento por processos biológicos convencionais e que conforme LARSEN (1962), é necessário o emprego de bactérias halofílicas. A concentração de sódio próxima a 10 gL^{-1} torna-se inibidora da metanogênese (KUGELMAN *et al.*, 1965; RINZEMA *et al.*, 1988; GOURDON *et al.*, 1989).

OMIL *et al.* (1995), não conseguiram demonstrar, claramente, qualquer efeito tóxico no processamento de efluentes com salinidade próxima às concentrações da água do mar. Isto foi atribuído à provável adaptação da biomassa metanogênica às condições e salinidade do efluente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização da Estação de Tratamento de Efluentes

O curtume localizado no município de Campo Grande, distante 2,5 km do limite urbano da cidade, possui capacidade de processamento de aproximadamente 3.000 couros/dia. O cromo é coletado de forma segregada e segue para o reciclo, após a passagem por peneira estática. O efluente do caleiro é destinado a fertirrigação de áreas de pastagens.

O efluente proveniente das demais unidades de processamento passa por um tratamento preliminar antes de ser conduzido à unidade biológica de tratamento. O pré-tratamento é constituído de uma peneira rotativa, localizada na entrada da caixa de gordura. Após a passagem pela caixa de gordura, o efluente é, então, destinado a um tanque para o tratamento físico-químico (tanque de equalização), onde permanece sob a ação de aeradores com a finalidade de homogeneizá-lo e proporcionar uma prévia remoção de sulfetos. Nesta etapa adiciona-se cal para elevação do pH, preparando-se o efluente para a etapa de floculação e decantação. Esta elevação do pH para valores entre 9,5 e 10, segundo CLAAS (1994), possibilita a dissolução do sulfeto, melhorando o processo de remoção frente a aeração. A Figura 4.1 apresenta, de forma esquemática, o fluxograma da estação de tratamento de efluentes industriais.

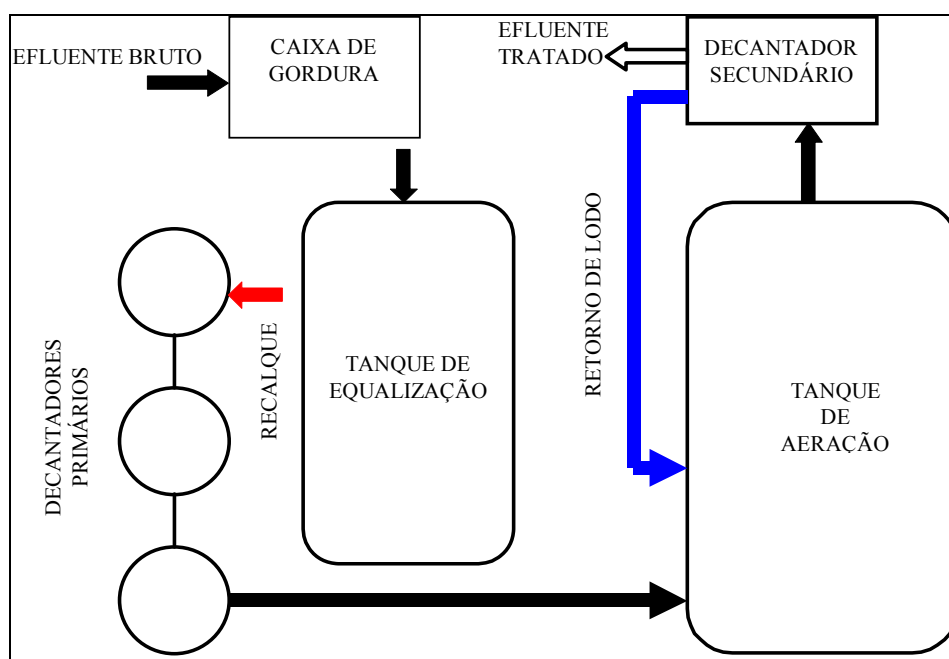


Figura 4.1. Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes do curtume.

Através de uma bomba helicoidal, o efluente é recalcado para os decantadores. As adições de cloreto férrico e de polímero são feitas na linha de recalque e na entrada dos decantadores, respectivamente.

Após a decantação, o efluente segue para o sistema de lodos ativados, constituído por um reator biológico dotado de aeradores de superfície, similares aos instalados no tanque de equalização do tratamento físico-químico. O decantador secundário é de geometria prismática, dotado de ponte raspadora e bomba de retorno de lodo.

4.2. Determinação da Eficiência da Estação de Tratamento

A determinação da eficiência da estação consistiu na remoção das concentrações médias de entrada e saída dos parâmetros DQO e DBO_5 , durante o período considerado para a realização deste estudo.

4.2.1. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO SISTEMA

As características físicas do reator foram determinadas através dos dados do projeto original existente e posteriormente confrontadas com o levantamento de campo. As dimensões, apresentadas na Figura 4.2, a meia profundidade útil, são: 31,30 m de comprimento, 18,50 m de largura e 4,5 m de profundidade útil, resultando no volume total de 2606 m³.

As vazões foram medidas a partir da vazão real da bomba localizada na saída do tratamento físico-químico, por meio de medição direta de vazões da instalação de recalque, onde se determinou o tempo de enchimento dos decantadores primários a partir do funcionamento da bomba instalada.

Após a verificação da vazão da bomba, procedeu-se a instalação de um horímetro, donde se tornou possível o registro das vazões diárias.

Efetuuou-se, também, o registro diário da quantidade de couros processados.

De posse destes valores, foi possível estabelecer uma relação entre o consumo diário de água e quantidade de couros.

Importa observar que, durante o mês de fevereiro de 2006 houve necessidade de manutenção do conjunto motobomba, o que resultou na exclusão dos dados relativos às vazões daquele mês, nos cálculos do consumo.

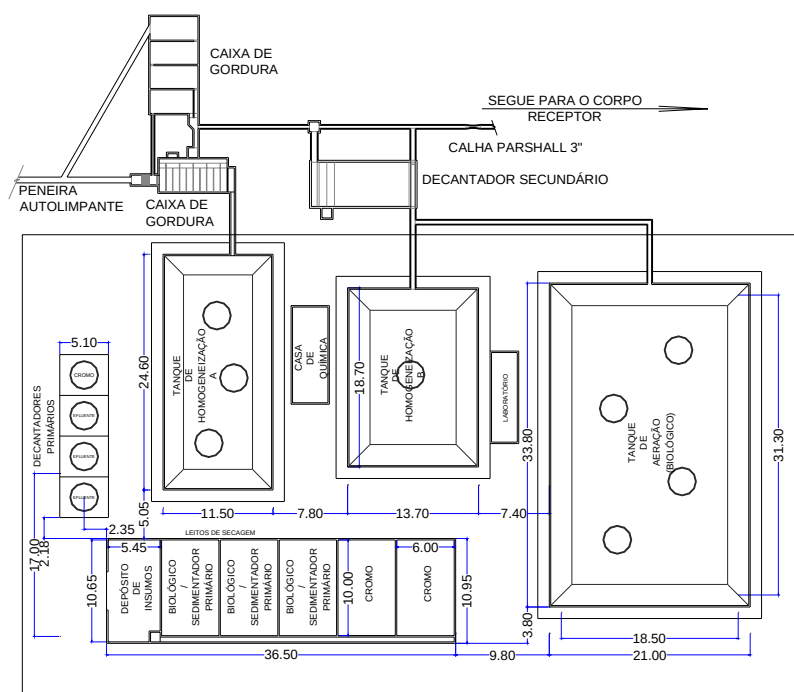


Figura 4.2. Planta do sistema de tratamento de efluentes do curtume.

A planta do sistema de tratamento obedece ao fluxo descrito na Figura 4.1. No período de desenvolvimento dos estudos, o tanque de homogeneização B não se encontrava em operação.

O sistema de retorno de lodo prevê reciclo à taxa de 100% da vazão inicialmente prevista (35 m³/h). Como não houve redimensionamento da bomba de retorno de lodo, esta vazão corresponde atualmente à taxa de 138%.

4.2.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Para determinação da eficiência da planta de tratamento industrial, foram realizadas coletas de amostras simples, em função do reator se apresentar como mistura completa, o que lhe confere homogeneidade espacial.

As campanhas de coleta e análise, consideradas neste estudo, compreendem um período de seis meses, embora este procedimento seja rotineiro e seja realizado continuamente na estação, como parte do automonitoramento. A restrição destes registros ao período dos estudos, visa avaliar a aplicabilidade do modelo às características reais da estação, na tentativa de se estabelecer uma correlação entre os valores obtidos no modelo de bancada e o comportamento da estação em escala plena.

A Tabela 4.3, relaciona os parâmetros físicos e químicos analisados, técnicas analíticas aplicadas e as unidades adotadas.

A coleta e preservação das amostras foram realizadas segundo as recomendações do Standard Methods For Examination of Water and Wastewater (APHA 21th, 2005).

Para a caracterização físico-química das amostras serão utilizadas técnicas preconizadas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA 21th, 2005).

Tabela 4.3. Parâmetros analisados e técnicas analíticas utilizadas.

Parâmetros	Unidade	Técnica Analítica
pH	-	Potenciométrico
DBO ₅	mgL ⁻¹	Azida modificado
DQO	mgL ⁻¹	Dicromato, refluxo fechado
NTK	mgL ⁻¹	Macro-Kejldahl
N. Amoniacal	mgL ⁻¹	Titulométrico
N. Orgânico	mgL ⁻¹	Diferença entre NTK e N. Amoniacal
Nitrato	mgL ⁻¹	Espectrofotométrico, com adição de salicilato de sódio
Fosfato Total	mgL ⁻¹	Cloreto estanso
S. Sedimentáveis	mL L ⁻¹	Matéria sedimentável
Sólidos Totais	mgL ⁻¹	Resíduo total seco a 103 - 105 °C
Sólidos Totais Fixos	mgL ⁻¹	Resíduos totais fixos e voláteis a 550 °C
Sólidos Totais Voláteis	mgL ⁻¹	Resíduos totais fixos e voláteis a 550 °C
Cromo Total	mgL ⁻¹	Absorção atômica
Cromo Trivalente	mgL ⁻¹	Titulométrico
Cromo Hexavalente	mgL ⁻¹	Absorção atômica
Condutividade	µS/cm	Potenciométrico
Óleos e Graxas	mgL ⁻¹	Extração em Soxhlet
Coliformes Totais	NMP/100mL	Tubos Múltiplos
Coliformes Fecais	NMP/100mL	Tubos Múltiplos

4.3. Determinação dos Coeficientes Cinéticos

Para o desenvolvimento do estudo dos coeficientes cinéticos envolvidos no tratamento dos efluentes, foram construídos dois reatores em escala de bancada. O funcionamento é apresentado no diagrama da Figura 4.4. Neste caso o licor misto é mantido em constante agitação pelo próprio aerador, não há recirculação do lodo e o afluente é dirigido continuamente ao reator.

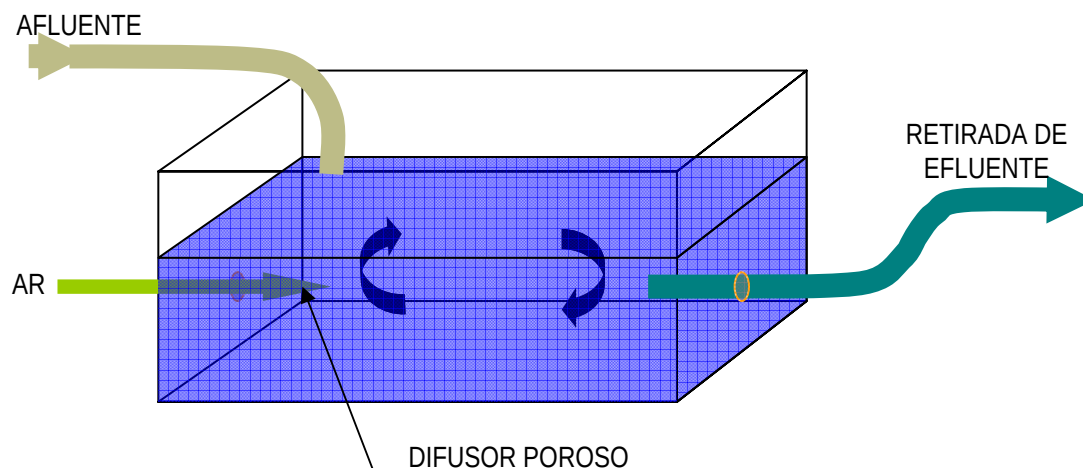


Figura 4.4. Esquema de funcionamento dos reatores em escala de bancada.

Construíram-se reatores de configuração cilíndrica, com as seguintes características: o primeiro reator, reator A, com diâmetro interno de 250 mm, altura útil de 0,30 m, totalizando o volume de 15 L; o segundo, reator B, com diâmetro interno de 200 mm, altura útil de 0,32 m, totalizando o volume de 10 L. Os reatores foram confeccionados em PVC e o sistema de aeração do reator A é composto de um difusor de membrana de borracha, tipo bolha fina, com base e anel de retenção de polipropileno, diâmetro total de 260 mm conexão BSP $\frac{3}{4}$ ", marca Environquip, modelo AIRFLEXTM DISC (Figura 4.5). O sistema de alimentação de ar do reator B é feito com pedra porosa.

