

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
CENTRO DE ENGENHARIAS  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA



Trabalho de Conclusão de Curso

**Avaliação do potencial de aplicação de *Aphanothece  
microscopica* Nägeli no tratamento do efluente de curtume**

Gustavo Holz Brächer

Pelotas, 2015

**GUSTAVO HOLZ BRÄCHER**

**Avaliação do potencial de aplicação de *Aphanothece  
microscopica* Nägeli no tratamento do efluente de curtume**

Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Gonçalves da Silva Manetti

Pelotas, 2015

Banca examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Gonçalves da Silva Manetti – Centro de Engenharias/UFPEl - Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa Cerqueira - Centro de Engenharias/UFPEl

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Guerra Vieira – Engenharia e Ciência de Alimentos/FURG

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Fernando e Marilicia, e à minha irmã, Eduarda, pelo carinho, exemplo e apoio em todos os momentos, tornando possível a conclusão de mais esta etapa na minha vida.

À professora Adriana pela orientação e dedicação ao longo de todo o trabalho e pelo grande incentivo e colaboração para sua realização.

À professora Luciara pelos ensinamentos, sugestões e acompanhamento durante a construção do trabalho.

À todos os professores que, de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal.

À empresa Curtume Bracher Ltda. por disponibilizar seus efluentes para realização do presente trabalho e pelo auxílio dado na realização das coletas.

Ao Centro de Química, Farmácia e Alimentos da Universidade Federal de Pelotas e ao Instituto SENAI de Tecnologia, Couro e Meio Ambiente pelas análises realizadas.

À todos que, de alguma maneira, contribuíram para realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos que tive o prazer de conhecer durante a graduação e que estiveram comigo ao longo desta caminhada.

À todos que, de algum modo, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional durante a graduação.

## RESUMO

BRÄCHER, Gustavo Holz. **Avaliação do potencial de aplicação de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento de efluente de curtume**. 2015. 71f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

A indústria do couro possui grande importância na economia do Brasil, o segundo maior produtor de couro no mundo. Entretanto, o processamento do couro é responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes, possuindo elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, e, produtos químicos tóxicos, como o sulfato e o cromo. Visto que os processos convencionais de tratamento destes efluentes apresentam custos relativamente elevados de operação e muitas vezes não são eficientes na remoção dos poluentes contidos nestes efluentes, o presente trabalho teve como objetivo verificar a aplicabilidade de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento destes efluentes. Dentro deste cenário, foi realizada a caracterização do efluente oriundo de um curtume, analisando os parâmetros de cálcio, cloretos, cor, cromo, DBO<sub>5</sub>, dureza, DQO, ferro, fósforo total, N-NTK, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pH, sólidos suspensos e turbidez, e, então, aplicação de 200 mg·L<sup>-1</sup> de inóculo da cianobactéria, retirado na fase exponencial de crescimento do cultivo em meio padrão BG11, em um biorreator descontínuo, contendo 3 L de efluente previamente autoclavado, sob as condições de temperatura de 25°C, pH ajustado a 7,6, aeração contínua e ausência de luminosidade. Também foi verificada durante estudo, a cinética de crescimento da cianobactéria tanto no efluente de curtume, como no meio padrão BG11. Durante o cultivo no efluente, *Aphanothece microscopica* Nägeli apresentou um tempo de 36 h de fase exponencial de crescimento, com máxima velocidade específica de crescimento de 0,0436 h<sup>-1</sup> e tempo de geração de 15,90 h. Após análise do efluente tratado com a cianobactéria, observou-se elevadas eficiências na remoção de DQO (72,3%), nitrogênio (51,4%), fósforo (94,7%), ferro (97,1%) e cromo (99,8%). Sendo assim, *Aphanothece microscopica* Nägeli demonstrou importante potencial para sua aplicação no tratamento de efluentes de curtumes.

