

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ANDRESSA CORSO**

**EFEITO DE FUNGICIDA E EXCESSO DE NITROGÊNIO AMONICAL NO  
TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CURTUME**

**MEDIANEIRA**

**2021**

**ANDRESSA CORSO**

**EFEITO DE FUNGICIDA E EXCESSO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NO  
TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CURTUME**

**Effect of fungicide and excess ammonia nitrogen on the biological treatment of  
tannery effluent**

Trabalho de Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Fábio Orssatto.

Coorientador: Leandro Fleck.

**MEDIANEIRA**

**2021**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Medianeira**



ANDRESSA CORSO

**EFEITO DE FUNGICIDA E EXCESSO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CURTUME**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 03 de Setembro de 2021

Prof Fabio Orssatto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Alice Jacobus De Moraes, Doutorado - Faculdade de Ciências Sociais Aplicadas de Cascavel (Fcsac)

Prof Laercio Mantovani Frare, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/09/2021.

Dedico este trabalho aos meus pais, Cleuza e Nadir  
(*in memoriam*) e ao meu irmão Anderson.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por me concederem a graça de cumprir mais essa etapa, por toda força e todas as bênçãos concedidas mesmo nos momentos mais difíceis dessa jornada.

Um agradecimento especial a minha família, por todo carinho, paciência e atenção prestada, em especial aos meus pais Cleuza e Nadir (*in memoriam*), e ao meu irmão Anderson, que apesar de todas as dificuldades, não mediram esforços para que eu concluísse mais esta etapa, e nunca deixaram de acreditar nos meus sonhos. Agradeço também ao Gabriel Papp e a Daiane Schier, pela compreensão, incentivo e companheirismo durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Fábio Orssatto, por todo o apoio e conhecimento compartilhado durante a realização desta pesquisa, e por toda a competência em sua orientação. Agradeço também ao meu co-orientador, Leandro Fleck por toda atenção no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos e colegas de mestrado, Paula Remor, Jhenifer Bastos, Matheus Marchesi, Anmoran Cardoso, Jéssica Fróes, Andreia Piaia, o meu muito obrigada pela amizade e apoio durante esta jornada, e por compartilharem experiências e ensinamentos.

Agradeço a todos os professores do PPGTAMB, aos técnicos de laboratório e servidores da UTFPR, campus Medianeira, pelo apoio fornecido durante a realização deste trabalho.

Agradeço ainda às instituições: Centro das Indústrias de Curtume do Brasil - CICB e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (número do financiamento: 88887.487259/2020-00), pelo auxílio financeiro concedido a esta pesquisa.

Por fim, a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

## RESUMO

CORSO, Andressa. **Efeito de fungicida e excesso de nitrogênio amoniacal no tratamento biológico de efluente de curtume.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira-PR, 59 f., 2021.

O desenvolvimento industrial, trouxe consigo diversos benefícios como também diversos impactos ambientais, sendo a geração de efluentes um dos mais expressivos. Nesse âmbito, destaca-se a indústria de curtume, que gera efluentes considerados potencialmente poluidores, devido à presença de  $\text{N-NH}_4^+$  e fungicida. Este estudo, avaliou a interferência do fungicida e da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  em excesso, sobre a remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ). Para isso, utilizou-se um reator aerado, operando em sistema de batelada. Foram avaliados os efeitos do tempo de ciclo de 12 a 72 horas, do volume de fungicida de 0,1 a 1 mL e da concentração inicial de  $\text{N-NH}_4^+$  que variou de 25 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ , sobre a remoção de DQO e  $\text{N-NH}_4^+$ , utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). A remoção mais elevada de DQO (45,45%), ocorreu nas condições de 72 horas, 0,55 mL de fungicida e 62,5  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ , e a menor remoção de DQO (8,24%) ocorreu nas condições de 24 horas, 0,28 mL de fungicida e 84,8  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ . A maior remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  (38,49%), ocorreu nas condições de 42 horas, 0,55 mL de fungicida e 62,5  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ , e a menor remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  (4,26%), ocorreu nas condições 24,1 horas, 0,82 mL de fungicida e 84,8  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ . Os valores ótimos de operação do reator, obtidos pela função de desejabilidade foram de 58,1 horas de tempo de ciclo, 0,62 mL de fungicida e 57,91  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ . Os modelos matemáticos representativos do processo, descreveram satisfatoriamente a eficiência de remoção de DQO e  $\text{N-NH}_4^+$ , apresentando erros de 2,81% e 4,71%, respectivamente. Embora a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  via nitrificação tem-se mostrado uma técnica eficiente em tratamentos de efluentes industriais, os resultados obtidos neste trabalho indicam que a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  foi significativamente afetada devido a presença do fungicida.

**Palavras-chave:** DCCR; demanda química de oxigênio; indústria do couro; reator aerado.

## ABSTRACT

CORSO, Andressa. **Effect of fungicide and excess ammonia nitrogen on the biological treatment of tannery effluent.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira-PR, 59 f., 2021.

Industrial development, has brought with it several benefits but also several environmental impacts, the generation of effluents being one of the most expressive. In this context, the tannery industry stands out, which generates effluents considered potentially polluting, due to the presence of  $\text{N-NH}_4^+$  and fungicide. This study, evaluated the interference of the fungicide and the concentration of  $\text{N-NH}_4^+$  in excess, on the removal of chemical oxygen demand (COD) and ammoniacal nitrogen ( $\text{N-NH}_4^+$ ). For this, an aerated reactor was used, operating in a batch system. The effects of cycle time from 12 to 72 hours, fungicide volume from 0,1 to 1 mL and initial  $\text{N-NH}_4^+$  concentration from 25 to 100  $\text{mg L}^{-1}$ , on the COD and  $\text{N-NH}_4^+$  removal were evaluated using a Central Composite Rotational Design (CCDR). The highest COD removal (45.45%), occurred under conditions of 72 hours, 0.55 mL of fungicide and 62.5  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{N-NH}_4^+$ , and the lowest COD removal (8.24%) occurred under conditions of 24 hours, 0.28 mL of fungicide and 84.8  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{N-NH}_4^+$ . The highest  $\text{N-NH}_4^+$  removal (38.49%), occurred under conditions of 42 hours, 0.55 mL of fungicide and 62.5  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{N-NH}_4^+$ , and the lowest  $\text{N-NH}_4^+$  removal (4.26%), occurred under conditions of 24.1 hours, 0.82 mL of fungicide and 84.8  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{N-NH}_4^+$ . The optimal operating values of the reactor, obtained by the desirability function were 58.1 hours of cycle time, 0.62 mL of fungicide and 57.91  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{N-NH}_4^+$ . The mathematical models representing of the process, satisfactorily described the removal efficiency of COD and  $\text{N-NH}_4^+$ , with errors of 2.81% and 4.71%, respectively. Although the removal of  $\text{N-NH}_4^+$  via nitrification has shown to be an efficient technique in industrial effluent treatments, the results obtained in this study indicate that the removal of  $\text{N-NH}_4^+$  was significantly affected due to the presence of the fungicide.

**Key words:** CCDR; chemical oxygen demand; leather industry; aerated reactor.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma detalhado do processamento do couro .....	15
Figura 2 - Módulo experimental.....	30
Gráfico 1 - Efeito da relação C: N sobre a eficiência de remoção de DQO e N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	41
Gráfico 2 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para a remoção de DQO em função do tempo de ciclo e volume de fungicida.....	44
Gráfico 3 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de DQO em função do tempo de ciclo e concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	45
Gráfico 4 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de DQO em função do volume de fungicida e concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	45
Gráfico 5 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em função do tempo de ciclo e volume de fungicida.....	46
Gráfico 6 - Superfície resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em função do tempo de ciclo e concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	46
Gráfico 7 - Superfície resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em função do volume de fungicida e concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	46
Gráfico 8 - Aplicação da função desejabilidade.....	47
Gráfico 9 - Superfície resposta para a função desejabilidade .....	48



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo médio de água em curtumes.....	21
Tabela 2 - Características físico-químicas de águas residuárias brutas de curtumes .....	22
Tabela 3 - Composição do efluente sintético.....	31
Tabela 4 - Métodos analíticos utilizados para a caracterização do efluente sintético bruto .....	32
Tabela 5 - Delineamento dos tratamentos com valores codificados e reais.....	34
Tabela 6 - Eficiências de remoção de DQO .....	38
Tabela 7 - Eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) .....	39
Tabela 8 - Análise de efeitos para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) .....	42
Tabela 9 – ANOVA para remoção de DQO e N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	43
Tabela 10 - Validação experimental dos modelos matemáticos propostos .....	48

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>A indústria de curtume</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>O processo de produção do couro</b> .....	<b>14</b>
3.2.1	Etapa de ribeira.....	15
3.2.2	Etapa de curtimento .....	17
3.2.3	Etapa de acabamento .....	17
<b>3.3</b>	<b>Biodeterioração de peles e couros</b> .....	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Características do efluente da indústria de curtume</b> .....	<b>20</b>
<b>3.5</b>	<b>Nitrificação</b> .....	<b>23</b>
3.5.1	Fatores que interferem no processo de nitrificação .....	24
3.5.2	Efeitos do excesso de nitrogênio amoniacal no processo de nitrificação .....	26
3.5.3	Aplicação do processo de nitrificação no tratamento de efluentes de curtume	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Módulo experimental</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Efluente sintético</b> .....	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Avaliação do sistema</b> .....	<b>32</b>
<b>4.4</b>	<b>Delineamento experimental e análise estatística</b> .....	<b>33</b>
4.4.1	Geração dos modelos matemáticos.....	34
4.4.2	Validação estatística dos modelos matemáticos.....	35
4.4.3	Validação experimental dos modelos matemáticos .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Monitoramento do processo</b> .....	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>Remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal</b> .....	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Análise estatística</b> .....	<b>41</b>
5.3.1	Análise dos efeitos das variáveis independentes.....	41
5.3.2	Geração dos modelos matemáticos.....	42
5.3.3	Validação estatística dos modelos matemáticos .....	43

<b>5.3.4 Superfícies de respostas e gráficos de contorno para remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal .....</b>	<b>44</b>
<b>5.3.5 Validação experimental dos modelos matemáticos .....</b>	<b>47</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial trouxe consigo inúmeros benefícios como também diversos impactos, dos quais se destaca, o do uso excessivo de recursos naturais, e a geração de resíduos durante as etapas de processamento, sejam líquidos, sólidos ou gasosos. Esses resíduos quando não tratados adequadamente, podem desencadear em uma série de problemas ambientais.

Dentre as atividades industriais com características potencialmente poluidoras, destacam-se os curtumes. Embora esse setor industrial seja responsável por movimentar a economia de alguns países, há uma crescente preocupação com a geração de impactos ambientais, em função do elevado consumo de água, e do alto volume de efluentes líquidos gerados durante as etapas do processamento do couro (REDA, 2016).

As águas residuárias provenientes da indústria de curtume, são caracterizadas por conter altas cargas de matéria orgânica e inorgânica, elevado teor de sólidos, sulfato, sulfeto, cloreto e cromo, além da presença do nitrogênio amoniacal em excesso (DURAI e RAJASIMMAN, 2011) e conservantes como fungicidas e bactericidas, que são aplicados durante a etapa de preservação de peles e couros (FONTOURA et al., 2016).

A presença do nitrogênio amoniacal nos efluentes de curtume, torna-se um fator indesejável em função dos danos ambientais que esse nutriente pode ocasionar em meio aquáticos, quando presente em concentrações elevadas. Dessa forma, é de fundamental importância um tratamento adequado, com o intuito de remover o referido poluente das águas residuárias, de modo a adequá-lo nos padrões de lançamento estabelecidos pelas legislações vigentes.

O tratamento biológico, tem sido amplamente empregado como um método econômico e eficaz para a remoção do nitrogênio amoniacal de águas residuárias. A nitrificação compreende uma das etapas de remoção biológica do nitrogênio amoniacal, no qual ocorre a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito, e posteriormente em nitrato. Apesar de o conceito de tratamento biológico ser simples, a etapa de nitrificação é extremamente sensível, e pode ser inibida em função da toxicidade de algum constituinte do efluente.

O estudo de Yang et al. (2019), indica o excesso de nitrogênio amoniacal em águas residuárias como um inibidor ao crescimento das bactérias nitrificantes, reduzindo assim a eficiência do tratamento biológico. Já para Jochimsen e Jekel, (1997), Ganesh e Ramanujam (2009), os fungicidas aplicados durante a etapa de conservação de peles e couros, embora sejam de extrema importância na preservação do couro, possuem baixa biodegradabilidade (GANESH e RAMANUJAM, 2009), e alto grau de toxicidade (Hansen et al., 2020).

Diante do desafio encontrado em realizar a etapa de nitrificação no tratamento de águas residuárias provenientes da indústria de curtume, o presente trabalho propõe verificar o efeito do fungicida e do nitrogênio amoniacal em excesso, sobre esta etapa, visando tornar o processo mais eficiente na remoção do referido poluente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- Avaliar a interferência do fungicida aplicado na indústria de curtume e do nitrogênio amoniacal em excesso, sobre a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, em efluente sintético.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Utilizar o Delineamento Composto Central Rotacional e análise de superfície de resposta, para verificar a influência das variáveis tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), na remoção de matéria orgânica (DQO) e  $\text{N-NH}_4^+$ ;
- Determinar as condições ótimas, de tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal, para a remoção de matéria orgânica (DQO) e de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) de maneira simultânea;
- Validar os modelos matemáticos obtidos para a condição otimizada de remoção de matéria orgânica (DQO) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ).

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 A indústria de curtume**

As indústrias de curtume possuem uma importância significativa na economia de diversos países em desenvolvimento, como é o caso da China, Índia, Turquia (FANG et al., 2017), incluindo o Brasil que ocupa a segunda posição no ranking da produção mundial de couro (MOYSÉS et al., 2017). O aumento da produção de couro nas últimas décadas, intensificou a importância do setor promovendo o crescimento econômico e social de diversos países (LOFRANO et al., 2013).

Este seguimento industrial ganhou maior atenção, perante a alta procura do produto e ao valor comercial adquirido, o couro é utilizado como matéria-prima para a confecção de artigos de setores variados, como: vestuário, acessórios de moda, móveis, artefatos, entre outros (ANANIAS; PACAA, 2009; LAURENTI et al., 2016).