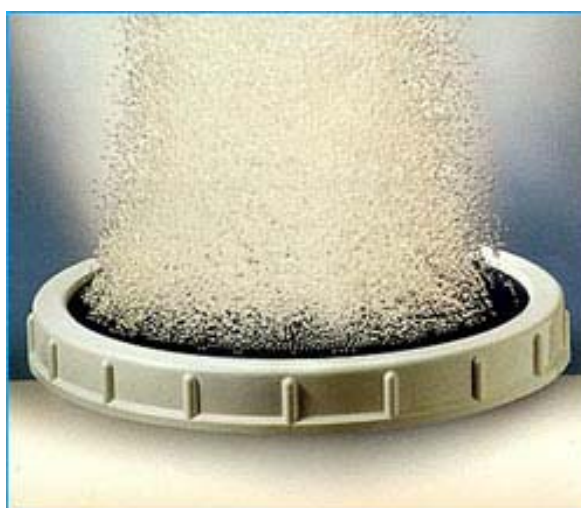


Figura 4.5. Difusor de membrana de borracha AIRFLEXTM DISC.

Ambos os reatores-piloto foram concebidos sem a recirculação de lodo, desta forma, para efeito dos cálculos dos coeficientes cinéticos tem o tempo de detenção hidráulica igual à idade das células ($\theta = \theta_c$).

O suprimento de ar foi fornecido pela indústria, que disponibilizou uma estrutura específica para o desenvolvimento dos estudos.

A medição de ar injetado no sistema é realizada através de rotâmetros de ar comprimido, modelo UNITEC, com escala de 0 a 15 L/minuto, aferido a 21°C com 3,5 kgf/cm² (Figura 4.6). Um sistema de barrilete foi montado para permitir a ampliação da injeção de ar, com a instalação de mais um rotâmetro, caso a vazão requerida seja superior à escala do rotâmetro. Esta extensão do barrilete foi utilizada para alimentação do reator B, colocado em operação a posteriori.



Figura 4.6. Montagem dos reatores piloto.

A dosagem do afluente ao reator foi feita através de bomba dosadora marca HIDRO-TEC, modelo BDE, 220V, com capacidade para 5L/h, conforme ilustrado na Figura 4.7.



Figura 4.5. Detalhe do rotâmetro de ar comprimido.

O afluente ao reator de bancada foi obtido a partir do decantador primário. Aliquotas foram coletadas e previamente decantadas por um período de 30 minutos. Em seguida, acondicionadas em um recipiente até atingir o volume de 50 L.



Figura 4.6. Bomba dosadora utilizada para alimentação dos reatores.

A conservação do afluente acondicionado foi feita em um refrigerador com capacidade de 150 L (Figura 4.7). Este acondicionamento tem por objetivo evitar prolongados períodos de estocagem, bem como armazenar quantidade suficiente para a realização dos experimentos, considerando-se a possibilidade de diminuir das alterações de suas características físico-químicas decorrentes de variações no processo industrial.



Figura 4.7. Acondicionamento do efluente para alimentação dos reatores.

Para aclimação do lodo procedeu-se o enchimento do reator de bancada com 15 L de licor misto proveniente do tanque de aeração da planta de tratamento industrial. Em seguida,

fez-se a neutralização com ácido fosfórico, não só para se impor um conveniente pH para atividade microbológica (entre 6,8 e 7,2) como também garantir o fornecimento de fósforo ao licor misto (BEAL *et al.*, 2006). O pH, entretanto, manteve-se em torno de 8,2.

A aeração nos reatores foi mantida a uma taxa de 10 L/min de vazão de ar e a concentração de oxigênio dissolvido no licor misto manteve-se acima de 5 mg/L.

A temperatura nos reatores foi mantida em $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ através de bastão aquecedor, de 10 W, associado a um termostato regulado para 20°C .

Definiu-se o estado de equilíbrio, para os reatores em escala de bancada, como sendo o momento a partir do qual se obtivesse a reprodutibilidade nas análises das concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e de demanda química de oxigênio (DQO) no licor misto (KARGI *et al.*, 2003). A partir da reprodutibilidade e dos resultados fizeram-se novas avaliações para as diferentes vazões.

As análises foram realizadas para os seguintes tempos de detenção: 0,73 d, 1,74 d, 1,79 d, 190 d, 278 d, que foram obtidos a partir da variação da vazão da bomba alimentadora dos reatores. As técnicas analíticas aplicadas para determinação de DQO e SSV são as mesmas descritas na Tabela 4.2.

Os procedimentos para a determinação dos coeficientes cinéticos, a partir dos reatores em escala de bancada foram conduzidos determinando-se as concentrações de Sólidos Suspensos Voláteis (X) e DQO afluente (S_0) e efluente (S), nestes reatores, diariamente para cada um dos tempos de detenção: 0,73 d, 1,74 d, 1,79 d, 190 d, 278 d, até sua respectiva estabilização:

A linearização da equação que relaciona os coeficientes k e K_s , X, S_0 , S e θ se faz igualando-se as equações 11 e 24:

$$r_{SU} = -\frac{kXS}{K_s + S} \quad (11)$$

$$r_{SU} = -\frac{Q}{V_r}(S_0 - S) = -\frac{(S_0 - S)}{\theta} \quad (24)$$

$$\frac{kXS}{K_s + S} = \frac{(S_0 - S)}{\theta} \quad (32)$$

Dividindo-se ambos os membros por X:

$$\frac{kS}{K_s + S} = \frac{(S_0 - S)}{X\theta} \quad (33)$$

Invertendo-se a eq. 33 obtém-se sua linearização na forma da eq. 34:

$$\frac{X\theta}{(S_0 - S)} = \frac{K_s}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (34)$$

A substituição dos resultados obtidos, na equação 34, determinará os coeficientes cinéticos K_s e k , a partir da representação gráfica dos pares ordenados, conforme o gráfico da Figura 4.8. Indiretamente obtêm-se os valores de K_s e k . A determinação se faz calculando-se os valores de k , que corresponde ao inverso do coeficiente linear da reta ($1/k$) e de K_s , a partir do seu coeficiente angular (K_s/k), conforme apresenta a Figura 4.8.

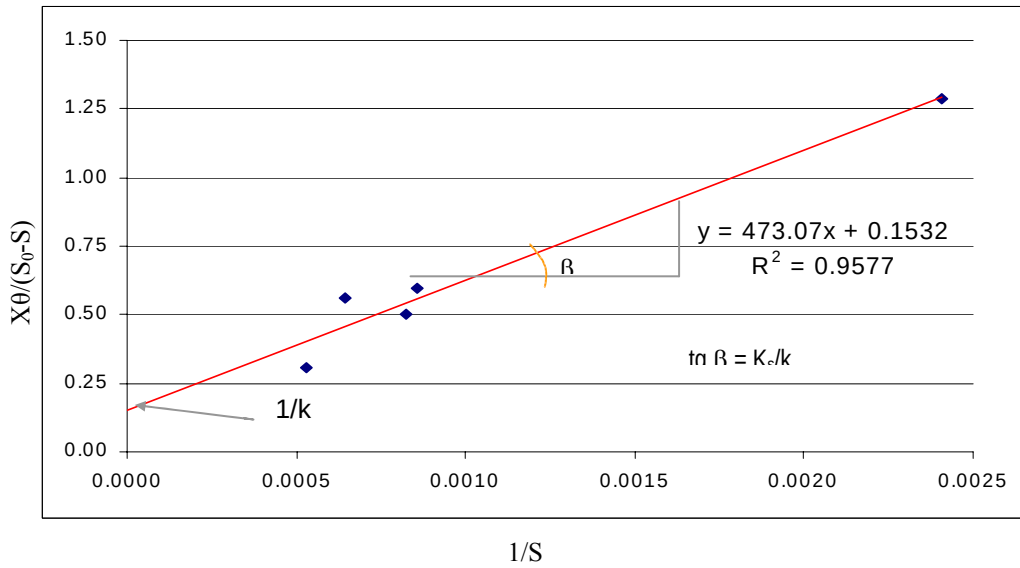


Figura 4.8. Gráfico de $X\theta/(S_0-S)$ versus $1/S$.

De maneira análoga, conhecendo-se r_{su} , X e θ_c , faz-se a determinação dos coeficientes Y e k_d , por substituição na equação 23. A partir da representação gráfica dos pares ordenados $((S-S_0)/X \theta_c; 1/\theta_c)$ efetua-se a regressão linear dos pontos, obtendo-se a reta de melhor ajuste (Figura 4.9).

$$\frac{1}{\theta_c} = -Y \frac{r_{su}}{X} - k_d \quad (23)$$

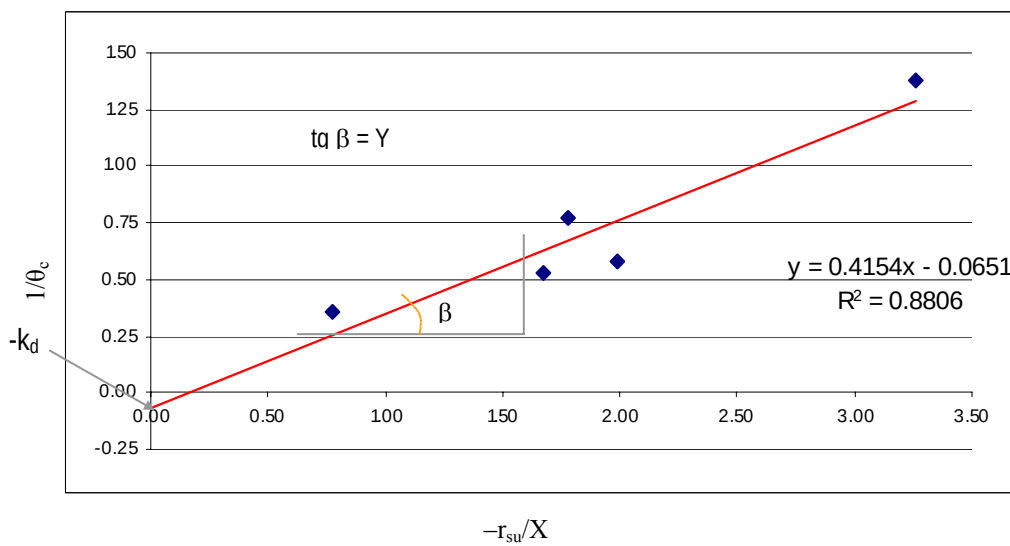


Figura 4.9. Representação gráfica de $1/\theta_c$ versus $-r_{su}/X$.

Os valores de Y e k_d se obtêm diretamente a partir do cálculo dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na obtenção dos dados relativos à quantidade de efluente gerado por quantidade de couros processados, embora haja um histórico consistente dos dados desta unidade, anteriores a 2004, inclusive, foram utilizados os dados de dezembro de 2005 a maio de 2006. Dados mais atuais. No intuito de se diminuir a influência de possíveis variações nas técnicas de processamento, implantadas. A Tabela 5.1 apresenta os valores registrados de vazão e da quantidade de couros processados no transcorrer do período de dezembro de 2005 a maio de 2006.

Tabela 5.1. Consumo diário de água e quantidade de couros processados.

mês/ano	Dez/05		jan/06		fev/06		mar/06		abr/06		mai/06	
Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³/d)	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³/d)	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³)	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³/d)	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³/d)	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado (m³/d)
1	2581	332,17	0	0,00	2101	264,04	2456	194,86	767	289,81	0	0,00
2	3127	336,41	340	281,34	2166	249,92	2185	263,69	0	238,98	2750	258,04
3	2500	282,05	2815	303,23	3333	298,64	3268	269,69	2569	240,04	3110	267,93
4	0	151,79	2392	299,70	3167	251,69	2040	270,75	3160	253,45	2888	244,63
5	2353	326,53	2374	330,76	0	0,00	0	150,38	3173	267,22	2859	294,05
6	3280	449,72	3305	298,64	3391	292,64	2949	177,56	1907	262,28	2100	286,99
7	1895	326,17	2179	307,11	3167	290,52	3048	320,52	2859	272,16	0	240,04
8	2626	331,47	0	201,56	2781	287,69	3055	325,47	1782	286,99	2268	220,27
9	3429	333,23	2464	268,63	3138	289,81	2533	435,25	0	318,76	2925	231,22
10	2765	351,59	2486	268,28	3930	248,87	2696	282,40	2950	234,39	2405	274,28
11	0	196,62	1780	329,70	2962	354,41	2400	341,35	1753	312,40	2060	281,69
12	2398	242,51	2270	405,95	0	308,17	0	265,10	2932	166,26	2089	295,81
13	3300	297,93	3210	333,23	2445	318,76	2768	260,16	1995	263,34	2218	304,29
14	2791	284,87	2784	363,59	3166	244,98	1944	245,33	0	0,00	0	114,37
15	2636	245,33	0	208,98	3428	227,68	2831	252,04	264	282,05	1772	271,46
16	2482	286,99	1890	204,03	2746	294,76	2220	333,23	0	238,98	1850	266,87
17	2375	246,75	2998	239,69	2727	310,29	3270	324,76	2113	258,40	2214	260,16
18	0	236,16	2410	205,80	2396	260,87	2258	339,23	2668	165,56	2630	264,75
19	2530	240,75	2013	279,22	0	305,70	0	352,29	3080	152,14	2140	267,93
20	3341	324,41	2703	294,05	2140	267,57	2609	248,87	2396	230,86	1610	250,63
21	2277	354,77	1317	258,75	2810	275,34	2368	297,23	1370	276,05	0	364,65
22	2241	297,93	0	145,44	2696	268,63	2543	294,05	2516	237,57	1581	291,58
23	2873	337,11	2028	234,39	2962	229,10	2388	312,76	0	122,49	1630	290,87
24	1400	296,87	2569	237,22	3516	283,11	2478	317,35	2570	222,74	2162	263,34
25	0	0,00	2549	243,22	1722	330,41	2054	369,59	2234	262,28	1415	264,40
26	2598	303,23	2093	249,22	0	184,97	0	208,27	2583	242,51	1654	276,40
27	3446	286,28	3307	291,23	1948	195,21	2415	288,05	1171	245,34	1167	273,22
28	2202	246,04	2000	281,34	650	141,91	1835	343,12	2860	225,21	0	187,44
29	2687	250,63	0	163,09	0	0	2425	354,41	1620	403,83	2278	248,16
30	3048	268,63	2741	233,69	0	0	2100	301,82	0	0,00	1430	272,16
31	0	253,81	2379	244,98	0	0	2865	273,58	0	0	2470	230,16
Média diária	2661	281	2361	258	2729	259,85	2519	290,75	2221	232	2141	253
Desvio padrão	488	76	629	74	704	68,16	390	59,55	774	82	520	62
Dispersão relativa	18%	27%	27%	29%	26%	26%	16%	20%	35%	35%	24%	25%