**Palavras-chave:** cianobactéria; tratamento de efluentes; curtume.

## ABSTRACT

BRÄCHER, Gustavo Holz. **Evaluation of potential application of *Aphanothece microscopica* Nägeli in tannery effluent treatment.** 2015. 71f. Course Conclusion Paper. Graduation in Environmental and Sanitary Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The leather industry has a great importance in Brazil's economy, which is the second largest leather producer in the world. However, leather processing is responsible for the generation of large amounts of wastewater containing high concentrations of organic matter and nutrients, and toxic chemicals such as sulfate and chromium. Since conventional treatment processes of these effluents include relatively high operating costs and are often not effective in removing pollutants contained in these effluents, the aim of this study was to verify the applicability of *Aphanothece microscopica* Nägeli in the treatment of these effluents. Within this scenario, it was performed a characterization of the effluent coming from a tannery, analyzing the parameters of calcium, chlorides, color, chrome, BOD<sub>5</sub>, hardness, COD, iron, total phosphorus, TKN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pH, suspended solids and turbidity, which was followed by application of 200 mg·L<sup>-1</sup> of cyanobacterial inoculum, collected during exponential phase culture growth in standard medium BG11, inside a batch bioreactor containing 3 L of previously autoclaved effluent, under conditions of temperature of 25°C, pH adjusted to 7,6, continuous aeration and absence of light. It was also observed during the study, the cyanobacterial growth kinetics both in the tannery effluent, as in the medium standard BG11. During cultivation in the effluent, *Aphanothece microscopica* Nägeli showed a time of exponential growth phase of 36 h, with a maximum specific growth rate of 0,0436 h<sup>-1</sup> and generation time of 15,90 h. After analysis of effluent treated by cyanobacteria, it was observed high removal efficiencies of COD (72.3%), nitrogen (51.4%), phosphorus (94.7%), iron (97.1%) and chromium (99.8%). So, *Aphanothece microscopica* Nägeli demonstrated significant potential for its application in the treatment of tannery effluents.

**Keywords:** cyanobacteria; effluent treatment; tannery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cultivos de <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli realizados em laboratório. ....	35
Figura 2 - Localização da empresa Curtume Bracher Ltda., onde foi coletado o efluente. ....	35
Figura 3 - Representação esquemática da planta de tratamento de efluentes da indústria e indicação do ponto de coleta. ....	36
Figura 4 - Biorreator de mistura completa. ....	40
Figura 5 - Representação esquemática do tratamento realizado no efluente. ....	42
Figura 6 - Determinação da fase exponencial da curva de crescimento da <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli cultivada no meio padrão BG 11. ....	51
Figura 7- Determinação da fase exponencial da curva de crescimento da <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli cultivada no efluente de curtume.....	51
Figura 8 - Curva de crescimento para a <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli cultivada no meio padrão BG 11 (valores médios de 6 repetições). ....	53
Figura 9 - Curva de crescimento para a <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli cultivada no efluente de curtume (valores médios de 6 repetições).....	53
Figura 10 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações do pH do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 11 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de N-NTK do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 12 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 13 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de DQO do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 14 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Cr Total do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 15 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Fe Total do efluente bruto e tratado.....	59
Figura 16 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> do efluente bruto e tratado.....	60
Figura 17 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de SS do efluente bruto e tratado.....	60
Figura 18 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Dureza do efluente bruto e tratado.....	60

Figura 19 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Cálcio do efluente bruto e tratado.....	60
Figura 20 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Cloreto do efluente bruto e tratado.....	60
Figura 21 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Cor do efluente bruto e tratado.....	60
Figura 22 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ %) das concentrações de Turbidez do efluente bruto e tratado.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do efluente bruto em diferentes etapas do processamento em kilogramas por tonelada de couro salgado. (IUE-IULTCS, 2008).....	23
Tabela 2 - Composição do meio de cultura BG11 (RIPKA et al., 1979). .....	34
Tabela 3 - Valores médios de caracterização do efluente de curtume.....	44
Tabela 4 - Média e coeficiente de variação para a concentração celular dos 3 experimentos realizados em meio BG 11.....	49
Tabela 5 - Média e coeficiente de variação para a concentração celular dos 3 experimentos realizados no efluente do curtume.....	50
Tabela 6 - Variáveis cinéticas para o micro-organismo cultivado no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume.....	52
Tabela 7 - Concentração dos parâmetros avaliados no efluente e eficiência de remoção após tratamento com <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

DBO<sub>5</sub> – demanda bioquímica de oxigênio

DQO – demanda química de oxigênio

h – horas

H<sub>2</sub>O - água

kg – kilogramas

kg·t<sup>-1</sup> – kilogramas por tonelada

L – litros

m<sup>3</sup> – metros cúbicos

m<sup>3</sup>·t<sup>-1</sup> – metros cúbicos por tonelada

mg·L<sup>-1</sup> – miligramas por litro

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – nitrogênio amoniacal

N-NTK – nitrogênio total Kjeldahl

p – probabilidade

pH – potencial hidrogeniônico

Razão C/N – Razão carbono/nitrogênio

SS – sólidos suspensos

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	Objetivos.....	16
1.1.1	Objetivo geral.....	16
1.1.2	Objetivos específicos.....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1	Efluentes Industriais.....	17
2.2	Indústria do Couro.....	17
2.2.1	Processo de Beneficiamento do Couro.....	18
2.2.1.1	Conservação e Armazenamento.....	18
2.2.1.2	Ribeira.....	18
2.2.1.3	Curtimento.....	20
2.2.1.4	Acabamento.....	21
2.2.2	Características do Efluente do Processamento de Couro.....	22
2.2.3	Tratamento de Efluentes de Curtumes.....	25
2.3	Tratamento de Efluentes com Cianobactéria.....	27
2.4	Cinética de Crescimento de Cianobactérias.....	29
2.5	<i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli.....	31
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>