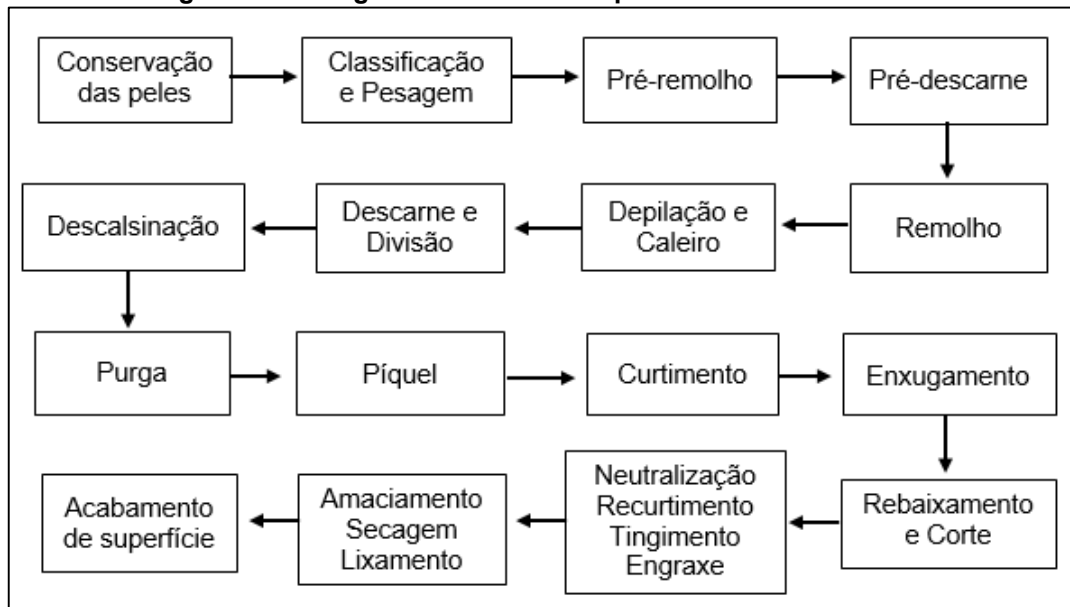
Para o CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2021), a indústria brasileira do couro tem movimentado a economia do país, conforme pode ser observado em seus indicadores: o país conta com aproximadamente 240 plantas de curtumes, 2.800 indústrias ligadas a esse ramo e emprega diretamente mais de 30.000 trabalhadores.

Ainda de acordo com o CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2021), os estados das regiões sul e sudeste são os maiores produtores de couro em território nacional. Exportando para 80 países, o setor movimenta cerca de US\$ 2 bilhões a cada ano, e entre os principais destinos do couro produzido no Brasil destacam-se China, Estados Unidos e Itália.

#### **3.2 O processo de produção do couro**

O processo de produção das indústrias de curtume, consiste em transformar a pele em couro acabado através de uma sequência de etapas físicas, mecânicas e químicas (SHAKIR et al., 2012). De maneira geral, as operações de processamento do couro podem ser agrupadas em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento (KHAMBHATY, 2020). Na Figura 1, é possível observar o fluxograma detalhado das principais etapas do processamento do couro.

**Figura 1 - Fluxograma detalhado do processamento do couro**



Fonte: Adaptado de Ferrari e Pacheco (2015)

As indústrias de curtume são comumente classificadas em função da realização parcial ou total dessas etapas, pois, para cada acabamento desejado o processo é modificado. Para Flores et al. (2020), os curtumes podem ser divididos em quatro categorias: o curtume integrado, que realiza todas as etapas do processamento, desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o produto finalizado; o curtume de *wet-blue*, que processa a matéria-prima inicial (couro cru) até a etapa de curtimento ao cromo; o curtume semiacabado, o qual utiliza como matéria-prima o couro *wet-blue* e o transforma em um produto inacabado, denominado *crust*; e o curtume de acabamento que finaliza o processo a partir do couro *crust*. A seguir são detalhadas as etapas empregadas na indústria de curtume, tendo como base os processos de um curtume integrado.

### 3.2.1 Etapa de ribeira

Logo após o abate dos animais, as peles passam pelo processo de conservação com a finalidade de interromper a sua decomposição. Para assegurar o estado de conservação das peles, os curtumes recorrem ao uso de cloreto de sódio (NaCl), e de alguns microbicidas (SARAN et al., 2019).

A ribeira, compreende as primeiras operações de limpeza e preparação da pele. A finalidade dessa etapa, é remover todos os constituintes da pele que não farão



parte do couro, bem como preparar a pele para receber os produtos químicos nas etapas subsequentes (HANSEN et al., 2020). As etapas que compreendem a ribeira, são descritas a seguir:

O pré-remolho, inclui a limpeza para a retirada do sal e a hidratação parcial das peles, essa hidratação serve como preparação ao pré-descarne, etapa que necessita de alto grau de umidade para evitar que o produto seja danificado (GUTTERRES; MELLA, 2014).

A etapa do pré-descarne é uma operação mecânica, que objetiva eliminar resíduos de gordura, restos de carnes ou fibras não aproveitadas nos frigoríficos, que ainda se fazem presentes nas peles (FERRARI; PACHECO, 2015).

O processo de remolho, tem como objetivo repor o teor de umidade anterior a etapa de conservação, bem como extrair proteínas e eliminar as impurezas. Para isso, podem ser aplicados sais, ácidos, tensoativos, enzimas, além de produtos que impossibilitem o possível ataque das bactérias, os bactericidas (YADAV et al., 2016).

Na operação de depilação, ocorre a remoção dos pelos e da camada epidérmica, para isso, produtos como óxido de cálcio e sulfeto de sódio podem ser aplicados. A etapa do caleiro é responsável pela abertura da estrutura fibrosa, e ação sobre as gorduras (MELLA et al., 2017).

O processo de descarne, é uma operação mecânica que tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a inserção de produtos químicos em etapas posteriores. Durante a etapa de divisão, a pele é fragmentada em duas partes, uma camada superior (flor) considerada a parte mais nobre do couro, e uma camada inferior (raspa) (FERRARI; PACHECO, 2015).

A etapa de descalsinação também conhecida por desencalagem, é responsável por remover das peles as substâncias alcalinas, essas substâncias podem se encontrar depositadas ou quimicamente combinadas. Entre os produtos mais utilizados estão os sais amoniacaís, bissulfito de sódio e ácidos fracos (GOMES et al., 2016).

Na etapa da purga ocorre uma limpeza das estruturas fibrosas da pele, por meio da ação de enzimas. As enzimas geralmente proteolíticas, eliminam materiais queratinosos e gorduras que ainda podem estar contidos na pele, para isso são utilizados agentes desencalantes, como o cloreto de amônio (BAUR, 2012).

A etapa do píquel tem como objetivo, preparar as fibras colágenas para um melhor desempenho dos agentes de curtimento, utilizando cloreto de sódio e ácido sulfúrico. Ainda nessa etapa, podem ser aplicados produtos químicos que impeçam o ataque de fungos, os fungicidas (YADAV et al., 2016).

### 3.2.2 Etapa de curtimento

A etapa do curtimento, tem por objetivo transformar a pele em couro, um material estável e resistente a degradação. Esta ação, ocorre através da reação do agente curtente com as fibras colágenas (FUCK et al., 2011).

De acordo com Kavitha e Ganapathy (2015), nessa etapa podem ser aplicados três tipos de agentes curtentes: os orgânicos como os taninos vegetais, os sintéticos como aldeídos, parafinas sulfocloradas, ou ainda os curtentes inorgânicos (minerais), como os sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro.

Segundo Ferrari e Pacheco (2015), os sais de cromo são os produtos mais aplicados durante o curtimento, pois, o cromo garante um processo mais econômico em termos de energia, tempo e custo de reagentes. Além de proporcionar ao couro, maior flexibilidade, maciez, espessura e leveza. Após a finalização da etapa de curtimento, as peles recebem a designação de couro (ROSU et al., 2018).

Finalizado o curtimento, o couro é encaminhado para a operação mecânica de enxugamento, e em seguida passa pelo processo de padronização da espessura, o rebaixamento e corte (PENA et al., 2020).

### 3.2.3 Etapa de acabamento

Segundo Hansen et al. (2020), o processo final de acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito.

No acabamento molhado, são empregados produtos químicos com o objetivo conferir algumas das qualidades finais do produto. As etapas que compreendem o acabamento molhado são: neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe (YADAV et al., 2016).

Durante a etapa de neutralização, são eliminados os ácidos livres existentes no couro de curtimento mineral. Os agentes de neutralização podem ser sais de ácidos fracos, como bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. O recurtimento é utilizado como etapa complementar ao curtimento, conferindo as características finais do produto, nessa fase podem ser aplicados curtentes minerais ou vegetais (PICCIN et al., 2016).

Na sequência, o couro passa pelo processo de tingimento, cujo objetivo é conferir a coloração desejada. O último estágio do acabamento molhado é o engraxe, que proporciona maciez ao couro, para tal são utilizados óleos de origem vegetal, animal ou mineral (MELLA et al., 2017).

Já as etapas do pré-acabamento, conferem ao produto as características finais, sendo elas: amaciamento, secagem e lixamento (GUTTERRES; MELLA, 2014). Por fim, o couro passa pelos processos de estampagem e prensagem, que tem por objetivo melhorar o aspecto estético, e proporcionar maior proteção ao produto final. Posteriormente o couro é medido para ser comercializado (TAMILSELVI et al., 2019).

### **3.3 Biodeterioração de peles e couros**

Um dos grandes desafios na indústria de curtume, é realizar a conservação da matéria-prima. As peles, além de possuírem alta umidade são ricas em proteínas e gorduras, que servem como substrato para o desenvolvimento de microrganismos, principalmente fungos e bactérias (BIEHL, 2019), se não controlados, esses microrganismos podem causar a biodeterioração de peles e couros (GU et al., 2016).

O desenvolvimento das bactérias traz como consequência o desprendimento de odor, manchas, a perda de resistência, de brilho e peso do couro (KAYGUSUZ, 2017). Já o crescimento de fungos, também é responsável por apresentar uma variedade de defeitos indesejáveis, entre eles: manchas, diferenças de tonalidades da cor do couro acabado e perda de sua resistência físico-mecânica (FONTOURA; GUTTERRES et al., 2015).

Esses danos afetam a qualidade final do produto, causam a redução no valor comercial do couro e dos produtos com ele fabricados. Desta forma, surge a necessidade de realizar o controle de bactérias e fungos, para isso os curtumes recorrem ao uso de agentes microbicidas (KAVITHA et al., 2018).

### 3.3.1 Microbicidas

Conforme Chen et al. (2012), o microbicida é uma substância química sintética ou natural, composta por um ou mais agentes ativos, com a finalidade de impedir a ação ou exercer controle sobre os microrganismos, bem como aumentar a vida útil do produto.

Os microbicidas são divididos entre os bactericidas, aplicados nas peles ainda em seu estado cru, e os fungicidas, que são empregados durante as etapas de piqué e/ou curtimento (TFL, 2019), visto que, a pele ainda em seu estado inicial está sujeita ao ataque de bactérias, e após a etapa de curtimento o couro se torna mais suscetível a ação dos fungos (REYES et al., 2016).

Bryant et al. (2011) destacam que, os microbicidas podem ter ação específica sobre um determinado microrganismo, no entanto, as indústrias devem utilizar a estratégia de combinar dois ou mais microbicidas para ter amplo espectro de ação, eliminando variadas espécies de microrganismos, sem distinção.

Para Bertoldi et al. (2017), a eficiência de um microbicida depende de algumas condições, entre elas: ampla ação contra fungos e bactérias, compatibilidade com o couro e demais produtos químicos manuseados durante o processo produtivo, baixo grau de toxicidade para humanos e outras formas de vida.

De acordo com Font et al. (2013) e Carvalho et al. (2018), os fungicidas mais empregados para combater o ataque dos fungos, são divididos em dois grupos, os fenólicos que incluem o p-cloro-m-cresol (PCMC), e o orto-fenilfenol (OPP), e os heterocíclicos que abrangem o 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), o octilisotiazolinona (OIT) e o 2-mercaptobenzotiazol (MBT).

Dalton (2012) e Vajpayee et al. (2020), destacam que o TCMTB tornou-se o principal fungicida utilizado nos curtumes, após a restrição do uso de produtos químicos contendo mercúrio e clorados fenóis, os quais apresentavam perigos de alto nível em para o meio ambiente e humanos. Fontoura et al. (2016) acrescentam que, o TCMTB possui uma excelente ação antimicrobiana, em particular para a preservação de couros semiacabados, além de apresentar boa estabilidade em meio ácido. Segundo Ferrari e Pacheco (2015), normalmente os fungicidas são aplicados em pequenas quantidades, até 0,1 % sobre o peso bruto das peles. Para IPPC (2013) essa quantidade se mantém próxima de 0,2 %.

Apesar do TCMTB ser utilizado como substituto a outros fungicidas, Sahu et al. (2017) mencionam que este fungicida pode ser prejudicial à saúde humana e a natureza. Para Sirvaityte et al. (2012) o grau de toxicidade oral e dérmico do TCMTB é considerado baixo, categoria 3. Entretanto, o referido fungicida é altamente irritante para olhos e pele, sendo encaixado na classe de toxicidade 1 e 2, respectivamente. Ainda segundo esses autores, o TCMTB é considerado altamente tóxico pela via de inalação e de exposição (toxicidade categoria I).

Gu et al. (2016) e Udkhiyat e Silvianti (2019) enfatizam que, embora os fungicidas sejam de extrema importância na preservação do couro eles podem ser tóxicos, por conter compostos ativos considerados perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente.

É o que indica o estudo de Hansen et al. (2020), esses autores desenvolveram um estudo com o intuito de avaliar o impacto dos produtos químicos aplicados no processamento do couro, entre eles o fungicida, os resultados do estudo, indicaram que o fungicida apresentou efeito tóxico para todos os ensaios realizados. O trabalho de Tisler et al. (2004), teve como objetivo estudar o potencial de toxicidade de microbicidas sobre o crescimento das algas. Para esses autores, ficou evidente o alto grau de toxicidade do fungicida, pois, o crescimento das algas foi reduzido na presença do fungicida.

### **3.4 Características do efluente da indústria de curtume**

As indústrias de beneficiamento do couro, caracterizam-se como um seguimento da atividade industrial com aspectos altamente poluidores (DARGO; AYALEW, 2014). Essas indústrias utilizam quantidades significativas de água, principalmente nas operações de banho e limpeza de peles e couros (CHOWDHURY et al., 2013; GUTTERRES et al., 2010).

De acordo com Souza e Gutterres (2012), o volume de água utilizado pode variar em função dos procedimentos operacionais adotados, do estado inicial de conservação das peles, do acabamento desejado, dos insumos empregados, bem como das tecnologias utilizadas e da capacidade produtiva instalada da indústria. Os valores médios de consumo de água nas principais etapas dos curtumes, podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Consumo médio de água em curtumes**

<b>Etapas do processo</b>	<b>Consumo de água (m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup> pele salgada)</b>
Ribeira	7 – 25
Curtimento	1 – 3
Pós-curtimento	4 – 8
Acabamento	0 – 1
Total	12 – 37

**Fonte: IPPC (2013)**

Em função do elevado uso de água, as indústrias de curtumes geram altos volumes de efluentes, considerados complexos e com características prejudiciais ao meio ambiente (MOYSÉS et al., 2017). A complexidade dos efluentes provenientes das indústrias de curtume, advém da aplicação de produtos químicos em praticamente todas as etapas do processo industrial (AZOM et al., 2012), para Saxena et al. (2016) esses produtos são essenciais, pois, garantem as propriedades desejadas do couro.