Em função dos valores da tabela 5.1, uma correlação linear pode ser estabelecida a partir da média mensal os valores. A tabela 5.2 também inclui, além das vazões médias mensais, os valores médios mensais de pH, temperatura, condutividade e sólidos sedimentáveis, diariamente monitorados.

Tabela 5.2. Valores médios mensais dos parâmetros com avaliação diária.

Data	Volume tratado	Volume tratado	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)		Quantidade de Couro	Efluente Gerado / Quantidade de couro processado
	m³	m³/d	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	un	L/un
dez/05	8718,75	281,25	8,00	8,00	41,29	40,42	20,18	19,81	140,00	0,00	69181	126,03
jan/06	8006,04	258,26	8,0	8,0	41,7	40,6	22,01	21,02	209,1	0,0	61396	130,40
fev/06*	7275,68	234,70	8,0	8,0	43,0	40,4	21,02	21,22	206,8	0,0	65488	111,10
mar/06	9013,15	290,75	8,0	8,0	42,4	41,4	19,54	19,86	239,4	0,0	68001	132,54
abr/06	6972,10	232,40	8,0	8,0	39,9	37,1	20,16	19,95	211,7	0,0	53292	130,83
mai/06	7857,78	253,48	8,0	8,0	37,0	33,6	21,56	21,25	239,4	0,0	55675	141,14
Média	7824,95	253,92	8,00	8,00	40,81	38,61	20,86	20,66	221,24	0,00	60770	128,76

A produção média diária, calculada a partir da razão entre quantidade de couros processados e dias trabalhados, é de 2.440 couros/dia.

Considerando que o efluente doméstico é coletado e tratado segregadamente, atribui-se à geração de efluentes industriais o comportamento descrito no gráfico da Figura 5.3.

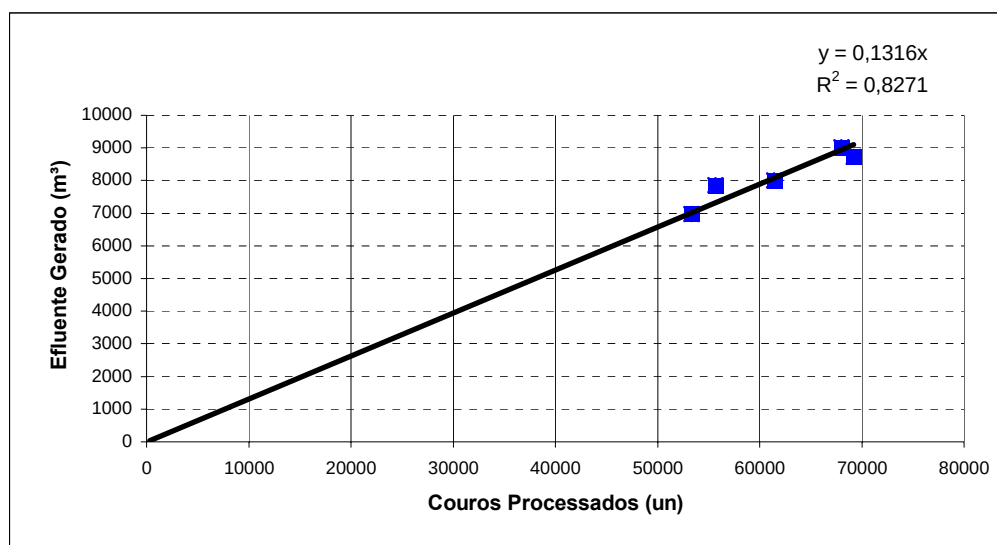


Figura 5.3. Gráfico Efluente Gerado *versus* Quantidade de Couro Processado.

O processamento do couro salgado interfere no coeficiente de correlação, aumentando o coeficiente angular da reta. O valor observado para o mês de fevereiro de 2006 não foi considerado na composição do gráfico, visto que, neste período, o sistema de bombeamento passou por manutenção, havendo uma série incompleta de dados.

Do gráfico da Figura 5.3, tem-se que a relação entre o volume de efluente gerado por unidade de couro processado é da ordem de 131,6 L. Ao se considerar o mês de fevereiro de 2006, com os dados disponíveis, obtém-se a média de 128,76 L/un (Tabela 5.2), que corresponde a uma variação de 2,15%.

Calculando-se a contribuição média diária de efluente, gerada pelo curtume no qual este trabalho foi desenvolvido, cujo processamento médio de peles é de 2.440 unidades por dia e, o consumo médio de água é de 128,76 L/unidade, obtém-se:

$$Q = Q_{un} \times n$$

Onde

Q = vazão média diária, m³/d

Q_{un} = contribuição unitária, m³/unidade de couro processado

n = unidade de couro processado

$$Q = 314,17 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$$

Segundo CLAAS *et al.* (1994), o consumo médio de água é da ordem de 755% da massa de peles processadas. Considerando o peso médio de 26 kg por pele (BRAILE *et al.* 1993), estes dados, habitualmente utilizados em projetos, conduzem a um consumo de:

$$Q = n \times p \times C_p$$

Onde

p = peso médio unitário, kg/unidade

C_p = consumo por peso, m³/kg

$$Q = 478,97 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$$

para curtume que processe 2.440 couros/dia.

A variação observada entre a literatura e os dados levantados é de 34,41%, a menor.

A avaliação da planta de tratamento nos leva a determinar algumas características operacionais.

O tempo de detenção hidráulica no tanque de aeração, baseado nos dados da tabela 5.2 é obtido através da expressão:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (56)$$

Onde

V = volume do reator, m³

Q = vazão média afluyente à estação, m³ d⁻¹

$$TDH = 2.606 \text{ m}^3 / 314,17 \text{ m}^3/\text{d} = 8,30 \text{ d}$$

As descargas do lodo em excesso correspondem a 1/10 da vazão de recirculação, o que confere à idade da célula (θ_c) um período de 10 dias.

Embora o despejo industrial receba tratamento físico-químico, convencionou-se chamá-lo efluente bruto, mesmo após a passagem pelo tratamento físico-químico, uma vez que o objeto deste estudo é o sistema de lodos ativados, e esta denominação designa melhor o

afluente ao reator biológico, enquanto o efluente tratado é uma alusão ao saída do sistema de lodos ativados.

A análise físico-química e microbiológica, do efluente bruto, assim denominado, é apresentada na tabela 5.4 a seguir, sendo o resultado das avaliações mensais de amostras simples.

Tabela 5.4. Características do efluente bruto do curtume.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto								
		dez/05	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	Média	Desvio Padrão	Dispersão Relativa
pH		8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	0,00	0%
Temperatura	°C	41,29	41,71	43,04	42,39	39,93	36,97	40,89	2,19	5%
Condutividade	µS/cm	20,18	22,01	21,02	19,55	20,17	21,56	20,75	0,94	5%
Óleos e Graxas	mgL ⁻¹	150	190	167	934	842	660	491	363	74%
Sólidos Totais	mgL ⁻¹	30.810	28.240	29.534	31.324	25.892	20.902	27.784	3.896	14%
Sólidos Fixos	mgL ⁻¹	19.280	18.270	16.062	20.832	18.090	14.410	17.824	2.289	13%
Sólidos Voláteis	mgL ⁻¹	11.530	9.970	13.472	1.0492	7.802	6.492	9.960	2.521	25%
DQO	mgL ⁻¹	4.982	3.687	4.240	5.390	6.099	4.930	4.888	848	17%
DBO _{5,20}	mgL ⁻¹	1.560	1.320	1.435	1.920	2.016	1.640	1.649	272	17%
N Amoniacal	mgL ⁻¹	1.623	2.800	3.460	4.360	4.740	3.120	3.351	1123	34%
Cromo Trivalente	mgL ⁻¹	175,2	1037,9	157,3	220,3	235,8	621,2	408,0	353,3	87%
Sólidos Sedimentáveis	mLL ⁻¹	140	209	206	239	211	239	207	36	18%
NTK	mgL ⁻¹	NA	NA	4620	NA	NA	4000	4310	438	10%
N. Nitrato	mgL ⁻¹	NA	NA	1,7	NA	NA	0,4	1,1	0,9	88%
Fósforo Total	mgL ⁻¹	NA	NA	26,9	NA	NA	44,5	35,7	12,4	35%
Ferro Total	mgL ⁻¹	NA	NA	4	NA	NA	11,8	7,9	5,5	70%
Coliformes Totais	NMP/100mL	NA	NA	1,30E+04	NA	NA	1,20E+05	6,65E+04	7,57E+04	114%
Coliformes Fecais	NMP/100mL	NA	NA	6,30E+03	NA	NA	1,60E+04	1,12E+04	6,86E+03	62%

NA – Não Analisado

As características aqui apresentadas indicam que a concentração média de substrato, expressa em termos de DQO, excede em 20% a concentração citada por CLAAS (1994), mas se mantém próximo ao desvio padrão dos dados obtidos. As concentrações de nitrogênio total, 4.310 mgL⁻¹, se comparadas com os dados de VIEIRA (2003), 239 mgL⁻¹, entretanto, são superadas em quase de 18 vezes. Essas variações sugerem que todo efluente industrial, mesmo sendo de igual tipologia, apresenta característica distinta, devendo ser estudados caso a caso.

Uma comparação dos dados de BRAILE *et al.* (1993), os dados fornecidos por CLAAS (1994), e os valores obtidos do gráfico da Figura 5.3 e Tabela 5.4, as cargas para um curtume que processe 2.400 couros/d, são apresentados na Tabela 5.5:

Tabela 5.5. Análise comparativa entre os dados da literatura e os resultados experimentais.

Parâmetros	Unidade	CLAAS (1994) e BRAILE (1993)	Dados Experimentais
Consumo (L/couro)	L/couro	241,60	131,6
DQO	mgL ⁻¹	4.000	4.888

DBO ₅	mgL ⁻¹	1.800	1.649
DBO ₅ / DQO	mgL ⁻¹ / mgL ⁻¹	0,45	0,34
C _{DQO}	kgDQO d ⁻¹	2.323	1.543
C _{DBO5}	kgDBO d ⁻¹	1.045	520

C_{DQO} – Carga mássica de DQO

C_{DBO5} – Carga mássica de DBO₅

Verifica-se, portanto, que no caso em estudo há redução da ordem de 66% da carga de DQO, e de 50% da DBO₅, gerada pela indústria, em relação aos encontrados na literatura. Estas reduções podem estar relacionadas à dinâmica tecnológica do processo e dos produtos utilizados no curtimento, tornando menor o consumo de água e insumos, nesta indústria estudada.

Os requisitos mínimos para nutrientes, usualmente citados na literatura são da ordem de 100:5:1, em termos de DBO₅:N:P, para lodos ativados convencionais. As concentrações respectivas, presentes no efluente bruto (Tabela 5.4), se apresenta como 100:261,5:2,17. Notadamente, as concentrações de nutrientes atendem às necessidades do metabolismo bacteriano.

Uma avaliação da concentração de sólidos suspensos voláteis, realizada no interior tanque de aeração (licor misto), indica a concentração de 3.000 mgSSVL⁻¹ no licor misto. As análises físico-químicas e microbiológicas que caracterizam o efluente industrial tratado são apresentadas na tabela 5.6, sendo resultados das avaliações mensais.