3.1	Preparação do Inóculo.....	34
3.2	Obtenção do Efluente.....	35
3.3	Caracterização do Efluente.....	36
3.3.1	Cálcio.....	36
3.3.2	Cloretos.....	37
3.3.3	Cor.....	37
3.3.4	Cromo / Ferro.....	37
3.3.5	DBO <sub>5</sub> .....	37
3.3.6	Dureza.....	38
3.3.7	DQO.....	38
3.3.8	Fósforo Total.....	38
3.3.9	Nitrogênio Amoniacal.....	38
3.3.10	Nitrogênio Total Kjeldahl.....	39
3.3.11	pH.....	39
3.3.12	Sólidos Suspensos.....	39
3.3.13	Turbidez.....	39
3.4	Realização dos Experimentos.....	39
3.5	Determinação da Cinética de Crescimento.....	40
3.6	Análise do potencial de aplicação de <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli no tratamento do efluente.....	41
3.7	Análise Estatística.....	42

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
4.1	Caracterização do Efluente de Curtume.....	43
4.2	Avaliação da Cinética do Crescimento da <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli.....	48
4.3	Avaliação da eficiência da aplicabilidade de <i>Aphanothece microscopica</i> Nägeli no tratamento de efluente de curtume.....	54
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria do couro possui grande importância para a economia no Brasil bem como para o estado do Rio Grande do Sul. Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2012), o Brasil é o segundo país que mais produz couro no mundo, cerca de 40,3 milhões de peles por ano, o que representa 12,9% da produção mundial, sendo o Rio Grande do Sul, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (BRASIL-IBGE, 2014), o quarto estado com maior índice de produção no País. As atividades no setor de processamento do couro geram, no Brasil, cerca de 50 mil empregos e representam 1% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (FIGUEIREDO; PRODANOV e DAROIT, 2010).

Apesar dos benefícios econômicos, o processo convencional de beneficiamento do couro é caracterizado pela geração de elevados volumes de efluente, devido à larga utilização de água, produtos químicos e geração de resíduos. Estima-se que, para o processamento de uma tonelada de couro salgado cru, são utilizados cerca de 500 kg de produtos químicos e volume de água entre 15 e 50 m<sup>3</sup> para que se obtenham, ao final do processo, aproximadamente 200 à 250 kg de peças de couro acabado (JRC-EC, 2009). Os efluentes gerados no processamento do couro normalmente apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, além de outros produtos químicos tóxicos, como o sulfato e cromo (BAUMGARTEN; BUER; SCHOLZ, 2004; RIVELA et al., 2004; IUE-IULTCS, 2008; BAUR, 2012; ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2013).

No tratamento deste efluente, normalmente são utilizados sistemas de tratamento compostos de tratamento preliminar, decantação primária e tanque aerado ou lodo ativado, seguidos por um decantador secundário (PACHECO, 2005). Entretanto, sistemas de tratamento compostos por tanques aerados ou lodos ativados possuem custos elevados de consumo de energia elétrica para aeração, grande geração de lodos e, muitas vezes, não apresentam eficiências de remoção elevadas o suficiente para enquadrar o efluente à legislação, precisando de tratamento adicional, como uso de coagulantes (VON SPERLING, 2006).

Com isso, pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de utilizar sistemas alternativos para o tratamento dos efluentes de curtumes, de modo a diminuir os custos do tratamento e melhorar sua eficiência (CALHEIROS; RANGEL e CASTRO, 2008; PEREIRA, 2008; ROSE e DUNN, 2013).

Dentro deste cenário, a aplicação de microalgas e cianobactérias no tratamento de efluentes têm sido estudada, pelo fato de envolver baixos custos, quando este método de tratamento é comparado aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, tais como, lodo ativado e nitrificação-desnitrificação (QUEIROZ et al., 2007; BONINI e BASTOS, 2012; QUEIROZ et al., 2013; SILVA-MANETTI et al., 2013).

Ao contrário de sistemas de tratamento biológico envolvendo o princípio de nitrificação-desnitrificação, sistemas utilizando microalgas ou cianobactérias são capazes de remover matéria orgânica e nutrientes do efluente em uma única etapa, onde estes são, muitas vezes, incorporados à biomassa (ORTIZ et al., 1997; XING et al., 2000; QUEIROZ et al., 2007).

Além disso, existe a possibilidade de se obter, ao final deste processo de tratamento, uma biomassa apta a ser utilizada para a fertilização de solos, como fonte de proteínas unicelulares ou para a produção de biocombustíveis, implicando na valorização dos resíduos oriundos de sistemas de tratamento que utilizam microalgas ou cianobactérias (TAM e WONG, 2000; BASTOS et al., 2004; CHRISTENSEN e SIMS, 2011).