Santos et al. (2015) relatam que, em uma relação entre a quantidade de couro processado e agentes químicos empregados, tem-se em média que, para cada 36 kg de couro (cabedal mais raspa), são aplicados 35,4 kg de produtos químicos, dos quais se destacam: sais, ácidos, soda cáustica, solventes, fungicidas, metais como o cromo, taninos, corantes, óleos e resinas. De acordo com Dandira et al., 2012, são aplicados aproximadamente 130 tipos diferentes de produtos químicos durante o processamento.

Esses produtos não são completamente absorvidos pelo couro durante o processamento, portanto, são incorporados ao efluente industrial (BHARAGAVA et al., 2018). Dessa maneira, os efluentes gerados em curtumes apresentam altas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, sólidos suspensos, salinidade e alcalinidade elevadas (CHOWDHURY et al., 2015; ZHAO; CHEN, 2019; DURAI e RAJASIMMAN, 2011), além de conter elevada concentração de nitrogênio amoniacal, e conservantes como bactericidas e fungicidas (FONTOURA et al., 2016).

Na Tabela 2, observa-se a caracterização dos principais poluentes medidos em efluentes brutos de curtume, de acordo com diferentes autores. Gutterres et al (2015), ressaltam que a qualidade dos efluentes pode variar, em função da qualidade das peles brutas processadas, do tipo de curtimento utilizado, dos produtos químicos aplicados, bem como dos processos de produção empregados.

**Tabela 2 - Características físico-químicas de águas residuárias brutas de curtumes**

Parâmetros*	Gutterres et al. (2015)	Munz et al. (2008)	Apaydin et al. (2009)	Haydar e Aziz (2009)	Mandal et al. (2010)
pH	4,79 - 8,99	5,8 - 7,5	7,4	7,5 - 9,6	7,9 - 9,2
SDT	8109 - 40106	-	-	4466 - 14572	21620
SST	1591 - 3325	160 - 1840	2690	568 - 2132	1244
DQO	3884 - 8523	1280 - 5680	3700	740 - 2040	2533
DBO <sub>5</sub>	1769 - 4073	-	1470	390 - 1320	977
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	185 - 762	102 - 324	180	-	118
Cromo	44 - 212	-	-	23 - 122	258
Sulfito	-	3 - 80	440	-	860
Cloreto	2979 - 10011	3690 - 7410	-	-	6528

**SDT: Sólidos Dissolvidos Totais; SST: Sólidos Suspensos Totais; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxigênio; N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Nitrogênio Amoniacal.**

**\*Todos os parâmetros são expressos em mg L<sup>-1</sup>, exceto o pH.**

Devido ao elevado volume de efluente, acompanhado da presença de altas concentrações de poluentes com baixa biodegradabilidade, a indústria de curtume tem sido vista com certa preocupação (DENG et al., 2015; DIXIT et al., 2015). Para evitar impactos a nível ambiental, social e econômico, os curtumes precisam destinar seus efluentes a um tratamento adequado, de modo, a remover as impurezas antes do lançamento em corpos receptores (GODECKE et al., 2012).

O nitrogênio amoniacal está presente em elevadas concentrações no efluente de curtume, de acordo com Filho (2015) a etapa de ribeira é a principal geradora de nitrogênio orgânico, devido a fermentação de proteínas e de nitrogênio inorgânico devido a adição de sais de amoniacais. Sendo assim, se faz necessário um tratamento eficiente para a remoção desse poluente, pois, o despejo de águas residuárias na presença de altas cargas de nitrogênio amoniacal, pode levar a um desequilíbrio no sistema ecológico natural do corpo receptor, contribuindo para o processo de eutrofização e ocasionando o esgotamento do oxigênio dissolvido nas águas superficiais (ASSEFA et al., 2019).

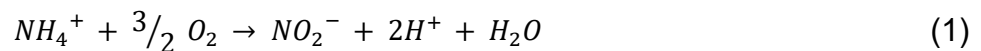
Assim, a remoção do nitrogênio amoniacal de efluentes antes do lançamento em corpos hídricos é de extrema importância (MONTALVO et al., 2014). Os processos biológicos, são os métodos mais empregados para a remoção de nitrogênio amoniacal de águas residuárias (DURAI; RAJASIMMAN, 2011; RANGARAJ et al., 2014), esses

processos consistem na combinação de duas etapas, a nitrificação e a desnitrificação (HE et al., 2016; RAHMAN et al., 2011).

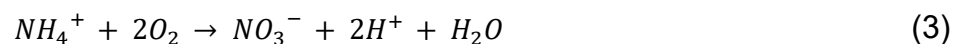
### 3.5 Nitrificação

O processo de nitrificação envolve dois estágios sequenciais, que são realizados por dois grupos diferentes de microrganismos (COURTENS et al., 2016; SABUMON, 2016). No primeiro estágio ocorre a nitritação, que consiste na oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito, pela ação das bactérias oxidadoras de amônia (BOA), principalmente pelas espécies pertencentes ao gênero *Nitrosomonas* (VAN KESSEL et al., 2015).

No segundo estágio ocorre a nitratação, onde o nitrito é oxidado a nitrato pela ação de bactérias oxidadoras de nitrito (BON), especialmente pelas espécies que pertencem ao gênero *Nitrobacter* (HUILINIR et al., 2018). As etapas do processo de nitrificação estão descritas nas Equações 1 e 2. De acordo WEF et al. (2005), a compreensão das reações estequiométricas da nitrificação é importante, pois, define as entradas e saídas básicas de produtos de cada etapa do processo.



A reação global do processo é soma das duas equações:



O processo de nitrificação ocorre em meio aeróbio, ou seja, o oxigênio é usado como acceptor de elétrons. As bactérias que participam da nitrificação são quimiautotróficas, utilizam compostos inorgânicos (nitrogênio amoniacal e nitrito) para obtenção de energia e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como fonte de carbono (QU et al., 2015).

Cáceres et al. (2017) ressaltam que, a nitrificação não resulta na remoção do nitrogênio amoniacal do meio líquido, apenas realiza a conversão desse em formas



oxidadas de nitrogênio, a remoção deste ocorre na etapa posterior, a desnitrificação. Assim, para que haja a remoção do nitrogênio amoniacal das águas residuárias é indispensável que a nitrificação tenha um bom desempenho.

### 3.5.1 Fatores que interferem no processo de nitrificação

Para um bom desempenho da etapa de nitrificação algumas condições devem ser controladas, visto que, as bactérias nitrificantes são sensíveis a alguns fatores operacionais e ambientais, incluindo pH, alcalinidade, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, relação carbono/nitrogênio e a presença de compostos inibidores (BASSIN et al., 2012; HU et al., 2009):

#### a) pH

Segundo Metcalf e Eddy (2013), taxas ótimas de nitrificação ocorrem em valores de pH na faixa de 7,5 a 8,0, e a taxa de nitrificação decresce significativamente em valores de pH inferiores a 7,0. Conforme Jordão e Pessoa (2011), para obter uma nitrificação satisfatória os valores de pH devem ser mantidos entre 7,2 a 8,6. Já WEF et al. (2005) sugerem uma faixa de pH ótima para nitrificação, de 6,5 a 8,0.

#### b) Alcalinidade

Juntamente com o pH, a alcalinidade tem papel importante durante o processo de nitrificação. São necessários aproximadamente 7,14 mg de alcalinidade na forma de  $\text{CaCO}_3$  para cada 1 mg de nitrogênio amoniacal oxidado (METCALF e EDDY, 2013; RIFFAT, 2013).

Decorrente do consumo de alcalinidade e conseqüentemente redução do pH, a taxa de nitrificação pode ser reduzida, portanto, é necessária adição de um alcalinizante. A alcalinidade requerida no sistema pode ser fornecida na forma de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CaCO}_3^-$ ), hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) de sódio, de cálcio e magnésio. Sendo que, a quantidade de alcalinizante a ser adicionada depende da concentração inicial de alcalinidade, e da quantidade de nitrogênio amoniacal a ser oxidado (WEF et al., 2005).

c) Oxigênio dissolvido

A presença de oxigênio dissolvido no tanque de aeração, é indispensável para ocorrência da etapa de nitrificação. Teoricamente os microrganismos nitrificantes requerem 4,57 mg de O<sub>2</sub> por mg de nitrogênio amoniacal oxidado (RIFFAT, 2013). Assim, para Jordão e Pessoa (2011) valores superiores a 2,0 mg L<sup>-1</sup> são recomendados para que se obtenha taxa máxima de nitrificação.

De acordo com Metcalf e Eddy (2013), as taxas ótimas de nitrificação podem ser obtidas com concentrações de oxigênio dissolvido de 3 ou 4 mg L<sup>-1</sup>. Ainda segundo esses autores a concentração crítica, abaixo da qual a nitrificação é inibida encontra-se em torno de 0,2 mg L<sup>-1</sup>.

d) Temperatura

As bactérias nitrificantes necessitam de uma temperatura ideal para seu desenvolvimento. Para WEF et al. (2005), o processo de nitrificação pode ocorrer em uma faixa ampla de temperatura entre 4 e 45 °C, com valores ótimos entre 35 a 42 °C. Para Fontenot et al. (2007), é possível obter elevada remoção de nitrogênio em uma ampla faixa de temperatura, variando de 22 a 37 °C.

e) Relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N)

Para WEF et al. (2005), a relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N) é um dos fatores mais críticos do sistema de nitrificação, dois fatores essenciais estão relacionados ao processo de nitrificação, a concentração mínima de substrato para promover a o desenvolvimento das bactérias, e a concentração máxima de substrato de modo que não cause efeitos tóxicos sobre as bactérias nitrificantes nos reatores.

Hu et al. (2009) complementam que, a alta relação C/N pode diminuir a eficiência do processo, pois, induz a competição por oxigênio dissolvido entre as bactérias oxidantes de amônia e as bactérias heterotróficas. Nesse sentido, Jordão e Pessoa (2011), afirmam que uma relação C/N acima de 5 reduz a eficiência da nitrificação. Ainda, Metcalf e Eddy (2013) destacam que, em processos combinados

de remoção de carbono e nitrogênio, essa relação é superior a 5, quando o valor desta relação for inferior a 3, ocorre praticamente somente o processo de nitrificação.

f) Compostos inibidores

A nitrificação pode ser inibida na presença de substâncias tóxicas ou da mistura dessas (ASPELIN; EKHOLM, 2017). Para Jochimsen e Jekel, (1997), Ganesh e Ramanujam (2009), os fungicidas aplicados na preservação do couro podem inibir o tratamento do efluente de curtume, em especial o processo biológico de nitrificação, apesar da alta idade do lodo (MUNZ et al., 2008).

Na mesma linha de pensamento, Yang et al. (2019), mencionam o excesso de nitrogênio amoniacal, como um desafio enfrentado pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias que empregam processos biológicos para a remoção do nitrogênio amoniacal, pois, elevadas concentrações de nitrogênio podem inibir o crescimento de bactérias nitrificantes, diminuindo a eficiência do tratamento.

### 3.5.2 Efeitos do excesso de nitrogênio amoniacal no processo de nitrificação

Os organismos responsáveis pelo processo de nitrificação, são sensíveis a certas formas de nitrogênio, como a amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) (LIU et al., 2019; QIAN et al., 2017). Para Sun et al. (2015), determinadas concentrações de amônia livre podem promover a inibição parcial ou total destes organismos. Estudos indicam que o efeito da amônia livre em condições aeróbias é mais inibidor sobre os organismos oxidantes de nitrito (*Nitrobacters*), quando comparado aos organismos oxidantes de amônia (*Nitrossonomas*). No entanto, a faixa de concentração que causa inibição dos organismos nitrificantes é controversa (SUI et al., 2016).

Para Anthonisen et al. (1976), concentrações de amônia livre na faixa de 10 a 150  $\text{mg L}^{-1}$  podem ocasionar inibição dos organismos oxidantes de amônia, já uma faixa entre 0,1 a 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  pode causar a inibição dos organismos oxidantes de nitrito. Essa diferença de sensibilidade entre os organismos pode levar ao acúmulo de nitrito, permitindo a inibição seletiva de *Nitrobacters* em uma faixa de 1,0 - 10  $\text{mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ .

Kim et al. (2006) estudaram o efeito da amônia livre sobre a etapa de nitrificação, os resultados indicam que a atividade dos organismos oxidantes de nitrito

diminuiu em mais de 50% na presença de  $0,7 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ , ocasionando acúmulo de nitrito. Também Vadivelu et al. (2007), relatam que baixas concentrações de amônia livre (inferiores a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) ocasionam inibição das bactérias *Nitrobacters*, e o crescimento destas foi interrompido em uma concentração acima de  $6 \text{ mg L}^{-1}$ . Em um estudo anterior, Vadivelu et al. (2006) não identificaram a inibição dos organismos oxidantes de amônia, até que a concentração atingisse  $16 \text{ mg L}^{-1}$ .

Chung et al. (2006) avaliaram uma faixa de amônia livre que estabilizasse o acúmulo de nitrito, e também alcançasse a máxima remoção de nitrogênio amoniacal, os resultados indicam que a faixa de concentração ideal se encontra entre  $5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ , já o estudo de Park et al. (2014) relatam que a faixa que mantém essas características está entre  $10 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ .

Chen (2008) relata em sua pesquisa que a concentração de amônia livre acima de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  afetou ligeiramente a capacidade de oxidação das bactérias *Nitrosomonas*, também o desenvolvimento dos organismos *Nitrobacters* foi afetado pela concentração de amônia livre acima de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .

Cao et al. (2017), ao estudarem diferentes concentrações de amônia livre para verificar o efeito destas sobre as bactérias oxidantes de nitrito, verificaram que concentrações acima de  $11 \text{ mg L}^{-1}$  são consideradas inibidoras.

Tendo como base a inibição das bactérias nitrificantes na presença de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal na forma de amônia livre, Qin et al. (2020) estudaram a viabilidade do encapsulamento de algas utilizadas no tratamento de águas residuárias, para inibir o efeito da amônia livre. Os testes foram realizados com algas encapsuladas e outras livres do encapsulamento, associadas a diferentes concentrações de amônia livre. Os resultados demonstraram que as células encapsuladas reduziram o efeito inibitório da amônia livre, quando a concentração estava acima de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3.5.3 Aplicação do processo de nitrificação no tratamento de efluentes de curtume

Para Qu et al. (2015), a nitrificação é um processo amplamente utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal devido a eficiência do sistema, a facilidade de operação e manutenção, custo benéfico quando comparado a outros métodos. Esse processo pode ser empregado em diversos efluentes industriais incluindo os efluentes

de curtume, podendo ser combinado a outros processos para melhorar a eficiência do processo.