Embora a eficiência média, do sistema biológico, seja de 91%, indicada na Tabela 5.9, tanto para a remoção de DBO₅, quanto de DQO, a relação DBO₅/DQO para o efluente bruto seja da ordem de 33,72%, sugerindo média biodegradabilidade. O mecanismo de remoção pode estar parcialmente associado à sedimentação, posto que esta relação pode representar a presença de material celular de difícil biodegradabilidade. Este material pode se constituir de células epiteliais, células do tecido adiposo ou mesmo microrganismos, principalmente bactérias, como organismos coliformes ou outros saprófitas que se encontram em meio ao material processado, e que vêm compor o efluente originado na indústria.

Tabela 5.6. Características físico-químicas e microbiológicas do efluente industrial tratado.

Parâmetro	Unidade	Efluente Tratado								
		dez/05	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	Média	Desvio Padrão	Dispersão Relativa
pH	-	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	0,00	0%
Temperatura	°C	40,42	40,61	40,36	41,39	37,07	33,67	38,92	2,98	8%
Condutividade	µS/cm	19,81	21,02	21,22	19,86	19,95	21,25	20,52	0,71	3%
Óleos e Graxas	mgL ⁻¹	98	100	97	203	110	547	193	178	93%
Sólidos Totais	mgL ⁻¹	18.540	20.942	24.750	24.930	20.532	15.826	20.920	3.536	17%
Sólidos Fixos	mgL ⁻¹	11.856	13.044	15.224	15.656	12.836	9.722	13.056	2.194	17%
Sólidos Voláteis	mgL ⁻¹	6.684	7.898	9.526	9.274	7.696	6.104	7.864	1.362	17%
DQO	mgL ⁻¹	256	243	304	693	604	552	442	197	45%
DBO ₅	mgL ⁻¹	91,2	87	98	220	210	186	149	63	42%
N. Amoniacal	mgL ⁻¹	1.665	1.860	2.480	2.620	1.520	2.520	2.111	485	23%

Cromo Trivalente	mgL ⁻¹	2,9	1,6	2,1	3,3	2,6	5,5	3,0	1,4	45%
Sólidos Sedimentáveis	mLL ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0	
Turbidez**	UNT	NA	NA	263	NA	NA	242	253	15	6%
NTK**	mgL ⁻¹	NA	NA	2540	NA	NA	2840	2690	212,1	8%
N. Nitrato**	mgL ⁻¹	NA	NA	0,33	NA	NA	0,10	0,20	0,20	76%
Fósforo Total**	mgL ⁻¹	NA	NA	2,13	NA	NA	3,30	2,70	0,80	30%
Ferro Total**	mgL ⁻¹	NA	NA	0,3	NA	NA	0,8	0,6	3,54E-01	64%
Cor Aparente**	mgL ⁻¹	NA	NA	20	NA	NA	20	20	0	0%
Coliformes Totais	NMP/100mL	NA	NA	3,70E+03	NA	NA	3,10E+03	3,40E+03	4,24E+02	12%
Coliformes Fecais	NMP/100mL	NA	NA	<100	NA	NA	1,20E+02	1,10E+02	<1,41E+01	13%

**Parâmetros analisados trimestralmente

NA – Não Analisado

A remoção de 2 unidades log de organismos termotolerantes (coliformes fecais), apresentada na Tabela 5.6, embora não seja significativa a ponto de representar uma desinfecção, indica ambiente adverso à sua sobrevivência, podendo ocorrer o mesmo com outros organismos presentes.

Tabela 5.7. Remoção de DBO₅ e DQO nos meses de janeiro / 2006 a maio / 2006.

Parâmetros	Unidade	dez/05	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	Média	Desvio Padrão	Dispersão Relativa
DQO Removida	mg/L ⁻¹	4726	3444	3936	4697	5495	4378	4446	709	16%
DBO Removida	mg/L ⁻¹	1469	1233	1337	1700	1806	1454	1500	217	14%

A análise comparativa da variação entre a DBO₅ removida e a DQO removida pelo sistema, conforme apresentado na Tabela 5.6, considerando-se os meses de janeiro a maio de 2006, apresenta uma boa correlação $R^2 = 0,9361$, apresentada no gráfico da Figura 5.8, o que sugere que as avaliações de remoção de carga orgânica podem ser conduzidas através das análises das variações de DQO afluente e efluente.

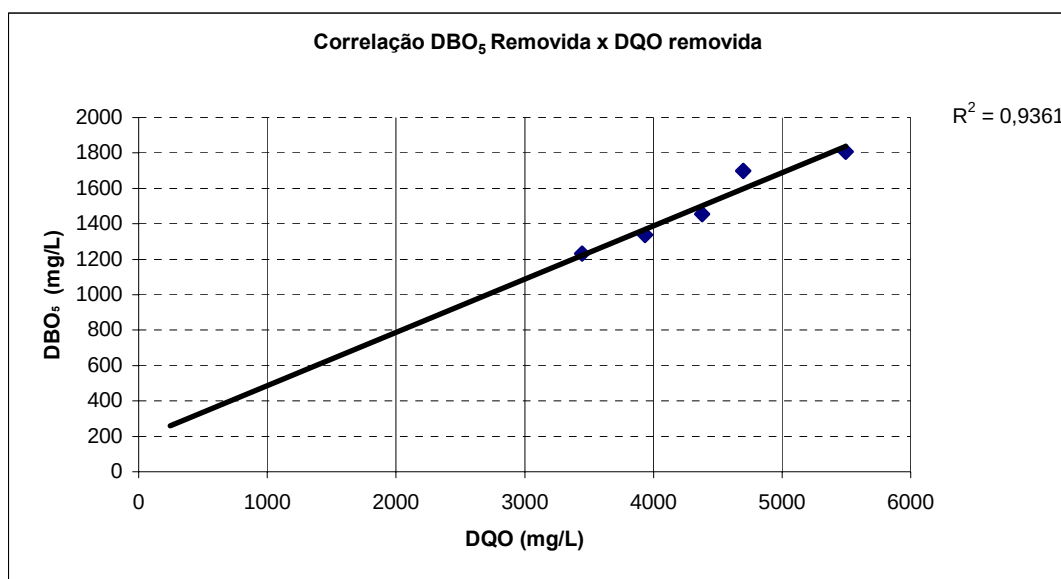


Figura 5.8. Gráfico da correlação DBO₅ removida e DQO removida.

Não foi possível estabelecer uma boa correlação entre a concentração de Nitrogênio Amoniacal efluente e a DQO removida do sistema (Tabela 5.9). Gráficamente, nas Figuras 5.10 e 5.11 a tendência à diminuição da atividade metabólica parece estar mais relacionada com o aumento da concentração do cromo afluente.

Tabela 5.9. Remoção de DQO e concentrações de N. Amoniacal Remanescente e Cromo Trivalente afluente durante os meses de dezembro / 2005 a maio / 2006.

Parâmetros	Unidade	dez/05	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	Média	Desvio Padrão
DQO Removida	mgL ⁻¹	4.726	3.444	3.936	4.697	5.495	4.378	4.446	709
N. Amoniacal Efluente	mgL ⁻¹	1.665	1.860	2.480	2.620	1.520	2.520	2.111	485
Cromo Trivalente	mgL ⁻¹	175,2	1.037,9	157,3	220,3	235,8	621,2	408,0	353,3

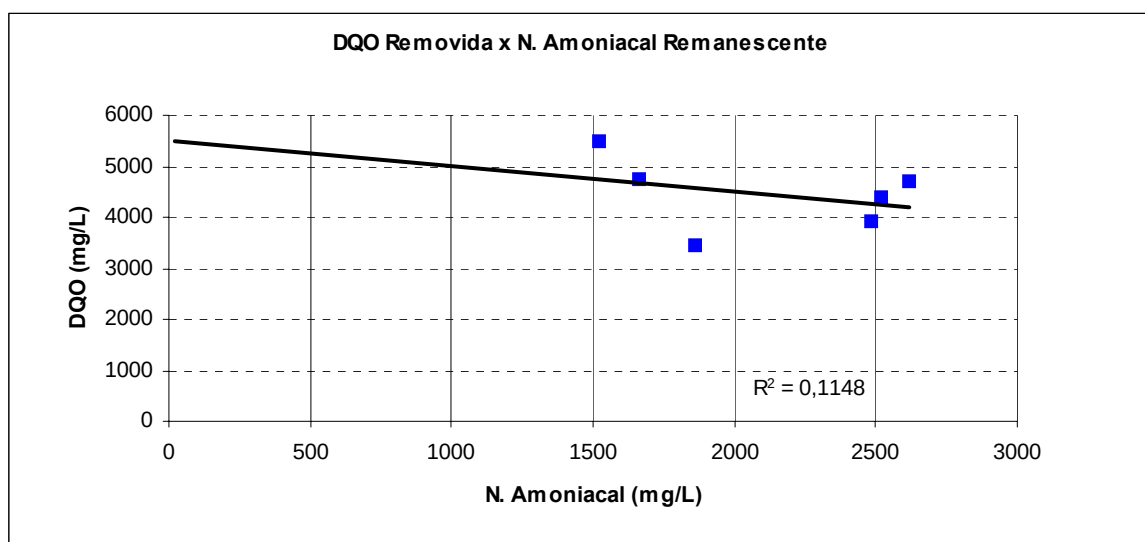


Figura 5.10. Gráfico de DQO removida vs. N. Amoniacal efluente.

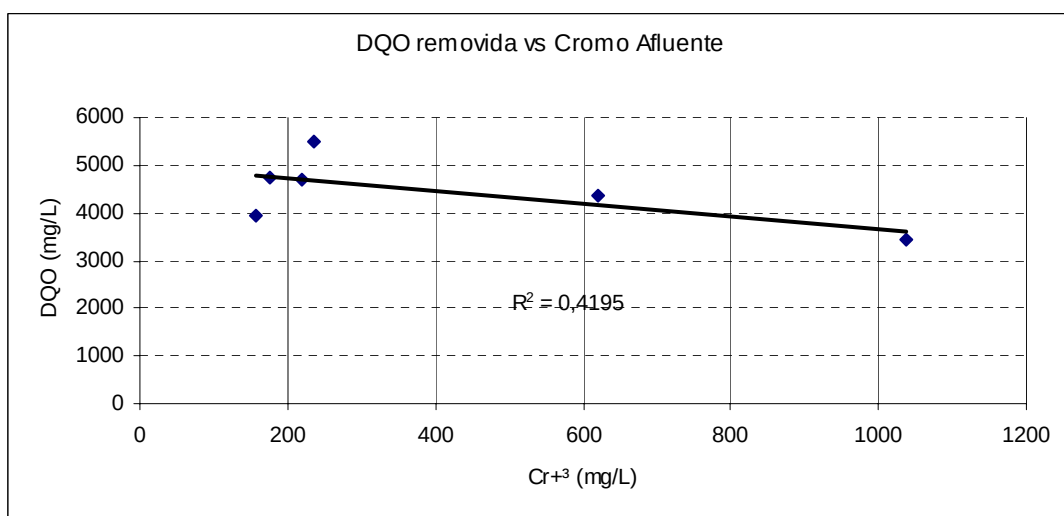


Figura 5.11. Gráfico de DQO removida vs. Cromo Trivalente afluente.

Tabela 5.12. Eficiência do sistema de lodos ativados na remoção de alguns parâmetros.

Parâmetro	Eficiência (%)							
	dez/05	jan/06	fev/06	mar/06	abr/06	mai/06	Média	Desvio Padrão
DQO	95%	93%	93%	87%	90%	89%	91%	3%
DBO ₅	94%	93%	93%	89%	90%	89%	91%	3%
Nitrogênio Amoniacal	-3%	34%	28%	40%	68%	19%	31%	23%
Sólidos Sedimentáveis	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	0%
N. Total**	NA	NA	45%	NA	NA	29%	38%	11%
N. Amoniacal	-3%	34%	28%	40%	68%	19%	37%	23%
Cromo Trivalente	98%	100%	99%	99%	99%	99%	99%	1%

** Parâmetro com avaliação trimestral

Na determinação dos coeficientes cinéticos foram utilizados os conceitos da cinética enzimática de Michaelis-Menten, onde as reações químicas em sistemas biológicos ocorrem em presença de proteínas catalisadoras sintetizadas pelos organismos presentes no meio, desta forma, obteve-se para diferentes tempos de detenção, diversas concentrações de Sólidos Suspensos Voláteis (X) e Substrato (S), no licor misto, apresentados na Tabela 5.20, a partir do reator em estado de equilíbrio.

Tabela 5.20. Concentrações de Substrato (S) e Sólidos Suspensos Voláteis (X) em função do Tempo de Detenção Hidráulica.

Número da Amostra	S ₀ (mg DQO/L)	S (mgDQO/L)	X (mgSSV/L)	TDH (d)
01	3.657	1.892	746	0,726
02		1.215	704	1,74
03		1.555,7	915	1,29
04		1.167	784	1,9
05		415	1500	2,78

O valor considerado para a concentração do substrato afluente foi a concentração média da DQO no reservatório de acondicionamento do efluente industrial, durante o período dos estudos. Neste caso, as taxas de aplicações volumétricas são apresentadas na tabela 5.21:

Tabela 5.21. Taxa de aplicação volumétrica em função do tempo de detenção hidráulica para S₀ = 3.657 mg/L.