Assefa et al. (2019) estudaram a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de curtume, através de um sistema integrado que consiste na combinação dos processos anaeróbio e aeróbio, seguido de um pós-tratamento. Inicialmente o efluente bruto (25 m<sup>3</sup>), passou por um tratamento preliminar com o intuito de reter a matéria orgânica mais grosseira e sólidos suspensos. Em seguida, foi encaminhado ao sistema anaeróbio composto de dois reatores, com tempo de retenção hidráulica de 24 horas. Posteriormente o efluente foi transferido para um reator aeróbio sequencial em batelada, por um período de 12 horas, seguido de um tanque de decantação para a retirada do lodo, e finalmente encaminhado de maneira contínua para um sistema de três *wetlands* construídas horizontais de fluxo subsuperficial. Após a realização do estudo, os autores concluíram que o uso dos sistemas anaeróbio, aeróbio, combinado a *wetlands* permitem maior eficiência na remoção de nitrogênio, quando comparada a eficiência desses sistemas sem o pós-tratamento com *wetlands*.

Pire-Sierra et al. (2016), avaliaram a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal de um efluente proveniente da indústria de curtume. Para realizar o estudo foi feita a combinação do tratamento biológico, usando um reator sequencial em batelada, seguido de tratamento físico-químico, baseado nos processos de coagulação e floculação. Inicialmente, o efluente foi encaminhado ao reator de seguintes dimensões 26 cm de altura e 14,5 cm de diâmetro, com volume efetivo de 2 L. O reator operou com base nas fases de enchimento, aeração e decantação, por um período de 90 dias, sendo que, no vigésimo dia de operação o sistema atingiu estabilidade. Após ser retirado do reator, o efluente era encaminhado ao equipamento *Jar-Test*, para os testes de coagulação e floculação. Os resultados das análises, indicaram que o tratamento biológico não foi capaz de remover a DQO de modo a se enquadrar nos padrões de lançamento, no entanto, após a aplicação do processo físico-químico foi possível perceber uma melhora significativa na remoção de DQO, atingindo 80% de remoção. Já para a remoção de nitrogênio amoniacal, o tratamento biológico se mostrou eficiente, alcançando 99% de remoção.

Ganesh et al. (2015) estudaram o tratamento de águas residuais de curtume utilizando um reator sequencial em batelada, com o propósito de monitorar as propriedades de nitrificação e desnitrificação por um longo prazo. Para isso o efluente

foi inicialmente submetido ao processo de coagulação e floculação, em seguida o efluente foi utilizado para alimentar o reator sequencial em batelada, com volume útil de 6 litros. O tempo de ciclo foi de 12 horas, sendo 4 horas para a alimentação, 7 horas de aeração e 1 hora de decantação. O estudo teve duração de 240 dias e foi dividido em quatro fases: aclimatação (dia 1 - 28), nitrificação ativa (dia 29 - 90), inibição parcial (dia 91 -120) e fase inibitória (dia 121 - 240). Durante a fase de nitrificação ativa, a remoção de nitrogênio amoniacal chegou a 91%, após esse período a nitrificação diminuiu gradualmente. Para os autores, o uso de reatores aeróbios é uma alternativa apropriada para remoção de nitrogênio amoniacal, de efluentes de curtume. Os autores relataram alguns períodos de instabilidade na fase de nitrificação, atribuindo essa instabilidade à presença de substâncias inibidoras contidas no efluente de curtume. Ainda de acordo com os autores, pode-se observar que a etapa de desnitrificação é menos sensível que a nitrificação.

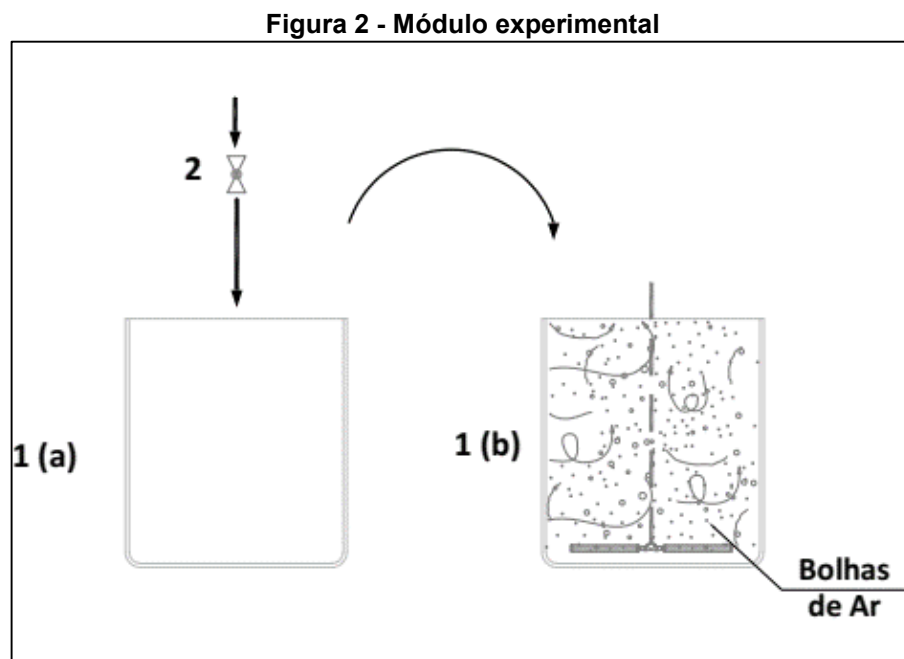
Webler et al. (2019) desenvolveram um sistema de múltiplos estágios, com a finalidade de tratar o efluente de curtume. O sistema inclui um processo biológico, seguido por um processo de coagulação e floculação, e por fim o efluente foi encaminhado aos processos de oxidação avançada ou eletroquímico. De modo a encontrar o tratamento terciário que oferecesse melhor remoção dos compostos quando combinado aos sistemas biológico e físico químico, foram testados seis processos: fenton, foto-fenton com radiação UVA, foto-fenton com radiação UVC, oxidação anódica, eletro-fenton, foto eletro-fenton com radiação UVA. Para a etapa do tratamento biológico, foi utilizado um reator sequencial de fluxo contínuo com capacidade de 76 L, equipado com um agitador mecânico e quatro difusores de ar na parte inferior. O reator foi inoculado com 12 L de efluente, e o fluxo de alimentação foi aumentado gradualmente até um valor máximo de  $1,2 \text{ L d}^{-1}$  durante um período de 59 dias. Esse sistema se mostrou eficiente ao tratamento de efluente de curtume, rico em compostos biodegradáveis e recalcitrantes, nitrogênio amoniacal e metais pesados. De acordo com os autores o processo foto eletro-fenton com radiação UVA, combinado aos processos, biológico e físico-químico, apresentou maiores remoções dos poluentes.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Módulo experimental

Para a realização desse estudo utilizou-se um módulo experimental em escala de bancada, constituído de um reator aerado, operando em sistema de batelada. O reator foi construído em PVC (Policloreto de Vinila), com volume de trabalho de 5 L e as seguintes dimensões: 240 mm de diâmetro e 250 mm de altura.

A aeração foi fornecida mediante um sistema de ar comprimido e a vazão introduzida no sistema foi de  $6 \text{ L min}^{-1}$ , ajustada manualmente com o auxílio de um rotâmetro de marca Protec, com vazão máxima de aeração de  $15 \text{ L min}^{-1}$ . A difusão de ar no meio líquido ocorreu por meio de uma borracha porosa, com micro furos em suas extremidades. A Figura 2 ilustra o módulo experimental.



Fonte: Autoria própria (2021).

1 (a): Visão externa do reator aerado; 1(b): Visão interna do reator aerado; 2: Rotâmetro

### 4.2 Efluente sintético

Os ensaios foram realizados utilizando como substrato um efluente sintético preparado com concentrações previamente definidas, conforme pode ser observado na Tabela 3.

O efluente sintético é composto por proteínas, lipídeos, carboidratos e sais minerais. As proteínas representavam 50% da DQO (Demanda Química de Oxigênio), sendo obtidas pela adição de extrato de carne. Os carboidratos correspondiam 40% da DQO, sendo obtidos pela adição de sacarose, amido comercial e celulose, fornecendo respectivamente 20%, 60% e 20% para a parcela de carboidratos. Para a fração de lipídeos acrescentou-se óleo de soja, com uma representatividade de 10% da DQO total. O efluente também foi enriquecido com as soluções de sais minerais, sendo: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) e cloreto de cálcio ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ).

**Tabela 3 - Composição do efluente sintético**

Composto	Fonte	Concentração para DQO de 1000 mg L <sup>-1</sup>
Proteínas	Extrato de carne (100%)	179 mg L <sup>-1</sup>
Carboidratos	Sacarose (20%)	36 mg L <sup>-1</sup>
	Amido comercial (60%)	112 mg L <sup>-1</sup>
	Celulose (20%)	41 mg L <sup>-1</sup>
Lipídeos	Óleo de soja comercial (100%) (emulsionado com 3 gotas de detergente)	0,056 mL L <sup>-1</sup>
Sais minerais	Solução de NaCl (50 g L <sup>-1</sup> )	5 mL L <sup>-1</sup>
	Solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,4 g L <sup>-1</sup> )	5 mL L <sup>-1</sup>
	Solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,9 g L <sup>-1</sup> )	5 mL L <sup>-1</sup>

**Fonte: Canto et al. (2008)**

O efluente produzido com uma concentração de DQO igual a 1000 mg L<sup>-1</sup> foi diluído na proporção de 1:20, dessa forma, o efluente passou a ter uma concentração de DQO igual a 50 mg L<sup>-1</sup>. Foi realizada a análise deste efluente, verificou-se uma concentração igual a  $50,4 \pm 1,27$  mg L<sup>-1</sup>. Como fonte de nitrogênio amoniacal, utilizou-se o cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ). Também, adicionou-se ao substrato o fungicida Busan® 30 L da marca Buckman, pertencente ao grupo TCMTB.

O efluente era produzido a cada batelada não sendo introduzido inóculo ao reator, o desenvolvimento das bactérias responsáveis pelo processo iniciou a partir das condições ambientais favoráveis.



Como o preparo seguia as concentrações citadas na Tabela 3, as suas características eram similares em todos os ensaios.

### 4.3 Avaliação do sistema

O monitoramento analítico envolveu análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), conforme metodologias descritas na Tabela 4. Os parâmetros pH e alcalinidade total e temperatura foram monitorados a fim de garantir a estabilidade do processo de nitrificação, seguindo as metodologias descritas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Métodos analíticos utilizados para a caracterização do efluente sintético bruto**

Parâmetros	Unidades	Metodologia	Referências
Demanda Química de Oxigênio	mg L <sup>-1</sup>	5220 D	APHA et al, 2012
Nitrogênio Amoniacal	mg L <sup>-1</sup>	4500 - NH <sub>3</sub> F	APHA et al, 2012
pH	-	4500 - H <sup>+</sup> B	APHA et al, 2012
Alcalinidade Total	ppm	2320 B	APHA et al, 2012

Fonte: Autoria própria (2021)

As amostras foram coletadas na parte inferior do reator, no início e no final de cada ensaio, com o objetivo de avaliar a eficiência de remoção de DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e assim observar se a presença do fungicida e/ou o excesso de nitrogênio amoniacal interferem no processo.

Os cálculos das eficiências de remoção de DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foram realizados por intermédio das Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\text{Remoção de DQO(\%)} = \left( \frac{(\text{DQO}_{\text{inicial}}) - (\text{DQO}_{\text{final}})}{(\text{DQO}_{\text{inicial}})} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Remoção de N - NH}_4^+(\%) = \left( \frac{(\text{N - NH}_4^+_{\text{inicial}}) - (\text{N - NH}_4^+_{\text{final}})}{(\text{N - NH}_4^+_{\text{inicial}})} \right) \times 100 \quad (5)$$

Em que:

DQO<sub>inicial</sub>: concentração inicial de DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ );

DQO<sub>final</sub>: concentração final de DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>inicial</sub>: concentração inicial de nitrogênio amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ );

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>final</sub>: concentração final de nitrogênio amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### **4.4 Delineamento experimental e análise estatística**

Como ferramenta para o planejamento experimental deste estudo, utilizou-se a metodologia do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Esse planejamento foi aplicado com o intuito de avaliar a influência de três variáveis independentes no tratamento biológico do efluente de curtume, sendo: tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal. A seleção dos níveis de tempo de ciclo e concentração inicial de nitrogênio amoniacal, baseou-se em estudos preliminares. Já a seleção dos níveis do volume de fungicida aplicado, foi definida em função de alguns parâmetros operacionais semelhantes ao de uma indústria. As variáveis respostas estudadas foram a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.

O número de ensaios necessários para cada experimento que emprega o DCCR é dado por  $2^k + 2k + n$ , sendo  $k$  o número de variáveis independentes,  $2^k$  corresponde aos ensaios fatoriais,  $2k$  aos ensaios axiais e  $n$  o número de repetições nas condições do ponto central. Para isso aplicou-se um planejamento experimental de  $2^3$  ensaios fatoriais, 6 ensaios axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. Na Tabela 5 observa-se a matriz do delineamento dos tratamentos, com os valores codificados e reais.

**Tabela 5 - Delineamento dos tratamentos com valores codificados e reais**

Ensaio	Tempo de ciclo		Volume de fungicida		Concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	Valor codificado	Valor real (h)	Valor codificado	Valor real (mL)	Valor codificado	Valor real (mg L <sup>-1</sup> )
1	-1	24,1	-1	0,28	-1	40,2
2	1	59,9	-1	0,28	-1	40,2
3	-1	24,1	1	0,82	-1	40,2
4	1	59,9	1	0,82	-1	40,2
5	-1	24,1	-1	0,28	1	84,8
6	1	59,9	-1	0,28	1	84,8
7	-1	24,1	1	0,82	1	84,8
8	1	59,9	1	0,82	1	84,8
9	0	42	0	0,55	0	62,5
10	0	42	0	0,55	0	62,5
11	0	42	0	0,55	0	62,5
12	-1,68	12	0	0,55	0	62,5
13	1,68	72	0	0,55	0	62,5
14	0	42	-1,68	0,1	0	62,5
15	0	42	1,68	1	0	62,5
16	0	42	0	0,55	-1,68	25
17	0	42	0	0,55	1,68	100

Fonte: Autoria própria (2021)

A codificação dos valores das variáveis tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal foi realizada mediante a Equação 6.

$$x_i = \frac{z_i - z_m}{\frac{\Delta_z}{2}} \quad (6)$$

Em que:

X<sub>i</sub>: valor codificado da variável independente;

Z<sub>i</sub>: valor real da variável independente;

Z<sub>m</sub>: valor médio entre os níveis +1 e -1;

Δ<sub>z</sub>: diferença entre os níveis +1 e -1.