TDH (d)	Tx Volumétrica (kg/m ³ .d)
0,726	4,71
1,74	2,10
1,29	2,84
1,9	1,92
2,77	1,32

A Tabela 5.22, então, apresenta o cálculo dos valores das variáveis dependentes e independentes, respectivamente, para obtenção dos coeficientes angular e linear da reta resultante da equação linearizada.

$$\frac{X\theta}{(S_0 - S)} = \frac{K_s}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (57)$$

Tabela 5.22. Cálculo das variáveis $X \cdot \theta_c / (S_0 - S)$ e $1/S$, a partir das análises realizadas.

Número da Amostra	θ_c (d)	S (mg/L)	$S_0 - S$ (mg/L)	X (mg/L)	X. θ_c (mg/L.d)	X. $\theta_c / (S_0 - S)$ (d)	$1/S$ (mg/L) ⁻¹
01	0,73	1892	1765,0	746	541,60	0,31	0,0005
02	1,74	1215	2442,0	704,0	1224,96	0,50	0,0008
03	1,29	1556	2101,3	915,0	1180,35	0,56	0,0006
04	1,9	1167	2490,0	784,0	1489,60	0,60	0,0009
05	2,78	415	3242,0	1500,0	4170,00	1,29	0,0024

Representando-se os valores de $X \cdot \theta_c / (S_0 - S)$ em função dos valores de $1/S$, conforme apresentado no gráfico da Figura 5.24, obteve-se uma correlação de $R^2 = 95,77\%$.

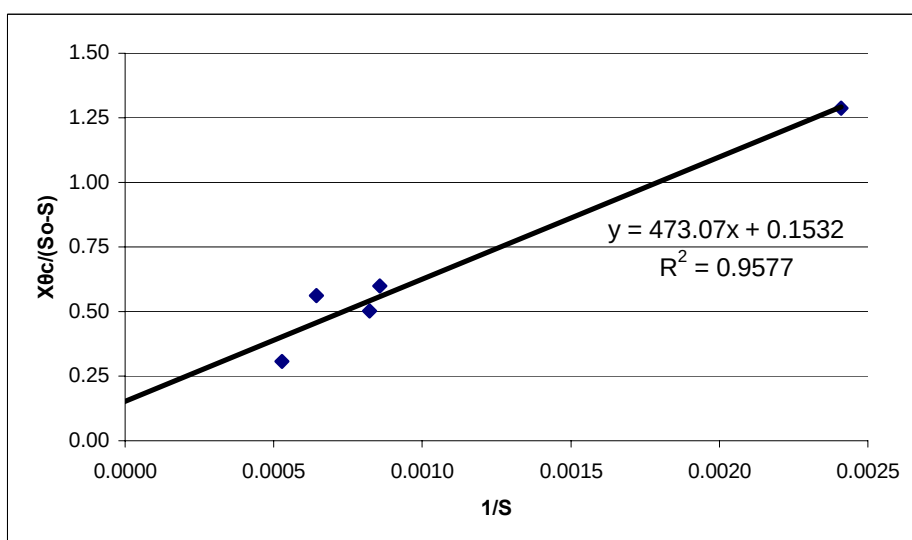


Figura 5.24. Regressão Linear dos pontos $X \cdot \theta_c / (S_0 - S)$ vs $1/S$.

Na análise do gráfico, verifica-se que:

$1/k = 0,1532$ e, $K_s/k = 473,07$, logo

$k = 6,53 \text{ d}^{-1}$ e

$K_s = 3.087 \text{ mgL}^{-1}$

De maneira análoga faz-se a determinação dos coeficientes Y e k_d , por substituição na equação 23, conhecendo-se X e θ_c :

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \frac{r_{su}}{X} - k_d \quad (23)$$

Mas a taxa de consumo de substrato, r_{su} pode ser expressa como a razão entre a variação da concentração do substrato e um intervalo de tempo considerado:

$$r_{su} = \frac{(S_0 - S)}{\theta} \quad (58)$$

Substituindo-se na eq. 23, tem-se:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \frac{(S_0 - S)}{X\theta} - k_d \quad (59)$$

Com os dados da Tabela 5.20 calculam-se os valores de $1/\theta_c$ e $(S_0 - S)/X\theta$, conforme apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25. Cálculo das variáveis $1/\theta_c$ e $(S_0 - S)/X\theta$, a partir das análises realizadas.

Número da Amostra	θ_c (d)	S (mgL ⁻¹)	$S_0 - S$ (mgL ⁻¹)	X (mgL ⁻¹)	$(S_0 - S)/X \theta_c$ (d ⁻¹)	$1/\theta_c$ (d ⁻¹)
01	0,73	1.892	1.765	746	3,26	1,38
02	1,74	1.215	2.442	704	1,78	0,78
03	1,29	1.556	2.101	915	1,99	0,57
04	1,9	1.167	2.490	784	1,67	0,53
05	2,78	415	3.242	1.500	0,78	0,36

Os coeficientes da reta representada pela eq. 58 são definidos a partir da plotagem dos valores de $1/\theta_c$ vs $(S_0 - S)/X\theta$, no gráfico da Figura 5.26

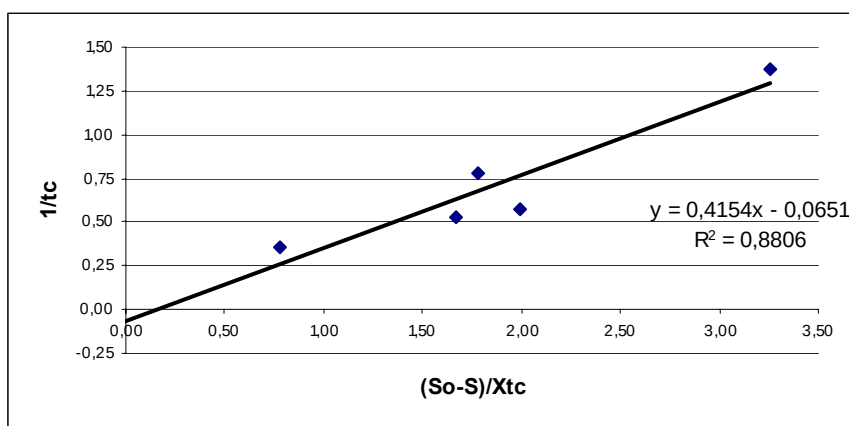


Figura 5.26. Gráfico de $1/\theta_c$ vs $(S_0 - S)/X\theta$

Na análise gráfica do comportamento do sistema, verifica-se que:

$-k_d = -0,0651 \text{ d}^{-1}$, logo

$k_d = 0,0651 \text{ d}^{-1}$ e $Y = 0,4154 \text{ kgSSV/kgDQO}$

Considerando-se para a taxa de máximo crescimento específico estará ocorrendo à máxima taxa de produtividade associada à máxima taxa de consumo de substrato, obtém-se a expressão dada pela eq. 60:

$$\mu_m = k \times Y \quad (60)$$

Donde:

$$\mu_m = 2,7126 \text{ d}^{-1}$$

Os valores obtidos para as constantes k , k_d , Y e μ_m apresentam-se próximos aos dos valores característicos para esgotos domésticos, conforme a tabela 5.27 a seguir:

Tabela 5.27. Coeficientes cinéticos para sistemas de lodos ativados.

Coeficientes Cinéticos	Unidade	Resultados Experimentais Efluente de Curtume	Esgoto Doméstico ^(a)	BABU RAM <i>et al.</i> (1999)
k	d^{-1}	6,53	1,875 a 12,5	1,56 a 2,42
k_d	d^{-1}	0,0651	0,06 a 0,10	0,0550 a 0,0840
Y	kgSSV/kgDQO	0,4154	0,4 a 0,8	0,4841 a 0,6128
μ_m	d^{-1}	2,7126	1,5 a 5,0	0,954 a 1,173

^(a) Adaptado de METCALF & EDDY, 1991, *apud* VON SPERLING, 2002.

O coeficiente K_s apresenta valor muito superior ao observado para efluentes domésticos de cerca de 25 a 100 mgL^{-1} , contra 3.087 mgL^{-1} , obtido neste trabalho. Evidentemente, esse valor revela que a relação enzimática entre células e substrato apresenta certa inibição. KARGI (2003) relaciona o elevado valor de K_s a elevadas concentrações de amônia. Isto pode ser verificado que para as concentrações de amônia empregadas por BABU RAM (1999), de 17,7 a 56 mg L^{-1} , os valores de K_s variaram de 113,14 a 141,69 mg L^{-1} .

Neste caso, o valor elevado de K_s , pode indicar, não que haja falta de substrato, expressa em termos de DQO ou DBO_5 , mas que a ação do agente inibidor, presente, faça com que a relação enzimática, dos microrganismos envolvidos, esteja ocorrendo em uma faixa inferior à máxima taxa de produção celular, μ_m .

De fato, ao se aplicar a eq 6, da relação proposta por Monod, verifica-se que a taxa de crescimento em que efetivamente está ocorrendo o metabolismo, na planta de tratamento industrial, é correspondente a uma concentração S de substrato no interior do tanque de aeração. Esta concentração seria, no máximo, igual à concentração de substrato afluente.

$$\mu = \frac{\mu_m S}{(K_s + S)} \quad (6)$$

Logo, verifica-se que $\mu < \mu_m$ e indica que a taxa de crescimento específico, ocorre em uma faixa de valor inferior à máxima taxa de crescimento. O valor de μ poderia ser determinado a partir da avaliação da concentração S no licor misto.

O valor de Y indica baixa produtividade que, talvez, possa ser explicada pela presença de agente inibidor de reprodução celular, reflexo da taxa de consumo de substrato. De outro lado, o baixo valor de k_d pode indicar que as células que se desenvolvem no sistema, embora possuam baixa reprodução, são bastante resistentes e adaptadas ao meio. Em uma das análises microscópicas efetuadas na fase de estabilização dos reatores verificou-se a presença de células espiraladas, aparentemente rígidas, dotadas de mobilidade que, de acordo com PELCZAR *et al.* (1980), podem pertencer gênero *Spirillum*, citados como microrganismos

desnitrificantes (METCALF & EDDY, 1991). São quimiorganotróficos e alguns são encontrados na água. Estas células livres, quando presentes com frequência podem indicar a presença de compostos tóxicos afluentes (EIKELBOOM, 2000).

Em geral os resultados obtidos se apresentaram próximos aos do esgoto doméstico, k ($6,53 \text{ d}^{-1}$) e μ_m ($2,7126 \text{ d}^{-1}$) situaram-se nos pontos intermediários das respectivas faixas, assemelhando-se aos dos esgotos domésticos. Os valores de Y ($0,4154$) e k_d ($0,0651 \text{ d}^{-1}$) manifestaram-se nos limites inferiores das suas faixas respectivas, apresentando-se coerentes aos de BABU RAM, (1999).

Teoricamente, aplicando-se os coeficientes cinéticos obtidos a partir do experimento realizado, a verificação do sistema pode ser feita pela eq. 61.

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) - k_d \quad (61)$$

Para $\mu_m = 2,7126 \text{ d}^{-1}$, considerando-se o regime de mistura completa, verifica-se que, para os diversos valores de S pretendidos, necessitam-se de idades do lodo distintas, conforme descrito na Tabela 5.28. Quando se faz $S=S_0$, tem-se a idade $\theta_c = \theta_c^M$. Fisicamente isto representa o tempo de residência em que as células seriam descartadas do sistema mais rápido do que poderiam se reproduzir.

Tabela 5.28. Relação entre a idade das células e DQO solúvel efluente esperada, para o sistema considerado.

S (mgL⁻¹)	1/ θ_c (d⁻¹)	θ_c (d)	E (%)
4.888	1,60	0,63	0%
2.444	1,13	0,88	50%
1.222	0,70	1,42	75%
900	0,55	1,83	82%
800	0,49	2,03	84%
700	0,44	2,29	86%
600	0,38	2,66	88%
500	0,31	3,19	90%
400	0,25	4,06	92%
350	0,21	4,74	93%
300	0,18	5,71	94%
250	0,14	7,24	95%
200	0,10	10,00	96%
150	0,06	16,50	97%

Conforme apresentado no gráfico da Figura 5.29, o transiente ocorre em $\theta_c = 1,4 \text{ d}$, registrando uma eficiência da ordem de 80%. Nota-se que para valores próximos de 10 dias a redução de DQO é da ordem de 96%. Quando a idade das células supera este valor, a remoção de substrato parece se tornar pouco atrativa, considerando que, a partir deste ponto, um incremento de 1% na remoção de DQO estaria relacionado a um acréscimo de 6,5 dias de idade da célula.

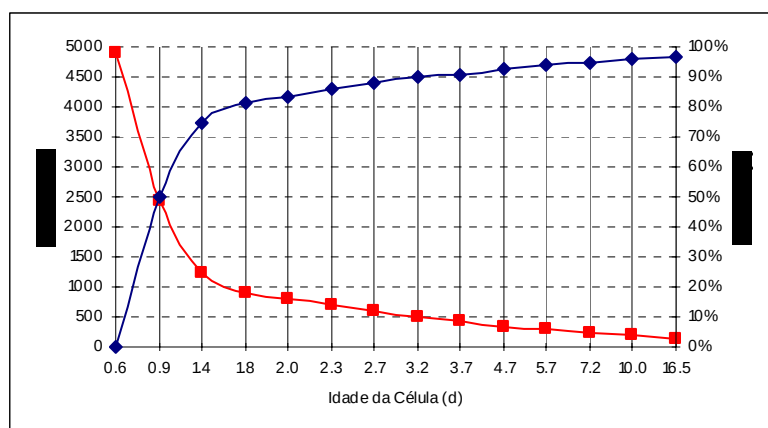


Figura 5.29. Gráfico de S (mgL^{-1}) e $E(\%)$ versus θ_c (d).

Para θ_c inferior a 10 dias, entende-se que a eficiência do sistema estaria sujeita às condições operacionais da indústria, tais como variações carga e de vazões. Observa-se, também que para $\theta_c = 10$ d, a concentração de DQO solúvel, efluente descrita na Tabela 5.28 corresponde a 200 mg/L .

De posse destes coeficientes, torna-se possível definir qual a concentração de microrganismos, expressa em termos de sólidos suspensos voláteis, SSV, necessária para o sistema, considerando-se os dados operacionais anteriormente descritos:

$$S \text{ (bruta)} = 440 \text{ mg DQO L}^{-1}$$

$$S \text{ (solúvel)} = 200 \text{ mg DQO L}^{-1}$$

$$S_0 = 4.888 \text{ mg DQO L}^{-1}$$

$$\text{TDH}(\theta) = 10,0 \text{ d (para o sistema em estudo)}$$

$$Y = 0,4154 \text{ kgSSV/kgDQO}$$

$$\theta_c = 10 \text{ d}$$

$$k_d = 0,0651 \text{ d}^{-1}$$

Aplicando-se a eq. 25,

$$X = \frac{\theta_c Y (S_0 - S)}{\theta (1 - k_d \theta_c)} \quad (25)$$

$$X = 5.230 \text{ mgSSV/L}$$

Esta concentração de sólidos sugere que a adoção de um sistema de aeração prolongada é a mais adequada.

A relação Alimento/Microrganismo, expressa pela eq. 38, assume o valor:

$$F/M = \frac{S_0}{\theta X} \quad (38)$$

$$F/M = 0,09 \text{ kg DQO/kgSSV.d}$$

Os valores usualmente recomendados por METCALF & EDDY (1991), para sistemas de aeração prolongada situam-se entre 0,05 e 0,15 kg DQO /kgSSV.d , inclusive.

A carga volumétrica aplicada é expressa pela relação:

$$\lambda_v = \frac{S_0 \times Q}{V_r} \quad (58)$$

$$\lambda_v = 4,888 \text{ kg m}^{-3} / 10 \text{ d}$$

$$\lambda_v = 0,489 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$$

Este valor também se aproxima do limite para sistemas de aeração prolongada. Neste caso, torna-se necessário rever a taxa de recirculação, que deveria estar entre 0,5 a 1,5.

Consumo de Oxigênio

a. Demanda Carbonácea

O consumo médio de O_2 para a demanda carbonácea, conforme a eq. 54, considerando as características do efluente bruto, tratado e vazão, aplicados ao sistema de lodos ativados é, relacionado à remoção de DBO_5 , portanto:

$$OR_C = \frac{1,46Q(S_0 - S)}{10^3} \quad (54)$$

Onde:

OR_C – Oxigênio Requerido, kgO_2/d ;

Q – Vazão afluente, $314,17 \text{ m}^3/d$;

S_0 – Concentração do substrato no afluente do reator, 1.649 g/m^3 (DBO_5)

S – Concentração do substrato no efluente ao reator, 149 g/m^3 (DBO_5)

1,46 – Relação DBO_u/DBO_5

10^3 - Fator de conversão, g/kg

$OR_C = 687,93 \text{ kg } O_2/d$

b. Demanda Nitrogenada

Como os requisitos mínimos para nutrientes, usualmente citados na literatura são da ordem de 100:5:1 (DBO_5, N, P) e, o efluente industrial apresenta concentrações de nitrogênio superiores ao requerido, faremos o cálculo da demanda nitrogenada baseada na carga de nitrogênio removido. Desta forma, aplicando-se a eq. 55 reescrita:

$$OR_N = \frac{1,71Q(N_0 - N)}{10^3} \quad (55)$$

Onde:

OR_N – demanda nitrogenada, $kg O_2/kgN_{\text{disponível}}$;

Q – Vazão afluente, $314,17 \text{ m}^3/d$;

S_0 – Concentração de substrato no efluente do reator, 4.310 g/m^3 (NTK)

S – Concentração de substrato no afluente ao reator, 2.690 g/m^3 (NTK)

1,71 – Relação $kg O_2$ requerido/ $kgN_{\text{disponível}}$

10^3 - Fator de conversão, g/kg

$OR_N = 869,81 \text{ O}_2/d$

O consumo médio total é de $687,93 \text{ kg } O_2/d + 869,81 \text{ kg } O_2/d = 1.557,74 \text{ kg } O_2/d$

Para satisfazer as condições de campo, o consumo é dado por:

$$\text{Consumo} = 1,6 \times \text{consumo médio total}$$

$$\text{Consumo} = \mathbf{2.492 \text{ kg O}_2/\text{d}}$$

Potência requerida (P_r)

Admite-se uma eficiência de oxigenação de 1,80 kg O₂/kWh, logo:

$$P_r = (1,80 \text{ O}_2/\text{kWh} \times \mathbf{2.492 \text{ kg O}_2/\text{d}}) / (24\text{h}/\text{d})$$

$$P_r = 187 \text{ kW (250 hp)}$$

Densidade de Potência (D_p)

A densidade de potência é a relação entre a potência instalada e o volume do tanque de aeração. Neste caso, a potência instalada será substituída pela potência requerida:

$$D_p = 187 \text{ kW} / 2.606 \text{ m}^3$$

$$D_p = 71,76 \text{ W}/\text{m}^3$$

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A variação de vazão observada neste estudo, em relação aos dados da literatura, deve-se aos procedimentos industriais, que podem variar de uma planta para outra, entretanto, as vazões propostas por CLAAS *et al.* (1994), podem induzir ao dimensionamento de estações, com adequado coeficiente de segurança.

O sistema de lodos ativados mostrou-se bastante eficiente na remoção da matéria carbonácea. A eficiência, em torno de 91% medida tanto em termos de DBO₅ quanto em DQO, por processos biológicos demonstra a viabilidade de sua aplicação para o efluente da indústria estudada. Da mesma forma, a elevada correlação entre a remoção destes dois parâmetros sugere ainda que, na indústria em questão, a DQO pode ser aplicada como um dos parâmetros de monitoramento do processo.

Em relação aos compostos nitrogenados, a concentração de nitrogênio amoniacal parece corresponder a quase totalidade do nitrogênio presente no efluente industrial. As elevadas concentrações afluente e efluente ao tanque de aeração, principalmente de nitrogênio amoniacal ($2.111 \pm 485 \text{ mgL}^{-1}$, na saída do tratamento) indicam a necessidade de pós-tratamento para remoção deste parâmetro. A remoção em torno de 37% de Nitrogênio Amoniacal pode estar relacionada ao *stripping*, favorecido pelo pH apresentado no licor misto (8,0).

É interessante questionar se a adoção de um sistema anaeróbio, previamente ao sistema de lodos ativados, com a finalidade de reduzir o consumo de energia que demandam os dispositivos de aeração, seria prejudicada não só pelas elevadas concentrações de amônia, apresentadas pela indústria, como também pela presença de sulfetos, embora as concentrações deste último não tenham sido avaliadas, neste trabalho.

A expressiva remoção do cromo trivalente pelo reator biológico, da ordem de 99%, sugere a necessidade de avaliação da bioacumulação do cromo no lodo descartado. É necessário se verificar se há simples precipitação deste composto ou é possível que o cromo trivalente seja assimilado por microrganismos por processos metabólicos.

Não foram realizados testes para avaliar a ocorrência de processo de desnitrificação, a partir do decantador secundário.

O procedimento experimental adotado para determinação dos coeficientes cinéticos e os resultados obtidos apresentaram, satisfatoriamente, valores que possibilitam embasar novos projetos voltados ao dimensionamento de estações de tratamento destinadas às indústrias de curtimento. As maiores dificuldades encontradas relacionaram-se ao tempo de estabilização do reator, que em alguns casos, falhas eventuais nos equipamentos empregados, prejudicavam estes procedimentos sendo necessário reiniciá-los.

Os valores obtidos para os coeficientes cinéticos, k_d ($0,0651 \text{ d}^{-1}$), Y ($0,4154$), k ($6,53 \text{ d}^{-1}$), e μ_m ($2,7126 \text{ d}^{-1}$) mostraram-se próximos aos valores apresentados por BABU RAM *et al.* (1999), sendo que os dois últimos superaram os valores determinados pelo autor e se apresentaram dentro das faixas respectivas definidas para esgotos domésticos.

O valor de K_s mostrou-se muito superior aos dos demais autores, podendo indicar que, os microrganismos responsáveis pela remoção de matéria orgânica, no tanque de aeração, desenvolvem seu metabolismo a uma taxa de crescimento específico (μ) menor que a máxima

taxa de crescimento específico ($\mu_m=2,7126 \text{ d}^{-1}$), em virtude da presença de agentes inibidores. Torna-se necessária, inclusive uma confirmação deste coeficiente através de novos experimentos.

Recomenda-se que a realização de ensaios seja conduzida com maior número de reatores pilotos (no mínimo cinco), considerando que a obtenção de dados requer um intervalo de tempo razoável à estabilização dos reatores. Este procedimento permite reduzir as possíveis interferências causadas por variações nas características do efluente industrial.

Torna-se necessário, também, que nos trabalhos futuros empreguem-se respirômetros, cuja agilidade na obtenção de dados possibilita variações nas concentrações de substâncias potencialmente inibidoras da atividade metabólica microbiana. Estes resultados poderiam indicar quais os compostos cujas presenças seriam mais preocupantes na condução do tratamento por lodos ativados em curtumes de ribeira, além de proporcionar a avaliação comparativa entre os dados do método respirométrico e do método convencional empregado neste estudo.

A avaliação da otimização do reator em escala plena (planta de tratamento industrial) demonstra que o tempo de detenção celular (θ_c), que melhor se adapta ao caso em estudo é da ordem de 10 dias. Outros parâmetros de projeto como SSVTA (**6.378** mgL^{-1}) e F/M (**0,11** kg DQO/kgSSV.d), também, indicam que, para este tipo de efluente, reatores do tipo aeração prolongada são melhor adequados, conforme METCALF & EDDY (1991).

Finamente, também, recomenda-se que sejam feitas avaliações das concentrações de sulfetos, neste sistema, e sua efetiva remoção no tanque de equalização. Concomitantemente, recomenda-se a avaliação da ocorrência de desnitrificação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Tratamento de Esgotos Doméstico Sanitário: NBR-12209. Rio de Janeiro, 1992. 12 p.
2. APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed. Washington, D. C. American Public Health Association. 2005.
3. BABU RAM, P. K. B. PARWANA, H. K. Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated sludge system. Elsevier. Process Biochemistry 35, 255-265. 1999.
4. BEAL, L. L. AVALIAÇÃO DE PROCESSO ANAERÓBIO EM DUAS FASES TRATANDO EFLUENTES DE CURTUME. Dissertação (Mestrado em Engenharia, área de Engenharia de Recursos Hídricos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1995.
5. BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O.; DELLA GIUSTINA, S. V. OTIMIZAÇÃO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPEL. Engenharia sanitária e ambiental, v 11, ISSN 1413-4152, 2006. p 283-289.
6. BRAILE P. M. CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB. São Paulo. 1993. 764pp.
7. BUISMANN, C. WIT, B. LETTING, G. Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor. Water Research. 24, 245-251.1990.
8. CHEN, C. K; LO, S. L; Treatment of slougherhouse wastewater using activated sludge/contact aeration process. Water Science and Technology 47(12):285-282.2003.
9. CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias/Reatores Anaeróbios**. 4 ed. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 2003. 245p.
10. CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. Manual Básico de Resíduos de Curtume. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664p.
11. DA MOTTA, M; PONS, M; ROCHE, N. Estudo da Decantabilidade de Lamas Ativadas de uma Estação de Tratamento de Efluentes por Análise de Imagem. ASADES. Energias Renovables y Medio Ambiente, v 9, ISSN 0328-932X, 2001. p 43-48. Argentina.
12. DA ROCHA, A. M. P. Identificação nebulosa da concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados. 2003. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia, área de Engenharia de Sistemas) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
13. EIKELBOOM, D. H. Process Control of Activated Sludge Plants by Microscopic Investigation, Manual. ASIS/IWA. 156 p. Londres. 2000.

14. ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL. IAGRO -Agência Estadual de Defesa Sanitária Animal e Vegetal. Informa o início da vacinação contra febre aftosa. Disponível em: <http://www.iagro.ms.gov.br/index.php?templat=vis&site=107&id_comp=458&id_reg=6107&voltar=lista&site_reg=107&id_comp_orig=458>. Acesso em 5 de outubro. 2006.
15. EWELL, D. L. HONG, J. H. KEENER, H. M. Composting hog manure/sawdust mixtures using intermittent and continuous aeration: ammonia emissions. *Compost Science and Utilization* 10, 142-149. 2002.
16. FERREIRA, N. M. M. **Diagnóstico das Indústrias de Curtume no Estado de Mato Grosso do Sul e Seus Riscos Ambientais**. 2002. 38p. Monografia. (Especialização em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande.
17. GALL, B. Review of activated sludge modelling. TAPPI International Environmental Conference and Exhibit. Nashville. Abril. 1999.
18. GOURDON, R. CORNEL, C. VERNANDE, P. VERON, J. Kinetics of acetate, propionate and butyrate removal in the treatment of a semi-synthetic landfill leachate on anaerobic filter. *Biotechnol. Bioeng.* 33(9). 1167-1181. 1989.
19. GRUNDITZ, C. DALHAMMAR, G. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of Nitrosomonas and Nitrobacter. *Water Research*. 35. 433-440. 2001.
20. HARPER, W. F; JENKINS, D. The effect of a initial anaerobic zone on the nutrient requirements of activated sludge. *Water Environmental Research*. 75(3):216-224, may-jun. 2003.
21. HU (a), Z. R. SOTERMANN, S. MOODLEY, R. WENTZEL, M. C. EKAMA, G. A. Experimental investigation of the external nitrification biological nutrient removal activated sludge (ENBNRAS) system. *Biotechnology and Bioengineering*. 83 (3):260-273, aug, 5, 2003a.
22. HU (b), J. Y. ONG, S. L. NG, W. J. LU, F. FAN, X. J. New method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors. *Water Research*. Singapore. Disponível online. 2003b.
23. JIWANI. A; GRAHAM N. J. D; DAY, M. C. Activated sludge process control via particle monitoring. *Water Science and Technology*, 36 (4), p.269-277. 1997.
24. JORDÃO, E; PESSOA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 720p.
25. KARGI, F; PAMUKOGLU, M. Y. **Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation** www.sciencedirect.com Department of Environmental Engineering, Dokuz Eylul University. Izmir. May 2003.
26. KUGELMAN, I. J. McCARTY, P. L. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. I. Slug feed studies. *Journal Water Pollution Fed.* 37(1). 97-116. 1965.
27. LARSEN, H. Halophilism. In: Gunsalus, I. C., Stanier, R. C. (Eds.), *The Bacteria: a Treatise on Structure and Function*, vol. 4 Academic Press, New York, pp 297-342. 1962.

28. LAWRENCE, A. W; McCARTY, P. L. Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment. *Journal Water Pollution Control Federation*, v41, n.2, part 2, 1969.
29. LEFEBVRE, O. VASUDEVAN, N. TORRIJOS, M. THANASEKARAN, K. MOLETTA, R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water Research*. 40. 1492-1500. 2006.
30. LIANG, Y. QUAN, X. CHEN. J. CHUNG, J. S. SUNG, J. Y. CHEN, S. XUE, D. ZHAO, Y. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials* 80 259-269. 2000.
31. LIN, C. K, KATAYAMA, Y. HOSOMI, M. MURAKAMI, A. OKADA, M. The characteristics of the bacterial community structure and population dynamics for phosphorus removal in SBR activated sludge process. *Water Research* 37(12):2944-2952, jul 2003.
32. LUDZACK, F. J. NORAN, P. K. Tolerance of high salinities by conventional wastewater treatment process. *Journal Water Pollution Control Fed.* 37 (10), 1404-1416. 1965.
33. MENDONÇA, L. C. Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, área de Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 240f. 2002.
34. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**/ Metcalf & Eddy Inc. 3 ed. Singapura: McGrall-Hill Co, 1991. 1334p.
35. MURAT, S; ATES, E. G; TASLI, R; ARTAN, N; ORHON, D. Sequencing batch reactor treatment of tannery wastewater for carbon and nitrogen removal. *Water Science and Technology*, v46, n 9, 2002. p219-227.
36. OMIL, F; MENDEZ, R; LEMA, J. R. Anaerobic treatment of saline wastewater under high sulphide and ammonia content. *Bioresourc. Technol.* 54 (3). 269-278. 1995.
37. OVIEDO, M. D. C, MARQUEZ, D. S; ALONSO, J. M. Q. Toxics effects of metal on microbiological activity in the activated sludge process. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 16(3): 139-144, Sep.2002.
38. PAGANS, E; BARRENA, R; FONT, X; SÁNCHEZ, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. *Chemosfere* 62 1534-1542. 2005.
39. PAULO, M. L. Monitoramento Informacional nos Curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul. 2006. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Informação, área de Transferência da Informação) – Universidade de Brasília, Brasília.
40. PELCZAR, M. J; REID, R; CHAN, E. C. S. *Microbiologia*, v1, 1 ed. São Paulo: McGrall-Hill Co, 1980. 566p.
41. PENG, Y; GAO, C; WANG, S; OZAKI, M; TAKIGAWA, A. Non-filamentous sludge bulking caused by a deficiency of nitrogen in industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology* 47(11):289-295.2003

42. RINZEMA, A. LIER, V.V. LETTINGA, G. Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Enzyme Microb. Technol.* 10(1), 24-32. 1988.
43. SARIOGLU, M; ORHON, D; GORGUN, E; ARTAN, N. Design procedure for carbon removal in contact stabilization activated sludge process. *Water Science and Technology* 48(11-12):285-292. 2003.
44. TARE, V. GUPTA, S. BOSE, P. Case studies on biological treatment of tannery effluents in India. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v 53, n 8 Aug 1, 2003. p 976-982. ISSN 1047 – 3289.
45. VAN HAANDEL, A; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado.** Campina Grande. UFPB, 1999.
46. VIDAL, G; COOMAN, K; GAJARDO, M; NIETO, J; BONRHARDT, C; Tannery wastewater characterization and toxicity effects of *Daphnia* spp. *Environmental Toxicology*, v. 18, n. 1. 2003, p 45 – 51. ISSN 1520-4081.
47. VIEIRA, M. F. A; COSTA, M. A. S. M; BASTOS, S. A; CAMPOS, A. M. B; FIGUEIREDO, F. C; BARROS, D. G. R. Reutilização do Efluente Tratado da Indústria de Curtume. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. II-315. Joinville. Setembro. 2003.
48. VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias/Lodos Ativados.** 2 ed. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 2002. 428p.
49. WIEMANN, M. SCHENK, H. HEGEMANN, W. Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination. *Water Research. Great Britain.* V 32. nº 3. pp 774-780. 1998.

APÊNDICE

Parâmetros com avaliação diária

Dezembro 2005

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado m³/d	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
			Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	2581	332,17	8,0	8,0	41,0	40,0	21,24	20,57	150,0	0,0
2	3127	336,41	8,0	8,0	42,0	41,0	22,02	20,82	110,0	0,0
3	2500	282,05	8,0	8,0	41,0	41,0	20,05	20,13	80,0	0,0
4	0	151,79	8,0	8,0	40,0	40,0	20,02	20,16	90,0	0,0
5	2353	326,53	8,0	8,0	42,0	41,0	19,38	18,86	50,0	0,0
6	3280	449,72	8,0	8,0	32,0	35,0	16,75	21,15	120,0	0,0
7	1895	326,17	8,0	8,0	34,0	37,0	21,46	20,84	80,0	0,0
8	2626	331,47	8,0	8,0	39,0	39,0	28,28	18,06	120,0	0,0
9	3429	333,23	8,0	8,0	40,0	39,0	19,5	18,98	110,0	0,0
10	2765	351,59	8,0	8,0	39,0	38,0	19,82	16,7	100,0	0,0
11	0	196,62	8,0	8,0	38,0	37,0	20,3	17,5	90,0	0,0
12	2398	242,51	8,0	8,0	47,0	41,0	20,19	19,44	150,0	0,0
13	3300	297,93	8,0	8,0	43,0	41,0	17,35	19,38	200,0	0,0
14	2791	284,87	8,0	8,0	45,0	43,0	17,05	19,25	390,0	0,0
15	2636	245,33	8,0	8,0	42,0	41,0	17,05	19,27	130,0	0,0
16	2482	286,99	8,0	8,0	43,0	43,0	18,43	16,93	110,0	0,0
17	2375	246,75	8,0	8,0	42,0	41,0	20,52	20,67	100,0	0,0
18	0	236,16	8,0	8,0	41,0	41,0	22,77	21,54	110,0	0,0
19	2530	240,75	8,0	8,0	47,0	41,0	23,54	22,57	190,0	0,0
20	3341	324,41	8,0	8,0	42,0	41,0	21,48	21,4	130,0	0,0
21	2277	354,77	8,0	8,0	42,0	43,0	19,62	20,42	150,0	0,0
22	2241	297,93	8,0	8,0	42,0	43,0	20,42	20,46	200,0	0,0
23	2873	337,11	8,0	8,0	40,0	41,0	19,42	19,89	150,0	0,0
24	1400	296,87	8,0	8,0	41,0	39,0	21,94	21,57	300,0	0,0
25	0	0,00	8,0	8,0	40,0	39,0	20,6	21,7	150,0	0,0
26	2598	303,23	8,0	8,0	42,0	41,0	17,56	19,16	130,0	0,0
27	3446	286,28	8,0	8,0	42,0	41,0	19,45	18,86	90,0	0,0
28	2202	246,04	8,0	8,0	42,0	41,0	19,56	17,53	120,0	0,0
29	2687	250,63	8,0	8,0	44,0	42,0	19,15	20,19	100,0	0,0
30	3048	268,63	8,0	8,0	43,0	41,0	20,54	20,29	190,0	0,0
31	0	253,81	8,0	8,0	42,0	41,0	20,02	19,67	150,0	0,0
Média diária	2661	281	8	8	41	40	20	20	140	0
Desvio padrão	488	76	0	0	3	2	2	1	67	0
Dispersão relativa	18%	27%	0%	0%	7%	5%	11%	7%	48%	

Janeiro 2006

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado m³/d	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
			Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	0	0,00	8,0	8,0	41,0	40,0	20,7	19,8	150,0	0,0
2	340	281,34	8,0	8,0	46,0	41,0	20,93	20,61	130,0	0,0
3	2815	303,23	8,0	8,0	42,0	40,0	21,73	20,56	150,0	0,0
4	2392	299,70	8,0	8,0	8,0	40,0	40	19,85	20,7	0,0
5	2374	330,76	8,0	8,0	38,0	39,0	20,9*3	20,46	230,0	0,0
6	3305	298,64	8,0	8,0	40,0	39,0	21,24	20,23	120,0	0,0
7	2179	307,11	8,0	8,0	39,0	37,0	21,97	21,78	130,0	0,0
8	0	201,56	8,0	8,0	39,0	39,0	22,7	21,89	200,0	0,0
9	2464	268,63	8,0	8,0	45,0	41,0	21,34	19,94	200,0	0,0
10	2486	268,28	8,0	8,0	42,0	41,0	21,76	20,18	300,0	0,0
11	1780	329,70	8,0	8,0	41,0	40,0	19,1	21	290,0	0,0
12	2270	405,95	8,0	8,0	43,0	42,0	20,46	18,44	270,0	0,0
13	3210	333,23	8,0	8,0	43,0	42,0	21,46	20,19	290,0	0,0
14	2784	363,59	8,0	8,0	41,0	40,0	20,07	21,52	380,0	0,0
15	0	208,98	8,0	8,0	42,0	41,0	21,02	21,57	230,0	0,0
16	1890	204,03	8,0	8,0	48,0	40,0	18,65	19,69	250,0	0,0
17	2998	239,69	8,0	8,0	44,0	41,0	19,7	21,4	210,0	0,0
18	2410	205,80	8,0	8,0	45,0	44,0	19,5	19,65	200,0	0,0
19	2013	279,22	8,0	8,0	42,0	40,0	21,81	21,71	200,0	0,0
20	2703	294,05	8,0	8,0	43,0	41,0	20,17	21,15	250,0	0,0
21	1317	258,75	8,0	8,0	43,0	42,0	23,77	23,36	230,0	0,0
22	0	145,44	8,0	8,0	42,0	41,0	22,83	22,56	190,0	0,0
23	2028	234,39	8,0	8,0	48,0	41,0	21,75	21,42	240,0	0,0
24	2569	237,22	8,0	8,0	47,0	42,0	22,67	22,02	150,0	0,0
25	2549	243,22	8,0	8,0	44,0	42,0	22,98	22,12	130,0	0,0
26	2093	249,22	8,0	8,0	41,0	42,0	22,19	21,88	170,0	0,0
27	3307	291,23	8,0	8,0	44,0	42,0	21,38	20,19	250,0	0,0
28	2000	281,34	8,0	8,0	41,0	41,0	22,53	22,39	190,0	0,0
29	0	163,09	8,0	8,0	40,0	36,0	22,37	21,76	230,0	0,0
30	2741	233,69	8,0	8,0	46,0	42,0	21,55	21,3	250,0	0,0
31	2379	244,98	8,0	8,0	45,0	40,0	21,9	21,15	250,0	0,0
Média diária	2361	258	8	8	42	41	22	21	209	0
Desvio padrão	629	74	0	0	7	2	4	1	68	0
Dispersão relativa	27%	29%	0%	0%	16%	4%	16%	5%	33%	