#### 4.4.1 Geração dos modelos matemáticos

Para as duas variáveis respostas remoção de DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, foram gerados modelos matemáticos quadráticos representativos do processo, obtidos a partir do ajuste estatístico dos resultados, correspondentes a todos os ensaios realizados, utilizando o *software* Statistica (versão 11.0). Os modelos matemáticos codificados

para a remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), são mostrados nas Equações 7 e 8, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de DQO(\%)} = & \alpha_1 + \alpha_2 x_1 + \alpha_3 x_1^2 + \alpha_4 x_2 + \alpha_5 x_2^2 + \alpha_6 x_3 + \\ & \alpha_7 x_3^2 + \alpha_8 x_1 x_2 + \alpha_9 x_1 x_3 + \alpha_{10} x_2 x_3 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção de N - NH}_4^+ (\%) = & \beta_1 + \beta_2 x_1 + \beta_3 x_1^2 + \beta_4 x_2 + \beta_5 x_2^2 + \beta_6 x_3 + \\ & \beta_7 x_3^2 + \beta_8 x_1 x_2 + \beta_9 x_1 x_3 + \beta_{10} x_2 x_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Em que:

$\alpha$  e  $\beta$ : coeficientes de regressão;

$X_1$ : é o valor codificado do tempo de ciclo;

$X_2$ : é o valor codificado do volume de fungicida;

$X_3$ : é o valor codificado da concentração de nitrogênio amoniacal.

#### 4.4.2 Validação estatística dos modelos matemáticos

A significância estatística dos modelos matemáticos obtidos foi testada utilizando a Análise de Variância (ANOVA), com um intervalo de confiança de 90%. Optou-se pela adoção do intervalo de confiança de 90%, devido à variabilidade inerente ao tratamento biológico, consideraram-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% ( $p < 0,1$ ).

#### 4.4.3 Validação experimental dos modelos matemáticos

Posteriormente, realizou-se a validação dos modelos matemáticos com base no cálculo de remoção predita de DQO e nitrogênio amoniacal (com o uso do modelo matemático) e a realização de um novo ensaio com as condições de tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal que, resultaram nas melhores remoções de DQO e nitrogênio amoniacal de maneira simultânea.

As condições utilizadas no ensaio de validação foram encontradas por meio da função desejabilidade, metodologia proposta por Derringer e Suich (1980), utilizando o *software* Statistica (versão 11.0). A função desejabilidade tem o intuito de

encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes, que resultam em melhores remoções das variáveis respostas de maneira simultânea.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Monitoramento do processo**

Os parâmetros pH, alcalinidade e temperatura foram monitorados a fim de garantir a estabilidade do processo de nitrificação. Foi observado redução nos valores de pH e alcalinidade em todos os ensaios do delineamento experimental, sendo o pH médio dos ensaios antes e após o período de aeração igual a  $7,31 \pm 0,046$  e  $7,11 \pm 0,092$ , respectivamente. Valores ótimos para o processo de nitrificação, que, de acordo com WEF et al. (2005) está na faixa 6,5 a 8,0. A alcalinidade média dos ensaios, apresentou valores de  $135,29 \pm 5,42$  ppm antes do início da aeração e  $119,05 \pm 9,35$  ppm após o período de aeração.

Os ensaios do delineamento experimental ocorreram em ambiente fechado com baixa variação térmica. A temperatura média de operação do sistema foi de  $26,35 \pm 1,5$  °C. De acordo com Fontenot et al. (2007), para a nitrificação a temperatura ótima está entre 22 e 37 °C.

### **5.2 Remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal**

Na Tabela 6 é possível observar a eficiência de remoção de DQO nas diferentes condições do delineamento de tratamentos. Como já citado, a DQO do efluente sintético empregado na realização dos ensaios dispunha de uma concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Ao analisar os dados da DQO inicial dos 17 ensaios (Tabela 6), observa-se que, essa concentração encontra-se acima de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , verifica-se ainda, que este aumento é proporcional ao volume de fungicida aplicado. Esses dados indicam que, o fungicida utilizado no presente estudo eleva a concentração de carbono orgânico do efluente.

É possível observar que a maior remoção de DQO, de 45,45%, ocorreu nas condições de 72 horas, 0,55 mL de fungicida e  $62,5 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal, sendo esse o ensaio conduzido com o maior tempo de ciclo. Resultado semelhante foi obtido por Mees et al. (2011), que ao avaliarem a eficiência de um reator sequencial em batelada, aplicado ao tratamento da água residuária proveniente de um abatedouro e frigorífico de aves, obtiveram uma eficiência média de remoção de DQO de aproximadamente 50%, no entanto, essa eficiência de remoção de DQO ocorreu

em condições de tempo de ciclo e vazão de ar inferiores, sendo 10,15 horas e 3 L min<sup>-1</sup> respectivamente. A menor remoção de DQO ocorreu nas condições de 24 horas, 0,28 mL de fungicida e 84,8 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal, sendo esta de 8,24%.

**Tabela 6 - Eficiências de remoção de DQO**

Ensaio	Tempo de ciclo	Volume de fungicida	Concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO inicial (mg L <sup>-1</sup> )	DQO final (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção de DQO (%)
1	-1	-1	-1	175,62	145,26	17,29
2	1	-1	-1	173,50	135,17	22,09
3	-1	1	-1	391,70	295,09	24,66
4	1	1	-1	385,17	230,17	40,24
5	-1	-1	1	161,83	148,50	8,24
6	1	-1	1	164,23	135,48	17,51
7	-1	1	1	403,39	297,55	26,24
8	1	1	1	400,17	231,83	42,07
9	0	0	0	261,83	178,50	31,83
10	0	0	0	265,17	176,00	33,63
11	0	0	0	264,20	188,50	28,65
12	-1,68	0	0	238,50	200,17	16,07
13	1,68	0	0	238,50	130,17	45,42
14	0	-1,68	0	104,25	85,92	17,59
15	0	1,68	0	453,50	308,50	31,97
16	0	0	-1,68	311,00	208,50	32,96
17	0	0	1,68	238,50	203,50	14,68

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 7 é possível observar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal nas diferentes condições do delineamento de tratamentos. As maiores remoções de nitrogênio amoniacal, de 38,49%, 35,99%, 37,43% foram obtidas nos ensaios do ponto central, sobre as condições de 42 horas, 0,55 mL de fungicida e 62,5 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal.

**Tabela 7 - Eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

Ensaio	Tempo de ciclo	Volume de fungicida	Concentração inicial de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> final (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)
1	-1	-1	-1	42,52	35,95	15,46
2	1	-1	-1	42,52	33,01	22,37
3	-1	1	-1	42,81	38,02	11,20
4	1	1	-1	42,81	34,75	18,84
5	-1	-1	1	85,04	77,82	8,49
6	1	-1	1	85,04	73,56	13,51
7	-1	1	1	81,72	78,25	4,26
8	1	1	1	81,72	74,93	8,32
9	0	0	0	57,88	35,60	38,49
10	0	0	0	58,06	37,16	35,99
11	0	0	0	57,23	35,80	37,43
12	-1,68	0	0	57,28	53,03	7,42
13	1,68	0	0	57,28	39,27	31,43
14	0	-1,68	0	64,88	54,86	15,45
15	0	1,68	0	62,34	57,37	7,97
16	0	0	-1,68	25,76	23,05	10,54
17	0	0	1,68	102,07	92,42	9,45

Fonte: Autoria própria (2021)

Dallago et al. (2012), avaliaram em seu estudo a influência das variáveis tempo de ciclo e concentração de nitrogênio amoniacal, sobre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de águas residuais de matadouro de aves. Os resultados mais representativos foram obtidos com o tempo de ciclo entre 16 e 20 horas, e concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal na faixa de 80 a 100 mg L<sup>-1</sup> combinado a uma vazão de ar igual a 3 L min<sup>-1</sup>. Nessas condições, a eficiência média de remoção de nitrogênio amoniacal obtida foi de 87% e 92%.

Lima et al. (2014) ao estudarem a influência da concentração de nitrogênio amoniacal e da vazão de ar, sobre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente de abatedouro bovino, obtiveram uma eficiência de 100% nas condições de 0,725 L min<sup>-1</sup> L<sub>reator</sub><sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal, com 16 horas de tempo de ciclo. Essa mesma eficiência foi obtida por Andrade et al. (2010), que também avaliaram o efeito da vazão de ar e da concentração inicial de nitrogênio amoniacal sobre a remoção de nitrogênio amoniacal, aplicado ao tratamento da água residuária proveniente do abate de peixes, a remoção total do



nitrogênio amoniacal foi obtida nas condições de  $2 \text{ L min}^{-1}$  e  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , em um tempo de ciclo de 24 horas.

As menores remoções de nitrogênio amoniacal, de 4,26%, 7,42% e 7,97% ocorreram nas condições 24,1 horas, 0,82 mL de fungicida e  $84,8 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal, 12 horas, 0,55 mL de fungicida e  $62,5 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal e 42 horas, 1 mL de fungicida e  $62,5 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal, respectivamente.

Ainda comparando-se as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, com os estudos de Fleck et al. (2018), Lopes et al. (2015) e Zenatti et al. (2009), que tinham como objetivo a remoção de nitrogênio amoniacal, via nitrificação, porém, variando outros fatores como fluxo de ar e tempo de ciclo, o presente estudo também obteve baixas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal.

As altas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal dos trabalhos citados acima, podem ser atribuídas a adição de um inóculo aclimatado para a realização dos experimentos, esta fase de aclimatação dos organismos nitrificantes permite uma estabilização da conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato. Uma vez que no presente estudo não houve a adição de inóculo, esse fator pode ter sido um dos responsáveis pela baixa eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal

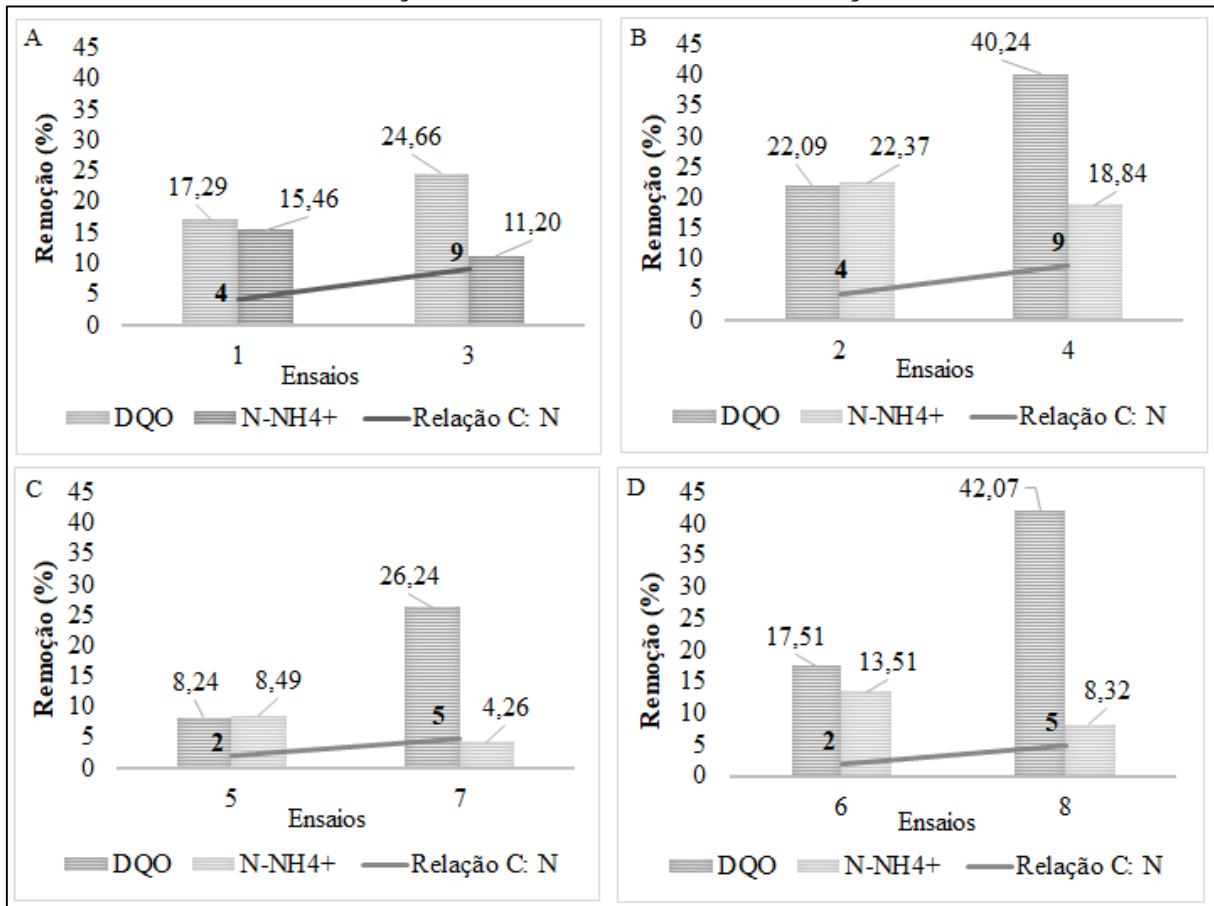
A baixa eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal do presente trabalho, pode também ser atribuída a competição por oxigênio dissolvido entre as bactérias. De acordo com Hu et al. (2009), a alta relação C: N induz a competição por oxigênio dissolvido entre as bactérias oxidantes de amônia e as bactérias heterotróficas, reduzindo a eficiência do processo.

Como citado anteriormente, o fungicida adicionado eleva a concentração de carbono orgânico, verificou-se ainda, que este aumento foi proporcional ao volume de aplicado, logo a relação C: N se difere entre os ensaios. Fazendo um comparativo entre os ensaios fatoriais (1 a 8), é possível observar o efeito relação C: N sobre a remoção de DQO e de  $\text{N-NH}_4^+$  (Gráfico 1).

Os ensaios 1 e 3, possuem o mesmo tempo de ciclo e a mesma concentração inicial de nitrogênio amoniacal, o que difere ambos é o volume de fungicida aplicado, logo a relação C: N se difere entre os ensaios. Nota-se que o ensaio 1 obteve remoções de 17,29% de DQO e 15,46% de  $\text{N-NH}_4^+$ , já no ensaio 3 com o aumento da relação C: N observa-se um aumento na remoção de DQO, 24,66%, enquanto a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  reduziu para 11,20%. Resultado similar ocorreu entre os ensaios

2 e 4, 5 e 7, 6 e 8, onde o aumento da relação C: N promoveu aumento na remoção de DQO, no entanto é perceptível a redução na eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ).

**Gráfico 1 - Efeito da relação C: N sobre a eficiência de remoção de DQO e  $\text{N-NH}_4^+$**



Fonte: Autoria própria (2021)

### 5.3 Análise estatística

#### 5.3.1 Análise dos efeitos das variáveis independentes

Na Tabela 8, são apresentadas as análises dos efeitos das variáveis estudadas sobre a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal. Para a variável resposta remoção de DQO, as variáveis tempo de ciclo e volume de fungicida (termos lineares) apresentaram efeito positivo, o que significa que o aumento dessas variáveis resulta no aumento da remoção de DQO. Para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal, observa-se que apenas o tempo de ciclo (termo linear) apresentou efeito

positivo, indicando que, o aumento do tempo de ciclo resulta no aumento da remoção de nitrogênio amoniacal.

**Tabela 8 - Análise de efeitos para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

Fator	Remoção de DQO		Remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
Média	31,46	0,00001	37,27	0,000001
Tempo de ciclo (L)	13,89	0,001	9,38	0,003
Tempo de ciclo (Q)	- 1,04	0,73	- 12,41	0,001
Volume de fungicida (L)	13,52	0,001	- 4,37	0,08
Volume de fungicida (Q)	- 5,27	0,11	- 17,88	0,0001
Concentração de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (L)	- 6	0,06	- 5,15	0,05
Concentração de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Q)	- 5,95	0,08	- 19,09	0,00009
Tempo de ciclo x Volume de fungicida	4,33	0,25	- 0,06	0,98
Tempo de ciclo x Concentração de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,18	0,74	- 1,36	0,64
Volume de fungicida x Concentração de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,26	0,26	- 0,41	0,89

**L: termo linear; Q: termo quadrático**

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Ainda, ao analisar a Tabela 8 é possível perceber que, as variáveis tempo de ciclo (termo linear), volume de fungicida (termo linear), concentração de nitrogênio amoniacal (termos linear e quadrático) apresentaram influência significativa na remoção de DQO, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%. Para a remoção de nitrogênio amoniacal, o tempo de ciclo (termos linear e quadrático), volume de fungicida (termos linear e quadrático), concentração de nitrogênio amoniacal (termos linear e quadrático) exerceram influência significativa, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%.

Entretanto, os termos não significativos foram mantidos no modelo matemático, como forma de aumentar a proporção da variabilidade total das respostas explicadas pelo modelo de regressão.

### 5.3.2 Geração dos modelos matemáticos

Os modelos matemáticos representativos do processo para a otimização da remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>),

para as faixas e variáveis estudadas codificadas, são apresentados nas Equações 9 e 10, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de DQO(\%)} = & 31,46 + 6,95x_1 - 0,520x_1^2 + 6,76x_2 - 2,63x_2^2 - \\ & 3,00x_3 - 2,98x_3^2 + 2,17x_1x_2 + 0,59x_1x_3 + 2,13x_2x_3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção de N - NH}_4^+(\%) = & 37,27 + 4,69x_1 - 6,21x_1^2 - 2,18x_2 - \\ & 8,64x_2^2 - 2,57x_3 - 9,55x_3^2 - 0,03x_1x_2 - 0,68x_1x_3 - 0,20x_2x_3 \end{aligned} \quad (10)$$

Em que:

X<sub>1</sub>: valor codificado de tempo de ciclo;

X<sub>2</sub>: volume de fungicida;

X<sub>3</sub>: concentração de nitrogênio amoniacal.

### 5.3.3 Validação estatística dos modelos matemáticos

Na Tabela 9 é possível observar o resumo da Análise de Variância (ANOVA), para a validação estatística dos modelos matemáticos representativos do processo, para remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Tabela 9 – ANOVA para remoção de DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Variável resposta	Fonte de Variação	SQ	GL	QM	p-valor	R <sup>2</sup>
Remoção de DQO	Regressão	1662,24	9	184,69	0,0067	90,82
	Resíduos	167,96	7	23,99		
	Total	1830,21	16			
Remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Regressão	2815,08	9	312,79	0,00036	96,18
	Resíduos	111,56	7	15,94		
	Total	2926,63	16	328,72		

**SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; QM: Quadrado Médio**  
**Fonte: Autoria própria (2021)**

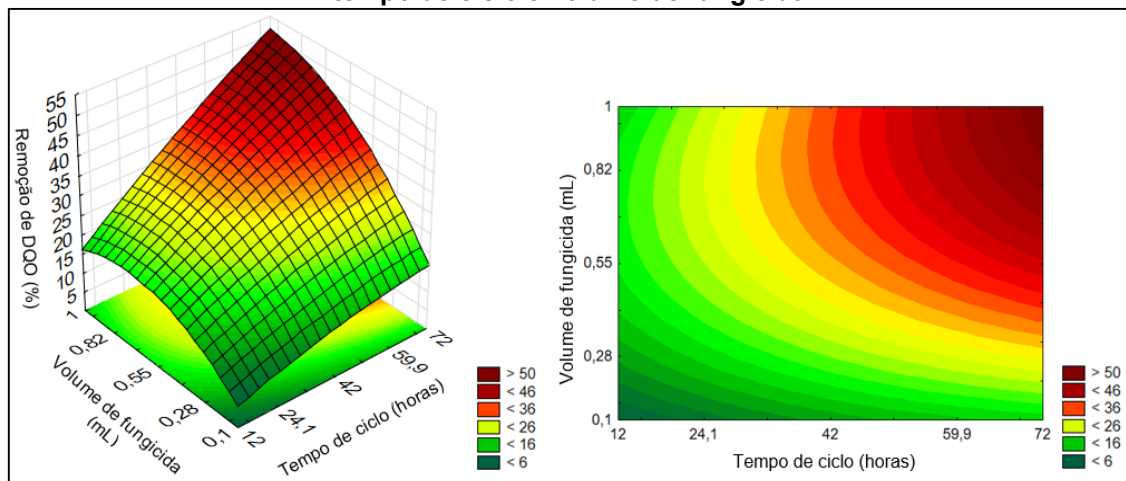
Os modelos matemáticos são estatisticamente significativos, apresentando p-valores de 0,0067 e 0,00036, menores do que o nível de significância adotado (10%).

Além disso o  $R^2$  obtido para os modelos explica a variabilidade total das respostas em 90,82% e 96,18%. Nesse contexto, pode-se inferir que modelos matemáticos obtidos, garantem ajuste satisfatório para a remoção de DQO e  $N-NH_4^+$ .

### 5.3.4 Superfícies de respostas e gráficos de contorno para remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal

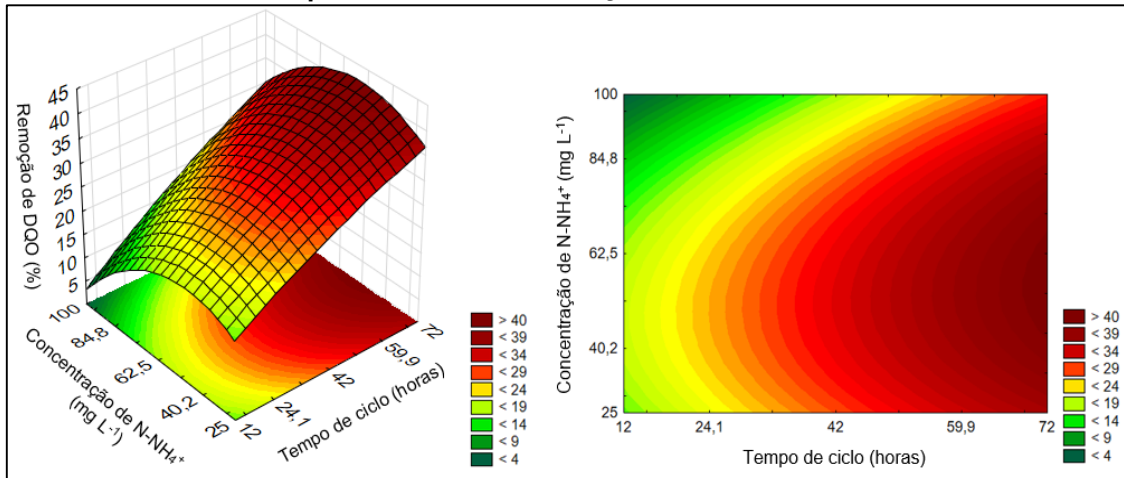
Os Gráficos 2, 3 e 4 exibem as superfícies de respostas e os gráficos de contorno para a remoção de DQO. É possível observar que as maiores remoções de DQO iniciam aproximadamente no tempo de ciclo de 60 horas, indicando uma tendência no aumento da remoção de DQO em tempos de ciclo superiores aos estudados neste trabalho. As superfícies de respostas e os gráficos de contorno, também indicam uma região ótima para o processo de remoção de DQO, onde o volume de fungicida pode variar de 0,68 a 1 mL. Já para a concentração inicial de nitrogênio amoniacal a região ótima que favorece a remoção de DQO, varia de 73,6 a 40,2 mg L<sup>-1</sup>.

**Gráfico 2 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para a remoção de DQO em função do tempo de ciclo e volume de fungicida**



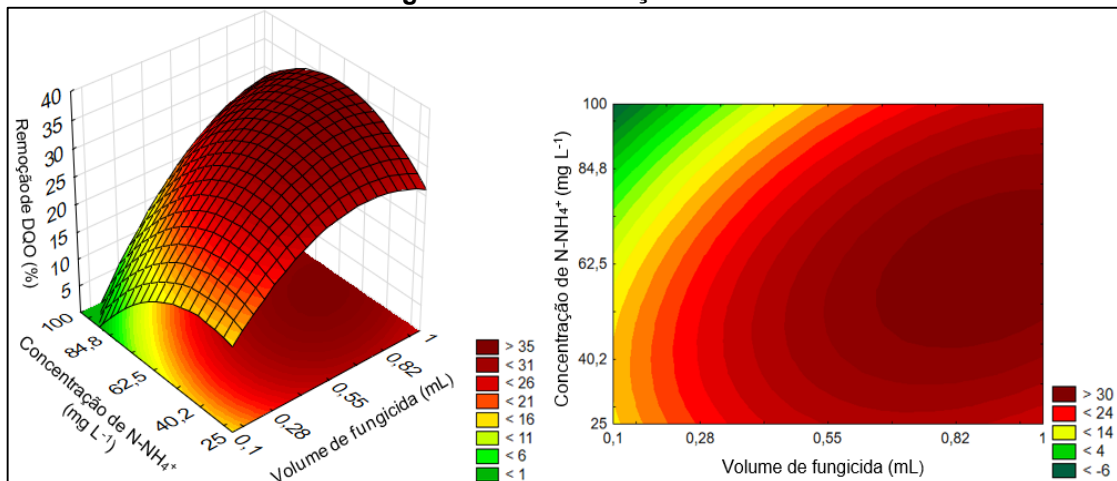
Fonte: Autoria própria (2021)

**Gráfico 3 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de DQO em função do tempo de ciclo e concentração inicial de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

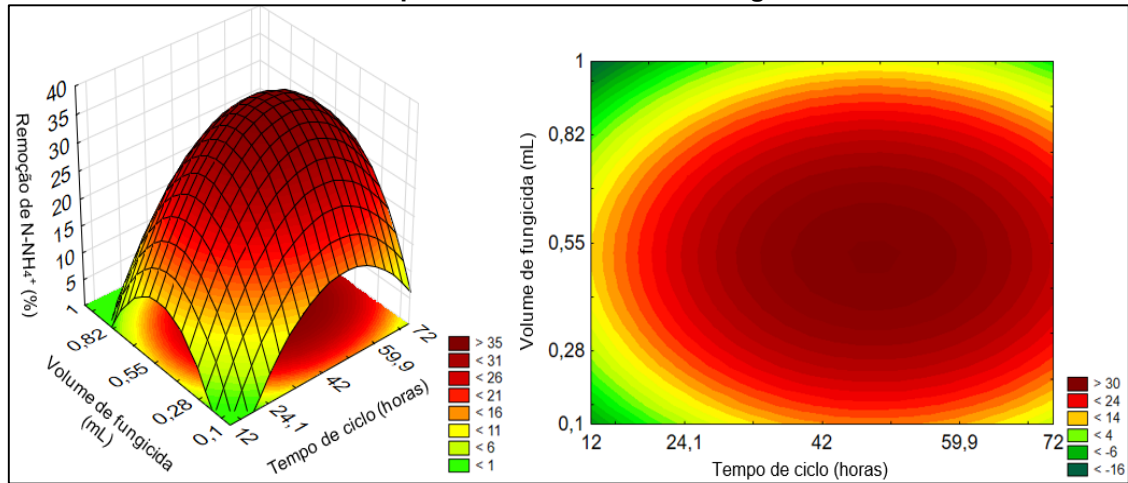
**Gráfico 4 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de DQO em função do volume de fungicida e concentração inicial de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

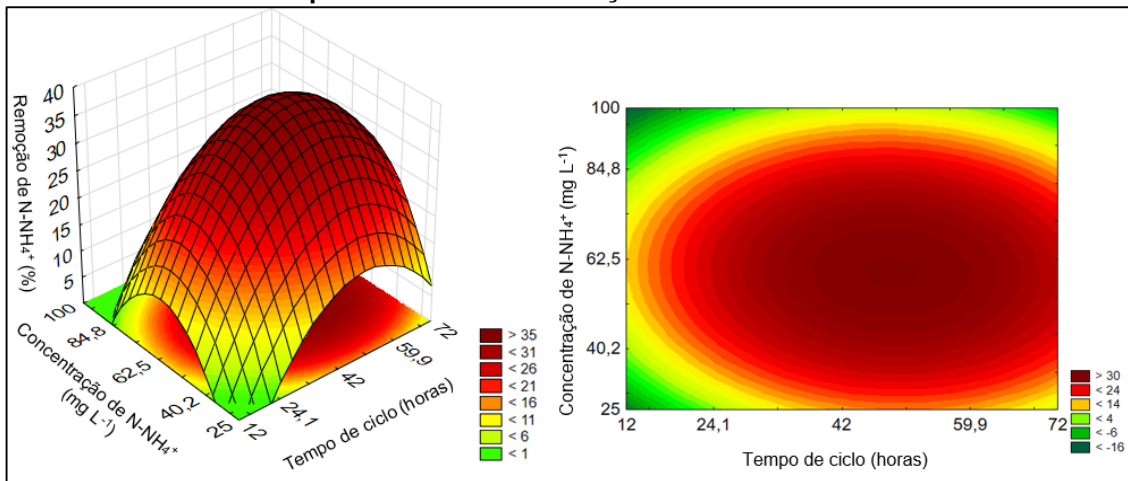
Os Gráficos 5, 6 e 7 exibem as superfícies de respostas e os gráficos de contorno para a remoção de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Para uma maior eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, a faixa ótima de operação do reator em termos de tempo de ciclo, está entre 42 a 59,9 horas. Para o volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal, pode-se perceber que as condições que apresentam maiores remoções de nitrogênio amoniacal, ocorrem aproximadamente no ponto central, 0,55 mL e 62,5 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Em níveis inferiores e superiores desses fatores, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal é reduzida.