Fevereiro 2006

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado m ³	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
			Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	2101	264,04	8,0	8,0	43,0	40,0	22,22	21,72	190,0	0,0
2	2166	249,92	8,0	8,0	44,0	40,0	21,14	22,43	230,0	0,0
3	3333	298,64	8,0	8,0	45,0	41,0	22,21	21,78	240,0	0,0
4	3167	251,69	8,0	8,0	42,0	41,0	21,93	22,13	200,0	0,0
5	0	0,00	8,0	8,0	42,0	40,0	21,6	22,3	210,0	0,0
6	3391	292,64	8,0	8,0	46,0	40,0	20,88	28,28	200,0	0,0
7	3167	290,52	8,0	8,0	40,0	39,0	20,4	21,29	190,0	0,0
8	2781	287,69	8,0	8,0	43,0	40,0	21,4	21,41	180,0	0,0
9	3138	289,81	8,0	8,0	41,0	40,0	21,92	22	230,0	0,0
10	3930	248,87	8,0	8,0	42,0	41,0	22,03	21,53	290,0	0,0
11	2962	354,41	8,0	8,0	41,0	39,0	21,38	22,15	180,0	0,0
12	0	308,17	8,0	8,0	42,0	40,0	21,45	21,78	200,0	0,0
13	2445	318,76	8,0	8,0	46,0	42,0	22,14	20,72	190,0	0,0
14	3166	244,98	8,0	8,0	46,0	41,0	20,79	21,06	150,0	0,0
15	3428	227,68	8,0	8,0	44,0	42,0	18,42	17,44	230,0	0,0
16	2746	294,76	8,0	8,0	42,0	40,0	19,71	19,85	150,0	0,0
17	2727	310,29	8,0	8,0	42,0	41,0	21,06	20,45	200,0	0,0
18	2396	260,87	8,0	8,0	41,0	41,0	21,14	20,89	190,0	0,0
19	0	305,70	8,0	8,0	41,0	40,0	21,11	20,67	170,0	0,0
20	2140	267,57	8,0	8,0	44,0	41,0	20,86	21,37	190,0	0,0
21	2810	275,34	8,0	8,0	47,0	43,0	22,11	22,25	230,0	0,0
22	2696	268,63	8,0	8,0	44,0	41,0	19,84	20,54	290,0	0,0
23	2962	229,10	8,0	8,0	41,0	39,0	18,72	18,79	290,0	0,0
24	3516	283,11	8,0	8,0	42,0	41,0	21,56	21,02	250,0	0,0
25	1722	330,41	8,0	8,0	40,0	39,0	20,75	19,88	150,0	0,0
26	0	184,97	8,0	8,0	41,0	40,0	20,83	19,71	180,0	0,0
27	1948	195,21	8,0	8,0	46,0	40,0	21,36	20,19	180,0	0,0
28	650	141,91	8,0	8,0	47,0	38,0	19,67	20,56	210,0	0,0
Média diária	2729	259,85	8,00	8,00	43,04	40,36	21,02	21,22	206,79	0,00
Desvio padrão	704	68,16	0	0	2,15	1,06	1,00	1,79	39,16	0
Dispersão relativa	26%	26%	0%	0%	5%	3%	5%	8%	19%	

Março 2006

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado m³	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
			Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	2456	194,86	8,0	8,0	49,0	42,0	20,38	20,85	250,0	0,0
2	2185	263,69	8,0	8,0	44,0	40,0	19,56	19,96	300,0	0,0
3	3268	269,69	8,0	8,0	43,0	42,0	17,08	18,97	200,0	0,0
4	2040	270,75	8,0	8,0	43,0	42,0	18,96	20,03	170,0	0,0
5	0	150,38	8,0	8,0	42,0	41,0	19,78	19,89	150,0	0,0
6	2949	177,56	8,0	8,0	46,0	41,0	19,52	20,04	250,0	0,0
7	3048	320,52	8,0	8,0	43,0	37,0	19,45	20,7	210,0	0,0
8	3055	325,47	8,0	8,0	42,0	40,0	20,08	20,74	230,0	0,0
9	2533	435,25	8,0	8,0	42,0	41,0	19,59	19,43	200,0	0,0
10	2696	282,40	8,0	8,0	43,0	43,0	20,15	22,19	230,0	0,0
11	2400	341,35	8,0	8,0	41,0	42,0	19,46	20,15	130,0	0,0
12	0	265,10	8,0	8,0	42,0	41,0	19,22	21,15	140,0	0,0
13	2768	260,16	8,0	8,0	47,0	44,0	19,03	15,61	170,0	0,0
14	1944	245,33	8,0	8,0	45,0	43,0	18,4	21,1	250,0	0,0
15	2831	252,04	8,0	8,0	41,0	41,0	19,6	19,45	230,0	0,0
16	2220	333,23	8,0	8,0	41,0	43,0	18,64	17,25	270,0	0,0
17	3270	324,76	8,0	8,0	40,0	41,0	17,75	17,82	230,0	0,0
18	2258	339,23	8,0	8,0	39,0	41,0	21,32	20,78	250,0	0,0
19	0	352,29	8,0	8,0	37,0	40,0	18,49	17,21	220,0	0,0
20	2609	248,87	8,0	8,0	42,0	43,0	18,58	20,84	350,0	0,0
21	2368	297,23	8,0	8,0	43,0	42,0	21,24	20,63	350,0	0,0
22	2543	294,05	8,0	8,0	42,0	42,0	18,01	19,19	310,0	0,0
23	2388	312,76	8,0	8,0	44,0	42,0	20,42	20,73	250,0	0,0
24	2478	317,35	8,0	8,0	42,0	43,0	20,22	20,76	250,0	0,0
25	2054	369,59	8,0	8,0	42,0	45,0	20,14	21,37	280,0	0,0
26	0	208,27	8,0	8,0	40,0	39,0	19,63	20,79	230,0	0,0
27	2415	288,05	8,0	8,0	42,0	40,0	19,25	20,12	300,0	0,0
28	1835	343,12	8,0	8,0	44,0	44,0	19,38	20,61	250,0	0,0
29	2425	354,41	8,0	8,0	42,0	40,0	21,08	16,53	250,0	0,0
30	2100	301,82	8,0	8,0	40,0	38,0	21,7	20,53	230,0	0,0
31	2865	273,58	8,0	8,0	41,0	40,0	19,81	20,25	290,0	0,0
Média diária	2519	290,75	8,00	8,00	42,39	41,39	19,55	19,86	239,35	0,00
Desvio padrão	390	59,55	0	0	2,32	1,75	1,04	1,51	53,91	0
Dispersão relativa	16%	20%	0%	0%	5%	4%	5%	8%	23%	

Abril 2006

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado m³	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
			Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	767	289,81	8,0	8,0	42,0	40,0	17,62	18,36	200,0	0,0
2	0	238,98	8,0	8,0	41,0	40,0	18,22	19,12	330,0	0,0
3	2569	240,04	8,0	8,0	42,0	39,0	20,46	21,15	280,0	0,0
4	3160	253,45	8,0	8,0	40,0	39,0	18,35	20,84	240,0	0,0
5	3173	267,22	8,0	8,0	36,0	39,0	20,19	21,15	200,0	0,0
6	1907	262,28	8,0	8,0	39,0	38,0	18,11	18,75	200,0	0,0
7	2859	272,16	8,0	8,0	39,0	39,0	20,22	19,98	450,0	0,0
8	1782	286,99	8,0	8,0	41,0	39,0	21,16	20,48	170,0	0,0
9	0	318,76	8,0	8,0	39,0	39,0	20,91	19,75	140,0	0,0
10	2950	234,39	8,0	8,0	40,0	38,0	19,22	19,08	230,0	0,0
11	1753	312,40	8,0	8,0	38,0	39,0	18,71	19,59	230,0	0,0
12	2932	166,26	8,0	8,0	39,0	37,0	19,1	19,6	230,0	0,0
13	1995	263,34	8,0	8,0	40,0	37,0	19,83	19,41	230,0	0,0
14	0	0,00	8,0	8,0	38,0	35,0	20,13	18,41	130,0	0,0
15	264	282,05	8,0	8,0	37,0	34,0	20,31	19,12	210,0	0,0
16	0	238,98	8,0	8,0	37,0	34,0	20,31	19,12	210,0	0,0
17	2113	258,40	8,0	8,0	40,0	35,0	22,44	22,29	190,0	0,0
18	2668	165,56	8,0	8,0	40,0	36,0	21,18	20,79	200,0	0,0
19	3080	152,14	8,0	8,0	40,0	31,0	20,79	21,16	170,0	0,0
20	2396	230,86	8,0	8,0	39,0	37,0	19,97	20,45	200,0	0,0
21	1370	276,05	8,0	8,0	40,0	37,0	20,76	19,97	170,0	0,0
22	2516	237,57	8,0	8,0	41,0	37,0	19,27	19,5	240,0	0,0
23	0	122,49	8,0	8,0	41,0	35,0	20,78	20,89	170,0	0,0
24	2570	222,74	8,0	8,0	44,0	36,0	19,86	19,36	200,0	0,0
25	2234	262,28	8,0	8,0	40,0	36,0	21,17	19,28	150,0	0,0
26	2583	242,51	8,0	8,0	42,0	40,0	21,43	20,21	190,0	0,0
27	1171	245,34	8,0	8,0	42,0	38,0	20,71	20,18	220,0	0,0
28	2860	225,21	8,0	8,0	40,0	36,0	21,51	20,75	190,0	0,0
29	1620	403,83	8,0	8,0	41,0	37,0	21,45	20,19	200,0	0,0
30	0	0,00	8,0	8,0	40,0	35,0	20,68	19,7	180,0	0,0
Média diária	2221	232	8	8	40	37	20	20	212	0
Desvio padrão	774	82	0	0	2	2	1	1	60	0
Dispersão relativa	35%	35%	0%	0%	4%	6%	6%	5%	28%	

Maio

2006

Dia	Quantidade de Couro (un)	Volume tratado	pH		Temperatura (°C)		Condutividade (µS/cm)		Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	
		m³	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
1	0	0,00	8,0	8,0	41,0	36,0	21,3	20,54	190,0	
2	2750	258,04	8,0	8,0	43,0	35,0	23,85	23,53	170,0	0,0
3	3110	267,93	8,0	8,0	38,0	34,0	23,97	23,67	180,0	0,0
4	2888	244,63	8,0	8,0	36,0	33,0	23,54	24,37	170,0	0,0
5	2859	294,05	8,0	8,0	35,0	34,0	23,15	23,58	200,0	0,0
6	2100	286,99	8,0	8,0	37,0	36,0	24,54	23,31	190,0	0,0
7	0	240,04	8,0	8,0	35,0	30,0	23,36	23,76	180,0	0,0
8	2268	220,27	8,0	8,0	38,0	35,0	20,32	21,11	140,0	0,0
9	2925	231,22	8,0	8,0	38,0	34,0	20,11	19,72	300,0	0,0
10	2405	274,28	8,0	8,0	37,0	34,0	20,38	20,21	200,0	0,0
11	2060	281,69	8,0	8,0	38,0	35,0	20,08	21,05	180,0	0,0
12	2089	295,81	8,0	8,0	37,0	34,0	19,72	20,36	210,0	0,0
13	2218	304,29	8,0	8,0	38,0	34,0	23,5	17,86	190,0	0,0
14	0	114,37	8,0	8,0	37,0	33,0	26,31	18,29	230,0	0,0
15	1772	271,46	8,0	8,0	40,0	36,0	20,73	20,57	170,0	0,0
16	1850	266,87	8,0	8,0	38,0	34,0	20,32	20,12	160,0	0,0
17	2214	260,16	8,0	8,0	38,0	34,0	20,5	21,4	180,0	0,0
18	2630	264,75	8,0	8,0	38,0	35,0	20,95	19,11	200,0	0,0
19	2140	267,93	8,0	8,0	38,0	34,0	21,71	23	250,0	0,0
20	1610	250,63	8,0	8,0	36,0	33,0	20,72	21,12	250,0	0,0
21	0	364,65	8,0	8,0	33,0	31,0	21,32	23,48	280,0	0,0
22	1581	291,58	8,0	8,0	33,0	31,0	21,97	23,69	280,0	0,0
23	1630	290,87	8,0	8,0	35,0	33,0	20,3	21,1	300,0	0,0
24	2162	263,34	8,0	8,0	32,0	30,0	22,69	22,81	330,0	0,0
25	1415	264,40	8,0	8,0	34,0	32,0	19,29	19,73	350,0	0,0
26	1654	276,40	8,0	8,0	35,0	33,0	21,42	21,83	340,0	0,0
27	1167	273,22	8,0	8,0	36,0	34,0	22,19	21,32	310,0	0,0
28	0	187,44	8,0	8,0	36,0	28,0	23,09	22,18	290,0	0,0
29	2278	248,16	8,0	8,0	38,0	35,0	18,43	18,14	320,0	0,0
30	1430	272,16	8,0	8,0	38,0	36,0	19,52	18,72	330,0	0,0
31	2470	230,16	8,00	8,00	40,00	37,00	19,21	19,11	350,00	0,00
Média Diária	2141	253	8	8	37	34	22	21	239	0
Desvio padrão	520	62	0	0	2	2	2	2	67	0
Dispersão relativa	24%	25%	0%	0%	6%	6%	9%	9%	28%	