**Gráfico 5 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em função do tempo de ciclo e volume de fungicida**



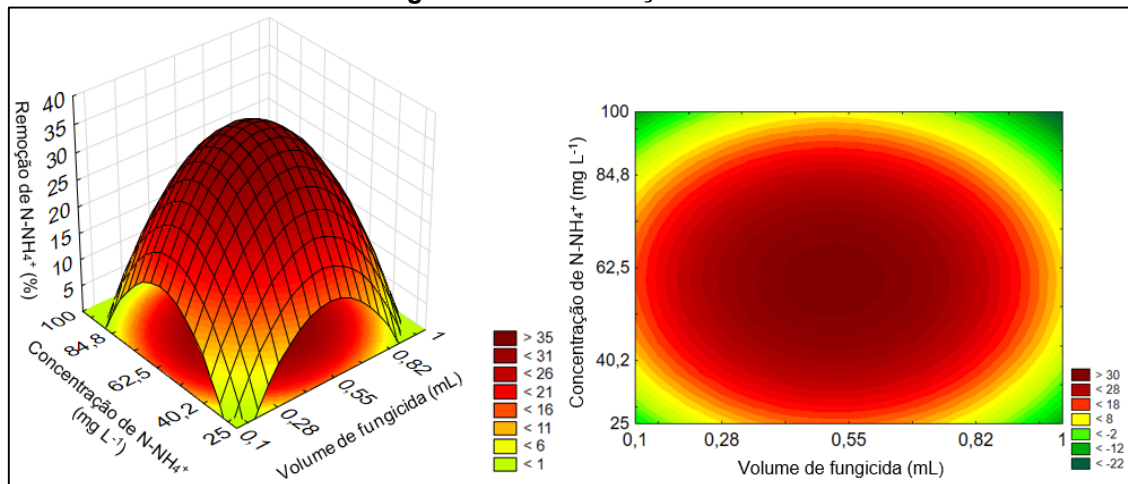
Fonte: Autoria própria (2021)

**Gráfico 6 - Superfície resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em função do tempo de ciclo e concentração inicial de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Gráfico 7 - Superfície resposta e gráfico de contorno para remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em função do volume de fungicida e concentração inicial de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

### 5.3.5 Validação experimental dos modelos matemáticos

A partir da análise da função desejabilidade (Gráfico 8), foi possível determinar as condições operacionais para a otimização do processo. Conforme pode ser observado, as condições ótimas de tempo de ciclo, volume de fungicida e concentração inicial de nitrogênio amoniacal, que resultam em maiores remoções de DQO e nitrogênio amoniacal simultaneamente são de 58,15 horas (0,90446), 0,62 mL (0,26247) e 57,91 mg L<sup>-1</sup> (- 0,2053), respectivamente. Gráfico 9 exibe a superfície de resposta para a desejabilidade e corrobora as informações observadas na Figura 9.

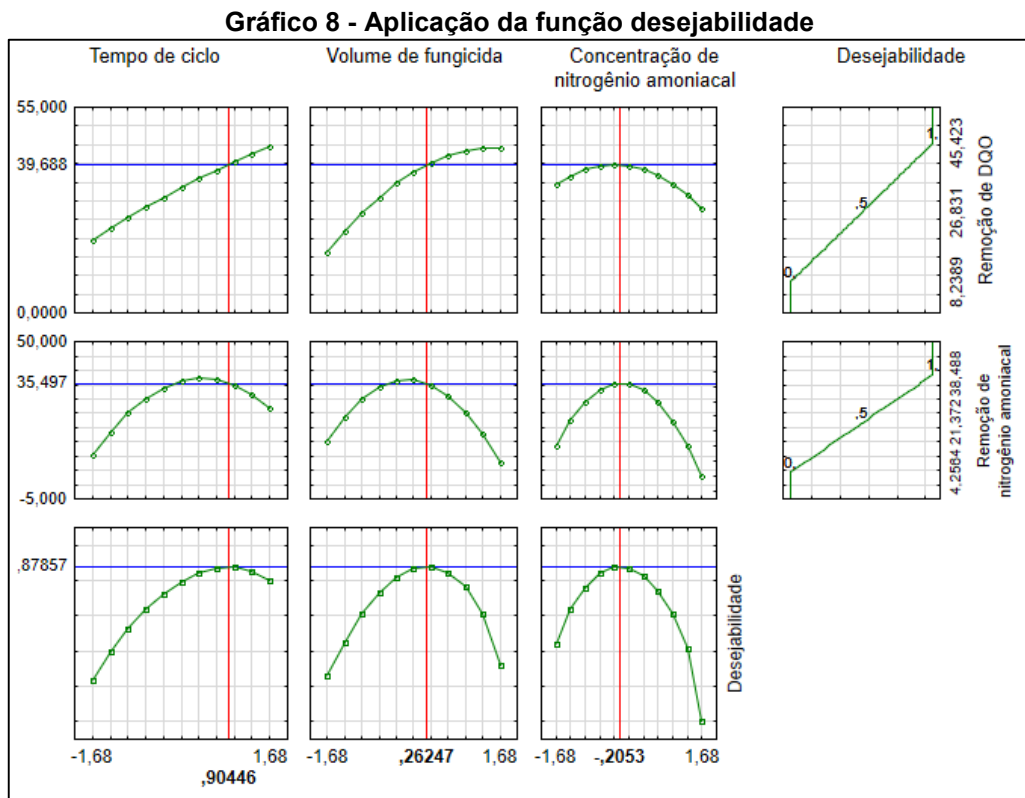
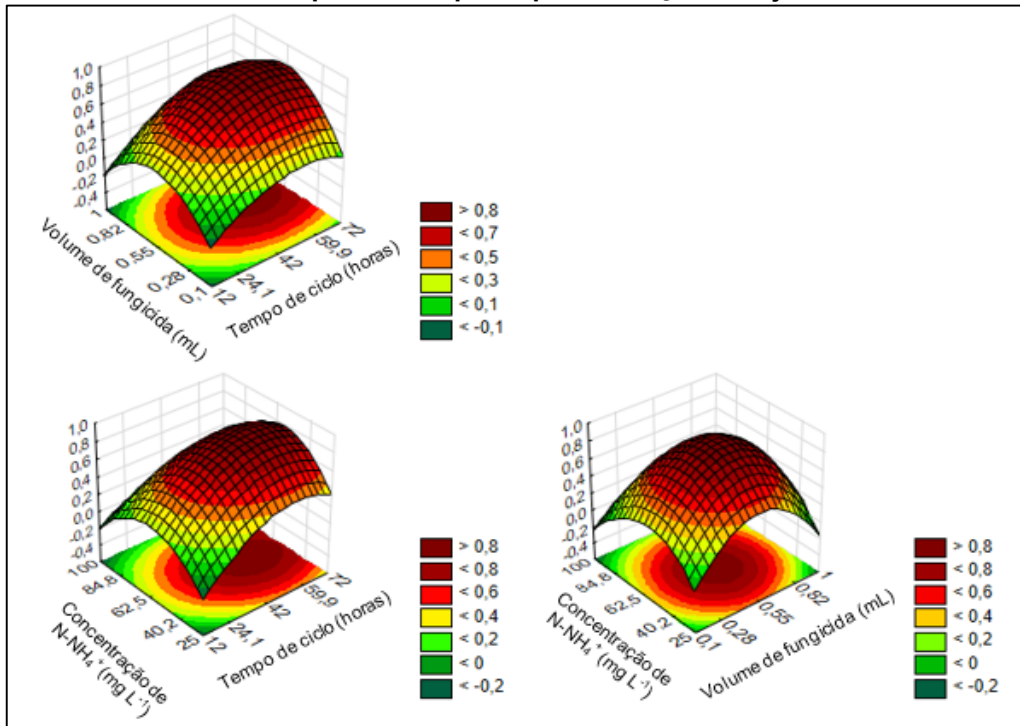




Gráfico 9 - Superfície resposta para a função desejabilidade



Fonte: Autoria própria (2021)

Utilizando os valores ótimos encontrados na função desejabilidade, realizou-se um ensaio de validação dos modelos matemáticos representativos do processo. Na Tabela 10 observam-se as eficiências preditas (calculadas pelo modelo) e as eficiências observadas (obtidas no experimento realizado com as condições ótimas) para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal. O erro médio entre as eficiências preditas e observadas para modelo de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal foi de apenas 2,81% e 4,71%, respectivamente, indicando que os modelos matemáticos possuem bom ajuste e descrevem satisfatoriamente a eficiência de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.

**Tabela 10 - Validação experimental dos modelos matemáticos propostos**

Variável resposta	Eficiência predita (%)	Eficiência observada (%)	Erro (%)
Remoção de DQO	38,71	37,65	2,81
Remoção de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	35,55	33,95	4,71

Fonte: Autoria própria (2021)

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A remoção de nitrogênio amoniacal via nitrificação, tem-se mostrado uma técnica eficiente em tratamentos de efluentes industriais. No entanto, diante dos resultados obtidos neste trabalho e considerando os parâmetros avaliados, pode-se concluir que, a remoção de nitrogênio amoniacal foi significativamente afetada na presença do fungicida. Já no que diz respeito a remoção de DQO, pode-se perceber que há uma tendência no aumento da eficiência de remoção em tempos de ciclo superiores aos estudados no presente trabalho, indicando que nesta situação o aumento do tempo de ciclo tende a elevar a eficiência de remoção de DQO.

A identificação de uma condição ideal para a remoção simultânea de DQO e nitrogênio amoniacal, possibilitou a otimização do processo. Os pontos ótimos identificados pela função desejabilidade foram 58,1 horas, 0,62 mL de fungicida e 57,91 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal.

Os modelos matemáticos gerados para os parâmetros remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, apresentaram baixo erro médio entre os valores preditos e observados de 2,81% e 4,71% respectivamente. Essas condições indicam que os modelos matemáticos possuem bom ajuste e descrevem satisfatoriamente a eficiência de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.

Sob o ponto de vista ambiental, a baixa eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal é insatisfatória, tendo em vista o impacto do nitrogênio amoniacal sobre os cursos hídricos receptores de efluentes. Assim, se faz necessário a busca pela substituição do fungicida por produtos menos prejudiciais ao tratamento biológico, ou realizar a segregação do efluente que contém o fungicida e buscar um tratamento capaz de garantir uma eficiência adequada.

## REFERÊNCIAS

- ANANIAS, E. A.; PACCA, S. A. Tecnologias ambientais para curtumes e sua adequação como projetos do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL). In: **2º International Workshop - Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2009.
- ANDRADE, L.; et al. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de batedouro de peixe. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.1, p.160 – 167, 2010.
- ANTHONISEN, A. C.; et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**. v. 48, n. 5, p. 835 – 852, 1976.
- APAYDIN, O.; KURT, U.; GÖNÜLLÜ, M.T. An investigation on the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. **Global Nest Journal**. v. 11, n. 4, p. 546 - 555, 2009.
- APHA. American Public Health Association; AWWA. American Water Works Association; WEF. Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed., Washington, DC: APHA, 2012.
- ASSEFA, R.; et al. Nitrogen removal in integrated anaerobic–aerobic sequencing batch reactors and constructed *wetland* system: a field experimental study. **Applied Water Science**. v. 9, n. 136, p. 1 - 11, 2019.
- ASPELIN, V.; EKHOLM, J. **Inhibition of Nitrification in Industrial Wastewater – Identification of Sources**. Master Thesis (Department of Chemical Engineering). Lund University, Lund, 103 f, 2017.
- AZOM, M. R.; et al. Environmental impact assessment of tanneries: a case study of Hazaribag in Bangladesh. **International Journal of Environmental Science and Development**, v.3, n.2, p. 151 - 156, 2012.
- BHARAGAVA, R. M.; et al. Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 75, n. 2, p. 259 – 272, 2018.
- BASSIN, J. P.; et al. Effect of different operational conditions on biofilm development, nitrification, and nitrifying microbial population in moving-bed biofilm reactors. **Environmental Science & Technology**. v. 46, n. 3, p. 1546–1555, 2012.
- BAUR, A. **Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume**. 2012. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2012.
- BERTOLDI, C. F.; et al. Métodos analíticos para determinação de compostos em efluentes de curtume. **Revista do Couro**, v. 3, p. 68 – 75, 2017.

BIEHL, Z. U. Review of the scientific and technological literature of fungicides in tannery industry: reducing the use and increasing the efficiency of fungicides in the leather industry. In: **XXXV IULTCS Congress 2019 – Proceedings**, Alemanha, 2019.

BRYANT, S. D.; HURLLOW, E. L.; WHITTEMORE, M. S. A new antifungal agent for the leather industry: s-hexyl-s'-chloromethyl-cyanodithiocarbamate (CHED). **Journal Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 95, p. 07 - 10, 2011.

CÁCERES, R.; MALINSKA, K.; MARFA, O. Nitrification within composting: A review. **Waste Management**. v. 72, p. 119 – 137, 2017.

CANTO, C. S. A. do.; et al. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p. 644 – 654, 2008.

CAO, J.; et al. Characterizing the free ammonia exposure to the nutrients removal in activated sludge systems. **The Royal Society of Chemistry**. v. 7, p. 55088 - 55097, 2017.

CARVALHO, I.; et al. Development of antimicrobial leather modified with Ag–TiO<sub>2</sub> nanoparticles for footwear industry. **Science and Technology of Materials**. v. 30, n. 1, p. 60 – 68, 2018.

**CICB - Centro das indústrias de curtume do Brasil**. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/cicb>. Acesso em: 02 mar. 2021.

CHEN, W. Analysis of the influence of free ammonia on the accumulation of nitrite in the nitrite nitrification system. **Chinese Journal of Geochemistry**. v. 28, p. 440 – 444, 2008.

CHEN, Z. F.; et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 404, n. 10, p. 3175 - 3188, 2012.

CHOWDHURY, M.; et al. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. **Water Resources and Industry**. v. 3, p. 11 - 22, 2013.

CHOWDHURY, M.; et al. Characterization of the effluents from leather processing industries. **Environmental Processes**. v. 10, p. 173 – 187, 2015.

CHUNG, J.; et al. Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process. **Bioprocess and Biosystems Engineering**. v. 28, p. 275 – 282, 2006.

COURTENS, E. N. P.; et al. A robust nitrifying community in a bioreactor at 50 °C opens up the path for thermophilic nitrogen removal. **The Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology**. v. 10, n. 9, p. 2293 - 2303, 2016.

- DALLAGO, R. C.; et al. Nitrification and denitrification of a poultry slaughterhouse wastewater according to cycle time and ammoniacal nitrogen concentration using surface response methodology. **Journal of Food, Agriculture & Environmental**, v. 10, n. 2, p. 856 - 860, 2012.
- DALTON, D. L. New generation fungicide for the leather industry. **Journal American Leather Chemists Association**. v. 107, n. 1, p. 21 - 30, 2012.
- DANDIRA, V.; KUMBI, M.; CHIKUKU, T. A cleaner production exercise of a leather manufacturing company: A Zimbabwean experience. **International Journal of Scientific & Technology Research**, v. 1, n. 11, p. 1-5, 2012.
- DARGO, H.; AYALEW, A. Tannery waste water treatment: a review. **International Journal of Emerging Trends in Science Technology**. v. 9, n. 1, p. 1488 - 1494, 2014.
- DENG, W.; et al. Carbon dioxide deliming in leather production: a literature review. **Journal of Cleaner Production**. v. 87, p. 26 – 38, 2015.
- DERRINGER G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several responses variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214 - 219, 1980.
- DIXIT, S.; et al. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. **Journal of Cleaner Production**. v. 87, p. 39 – 49, 2015.
- DURAI, G.; RAJASIMMAN, M. Biological treatment of tannery wastewater – A review. **Journal of Environmental Science**. v. 4, n. 1, p. 1 - 17, 2011.
- FANG, Z.; et al. Keratinolytic protease: a green biocatalyst for leather industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 101, p. 7771 - 7779, 2017.
- FERRARI, W. A.; PACHECO, J. W. F. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. 2º edição. São Paulo: CETESB, 2015.
- FILHO, P. K. T. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro**. 2015. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina - PR, 2015.
- FLECK, L.; et al. Optimization of the nitrification process of wastewater resulting from cassava starch production. **Environmental Technology**, v. 40, n. 25, p. 3318 - 3327, 2018.
- FLORES, M.T.; et al. Characterization of animal leather dust waste from the footwear industry. **Research Inventy: International Journal of Engineering and Science**. v. 10, n. 8, p. 27 - 31, 2020.

FONT, J.; et al. Determination of fungicides in residual tanning floats using solid phase micro extraction. **Journal American Leather Chemists Association**, v. 108, n. 2, p. 41 - 47, 2013.

FONTENOT, Q.; et al. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n.9, p.1700 - 1703, 2007.

FONTOURA, J. T.; GUTTERRES, M. Damage of pickled hides, wet-blue leather and vegetable tanned leather due to biodeterioration. **The Journal of the American Leather Chemists Association**. v. 110, n. 5, p. 138 - 144, 2015.

FONTOURA, J. T.; et al. GUTTERRES, M. Performance of antimicrobial agents for the preservation of chrome leather. **The Journal of the American Leather Chemists Association**. v. 111, n. 6, p. 221 - 229, 2016.

FUCK, W. F.; et al. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 28, n. 2, p. 221- 228, 2011.

GANESH, R.; RAMANUJAM, R. A. Biological waste management of leather tannery effluents in India: current options and future research needs. **International Journal of Environmental Engineering**, v. 1, n. 2, p. 165-186, 2009.

GANESH. R.; et al. Nitrification and denitrification characteristics in a sequencing batch reactor treating tannery wastewater. **Clean Technologies and Environmental Policy**. v. 17, p. 735 - 745, 2015.

GODECKE, M. V.; ROGRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. Resíduos de curtumes: Estudo das tendências de pesquisa. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 7, n. 7, p. 1357 - 1378, 2012.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 99, p. 98 - 106, 2016.

GU, H.; et al. Control of microorganisms on tanned leather: From fungicide to antimicrobial function leather. **Journal American Leather Chemists Association**. v.111, n. 2, p. 69 - 97, 2016.

GUTTERRES, M.; et al. Water reuse in tannery beamhouse process. **Journal of Cleaner Production**. v. 18, n.15, p. 1545 - 1552, 2010.

GUTTERRES, M.; MELLA B. Chapter 16: Chromium in tannery wastewater. In: **Heavy metals in water: presence, removal and safety**. Sanjay Sharma. v. 1, p. 315 – 244, 2014.

GUTTERRES, M.; et al. Characterization of raw wastewater from tanneries. **Journal Society Leather Technologists and Chemists**. v. 99, n. 6, p. 280 - 287, 2015.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A., Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT) - a case study of Saddiq Leather Works. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, n. 2-3, p. 1076 – 1083, 2009.

HANSEN, E.; et al. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**. v. 269, 110787, 2020.

HE, T.; et al. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by *Pseudomonas tolaasii* Y-11 without nitrite accumulation during nitrogen conversion. **Bioresource Technology**. v. 200, p. 493 - 499, 2016.

HU, Z.; et al. Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilm. **Journal of Environmental Sciences**. v. 21, n. 3, p. 287 – 394, 2009.

HUILINIR, C.; et al. Biological nitrification in the presence of sulfide and organic matter: effect of zeolite on the process in a batch system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 93, n. 8, p. 2390 - 2398, 2018.

**IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control**. Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and Skins. European Commission Joint Research Centre Institute for Respective Technological Studies. Seville, Spain. 272 f, 2013. Disponível em: [https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/bref\\_report\\_.pdf](https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/bref_report_.pdf). Acesso em: 02 jun. 2020.

JOCHIMSEN, J. C.; JEKEL, M. R. Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 337-345, 1997.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro, 2011.

KAVITHA, S.; KHAMBHATY, Y.; BABU, N. K. C. Evaluation of industrial biocides on a novel *Aspergillus versicolor* TANCK-1 and elucidation of their probable biocidal mechanism. **Indian Journal of Microbiology**. v. 58, n. 1, p. 51 – 59, 2018.

KAVITHA, P. R.; GANAPATHY, G. P. Tannery process and its environmental impacts a case study: Vellore District, Tamil Nadu, India. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**. v. 8, n. 4, p. 757 – 762, 2015.

KAYGUSUZ, M. K. Application of antimicrobial nano-materials on leather: A review. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**. v. 101, n. 4, p. 173 - 178, 2017.

KHAMBHATY, Y. Applications of enzymes in leather processing. **Environmental Chemistry Letters**. v. 18, p. 747 – 769, 2020.

- KIM, D. J.; LEE, D. I.; KELLER, J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 3, p. 459 – 468, 2006.
- LAURENTI, R.; et al. Measuring the environmental footprint of leather processing technologies. **Journal of Industrial Ecology**. v. 21, n. 5, p. 1180 - 1187, 2016.
- LIMA, A. N. de.; et al. Application of response surface methodology to study the biological removal of nitrogen from effluent of cattle slaughterhouse in a sequencing batch reactor. **Engenharia Agrícola**, v.34, n. 2, p. 363 – 371, 2014.
- LIU, Y.; et al. The roles of free ammonia (FA) in biological wastewater treatment processes: A review. **Environment International**. v. 123, p. 10 - 19, 2019.
- LOFRANO, G.; et al. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**. v. 461, p. 265 - 281, 2013.
- LOPES, C. L.; et al. Effect of cycle time and airflow in biological nitrogen removal from poultry slaughterhouse wastewater using sequencing batch reactor. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 3, p. 567 - 577, 2015.
- MANDAL, T.; et al. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. v.180, n. 1-3, p. 204 - 201, 2010.
- MEES, J. B. R.; et al. Kinetic behavior of nitrification in the post-treatment of poultry wastewater in a sequential batch reactor. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 5, p. 954 - 964, 2011.
- MELLA, B.; et al. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**. v. 242, p. 137 - 145, 2017.
- METCALF, L.; EDDY, H. Wastewater Engineering: Treatment and resource recover. 5. ed., McGraw Hill, New York, 2013.
- MONTALVO, S. J.; GUERRERO, L. E.; BORJA, R. Improvement in nitrification through the use of natural zeolite: influence of the biomass concentration and inoculum source. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 11, p. 43 – 52, 2014.
- MOYSÉS, F.; et al. Effect of tannery effluent on oxidative status of brain structures and liver of rodents. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 24, n. 18, p.15689 -15699, 2017.
- MUNZ, G.; et al. Process efficiency and microbial monitoring in MBR membrane bioreactor) and CASP (conventional activated sludge process) treatment of tannery wastewater. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 18, p. 8559 - 8564, 2008.



PARK, S.; et al. Nitrite accumulation from simultaneous free-ammonia and free-nitrous-acid inhibition and oxygen limitation in a continuous-flow biofilm reactor. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 112, n. 1, p. 43 – 52, 2014.

PENA, A. C. C.; et al. Influence of period light on cultivation of microalgae consortium for the treatment of tannery wastewaters from leather finishing stage. **Journal of Cleaner Production**. v. 263, 121618, 2020.

PICCIN, J. S.; et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, n. 1, p. 1061 - 1067, 2016.

PIRE-SIERRA, M. C.; et al. Nitrogen and COD removal from tannery wastewater using biological and physicochemical treatments. **Revista Facultad de Ingeniería**. n. 80, p. 63 - 73, 2016.

QIAN, W.; et al. The inhibitory effects of free ammonia on ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria under anaerobic condition. **Bioresource Technology**. v. 243, p. 1247 - 1250, 2017.

QIN, L.; et al. Application of encapsulated algae into MBR for high-ammonia nitrogen wastewater treatment and biofouling control. **Water Research**. v. 187, 116430, 2020.

QU, D.; et al. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by a novel groundwater origin coldadapted bacterium at low temperatures. **Royal Society of Chemistry Advances**. v. 5, n. 7, p. 5149 - 5157, 2015.

RAHMAN, M. S.; ENCARNACION, G.; CAMPER, A. K. Nitrification and potential control mechanisms in simulated premises plumbing. **Water Research**. v. 45, n. 17, p. 5511 - 5522, 2011.

RANGARAJ, G.; et al. Nitrification and denitrification characteristics in a sequencing batch reactor treating tannery wastewater. **Clean Technologies and Environmental Policy**. v. 17, p. 735 - 745, 2014.

REDA, A. H. Physico-chemical characterization of tannery effluent and its impact on the nearby river. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**. v. 8, n. 6, p. 44 – 50, 2016.

REYES, R. M.; et al. Determinación de fungicidas en piel y en baños de tenería. **Journal of Asociación Química Española de la Industria del Cuero**. v. 67, n. 1, p. 23 - 33, 2016.

RIFFATI, R. Fundamentals of wastewater treatment and engineering. 1. ed. CCR Press, 2013.

ROSU, L.; et al. Ecofriendly wet–white leather vs. conventional tanned wet–blue leather. A photochemical approach. **Journal of Cleaner Production**. v. 10, p. 708 - 720, 2018.

SABUMON, P. C. Perspectives on biological treatment of tannery effluent. **Advances in Recycling & Waste Management**. v. 1, n. 1, p. 1 – 10, 2016.

SANTOS, G. de S. dos.; et al. Análise do nível de sustentabilidade de um curtume a partir do estudo do sistema de gestão ambiental – SGA. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**. v. 10, n. 2, p. 298 – 314, 2015.

SARAN, S.; CHIB, S.; SAXENA, R. K. Chapter 2: Biotechnology of leather: an alternative to conventional leather processing. In: **High value fermentation products**. Scrivener Publishing LLC. v. 2, p. 23 - 48, 2019.

SAHU, B.; ARAVINDHAN, R.; JAVID, M. A. Application of *Calophyllum inophyllum* oil as antifungal fat-liquor for leather industry. **Industrial Crops & Products**. v. 105, p. 104 – 112, 2017.

SAXENA, G.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Environmental pollution, toxicity profile and treatment approaches for tannery wastewater and its chemical pollutants. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 240, p. 31-69, 2016.

SHAKIR, L.; et al. Ecotoxicological risks associated with tannery effluent wastewater. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 34, n. 2, p. 180 - 191, 2012.

SIRVAITYTE, J.; et al. Application of essential oils of thyme as a natural preservative in leather tanning. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**. v. 61, n. 3, p. 220 - 227, 2012.

SOUZA, F. R.; GUTTERRES, M. Application of enzymes in leather processing: a comparison between chemical and coenzymatic processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 29, n. 3, p. 473 - 481, 2012.

SUN, H. W.; et al. Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability. **China Environmental Science**. v. 35, n.1, p. 95 – 100, 2015.

SUI, Q.; et al. Response of nitrite accumulation and microbial community to free ammonia and dissolved oxygen treatment of high ammonium wastewater. **Applied Microbiology Biotechnology**. v. 100, p. 4177 – 4187, 2016.

TAMILSELVI, A.; et al. Extraction of cellulose from renewable resources and its application in leather finishing. **Journal of Cleaner Production**. v. 230, p. 694 - 699, 2019.

TISLER, T.; et al. Toxicity potential of disinfection agent in tannery wastewater. **Water Research**. v. 38, n. 16, p. 3503 - 3510, 2004.

**TFL. Restricted substances in leather**, 2019. Disponível em: <https://www.tfl.com/en/quality-safety/tfl-eco-tec/restricted-substances-in-leather/>. Acesso em: 28 set. 2020.

UDKHIYATI, M.; SILVIANTI, F. The Utilization of Chitosan as Natural Antibacterial for Vegetable Tanned Leather. **Materials Science Forum**, v. 948, p. 212 – 216, 2019.

VADIVELU, V. M.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 95, n. 5, p. 830 – 839, 2006.

VADIVELU, V. M.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. **Water Research**. v. 41, n. 4, p. 826 – 834, 2007.

VAJPAYEE, M.; et al. Antimicrobial finishing of hide/leather by atmospheric pressure plasma and extracts of *Cassia renigera* and *Cassia fistula* bark. **Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali**. v. 31, p.1105 – 1116, 2020.

VAN KESSEL, M. A. H. J.; et al. Complete nitrification by a single microorganism. **Nature**. v. 528, p. 555 - 559, 2015.

WEF-Water Environment Federation; ASCE-American Society of Civil Engineers; WERI-Environmental and Water Resource Institute. **Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants (Manual of Practice)**. 29<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

WEBLER, A. D.; et al. Development of an integrated treatment strategy for a leather tannery landfill leachate. **Waste Management**. v. 89, p. 114 -128, 2019.

YADAV, A.; et al. Chapter 5: Organic pollutants and pathogenic bacteria in tannery wastewater and their removal strategies. In: **Microbes and Environmental Management**. Studium Press. p. 102 – 127, 2016.

YANG, L.; et al. The coupling use of advanced oxidation processes and sequencing batch reactor to reduce nitrification inhibition of industry wastewater: Characterization and optimization. **Chemical Engineering Journal**. v. 360, p. 1577 – 1586, 2019.

ZENATTI, D. C.; et al. Nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em função da aeração e tempo de reação. **Revista de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 6, p. 750 - 754, 2009.

ZHAO, C.; CHEN, W. A review for tannery wastewater treatment: some thoughts under stricter discharge requirements. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, p. 26102 – 26111, 2019.