Cianobactérias podem, ainda, ser utilizadas para remoção de metais contidos em efluentes, uma vez que, possuem em sua superfície cargas negativas e, com isso, afinidade por íons de metais pesados que normalmente possuem cargas positivas, adsorvendo estes em sua superfície (LOURENÇO, 2006).

*Aphanothece microscopica* Nägeli é uma cianobactéria de ocorrência no estuário da Lagoa dos Patos, no estado do Rio Grande do Sul, que vem demonstrando potencial de aplicação no tratamento e reuso de efluentes do setor agroindustrial, principalmente, devido a sua capacidade de remover nutrientes e matéria orgânica proveniente destes (BASTOS; PADILHA e BENERI, 1999;

BASTOS et al., 2004; SILVA et al., 2005; SILVA-MANETTI, 2008; BONINI e BASTOS, 2012). Entretanto, há uma carência de estudos que avaliem sua aplicabilidade no tratamento de efluentes oriundos de curtumes.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

O trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de uso da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento do efluente da indústria de processamento de couro.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar o efluente de curtume;
- Determinar a cinética de crescimento da *Aphanothece microscopica* Nägeli no meio BG11;
- Determinar a cinética de crescimento da *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume;
- Analisar o desempenho da cianobactéria na biorremoção de compostos presentes no efluente de curtume;
- Avaliar o potencial de aplicabilidade de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento de efluente de curtume.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Efluentes Industriais**

Os efluentes gerados nas indústrias variam conforme os processos e os métodos de processamento executados em cada indústria. Entretanto, os efluentes industriais geralmente apresentam maiores cargas poluentes se comparado com o efluente doméstico, podendo apresentar concentrações elevadas de DQO, além da possibilidade de conter poluentes perigosos e tóxicos ao ambiente (PATWARDHAN, 2008; ORHON, 2009).

O lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos pode causar alterações tanto de caráter físico, quanto químico e/ou biológico no ambiente. No que diz respeito à alterações físicas, o descarte destes efluentes pode aumentar a turbidez e o teor de sólidos suspensos, conferir coloração, gosto e maus odores, e, provocar a formação de bancos de lodo no determinado corpo hídrico. Como alterações químicas, podem causar drásticas mudanças de pH, pelo descarte de substâncias que são ou podem formar ácidos e bases, aumento da concentração de sal na água, aumento da concentração de nutrientes e matéria orgânica, redução do teor de oxigênio dissolvido, bem como, adicionar substâncias inibitórias e tóxicas aos organismos presentes no corpo hídrico. Referente à alterações biológicas, a disposição destes efluentes em um corpo hídrico, podem inviabilizar a vida de determinados organismos nele presentes e promover o crescimento de micro-organismos indesejáveis, podendo até acarretar na eutrofização do determinado corpo hídrico (PATWARDHAN, 2008).

### **2.2 Indústria do Couro**

O Brasil ocupa posição de destaque na produção de couro bovino. Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), no ano de 2012 foram produzidas no mundo cerca de 312,47 milhões de peles bovinas, sendo o Brasil responsável por 12,9% da produção global, um dos países que mais produz couro, ficando atrás somente da China. O Rio Grande do Sul é o quarto estado brasileiro com maior número de aquisição de couro bovino por curtumes

(BRASIL-IBGE, 2014) e, segundo Figueiredo, Prodanov e Daroit (2010), o estado com maior número de curtumes, contendo cerca de 200 unidades. A produção de couro contribui com 1% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro e gera cerca de 50 mil empregos no Brasil (FIGUEIREDO, PRODANOV e DAROIT, 2010). Entretanto, além do benefício econômico, a indústria do couro pode ser causadora de uma série de impactos ambientais oriundos do processo de beneficiamento do couro.

## **2.2.1 Processo de Beneficiamento do Couro**

O processo de beneficiamento do couro consiste no processo onde o couro cru (matéria-prima) é transformado em peças de couro acabado (produto) a ser utilizado para diversas finalidades, como confecção de peças de vestuário, calçados, tapetes, revestimento de mobília e estofamento de automóveis, entre outras. O processo de beneficiamento ocorre a partir do processo de conservação e armazenamento do couro cru e, geralmente é dividido em três etapas, denominadas por ribeira, curtimento e acabamento (PACHECO, 2005).

### **2.2.1.1 Conservação e Armazenamento**

O processo de conservação e armazenamento é realizado quando o couro cru necessita ser transportado e/ou armazenado antes de ser encaminhado para a etapa de ribeira. A forma mais comumente utilizada para manter o couro conservado é salgá-lo, organizando as peças de couro em pilhas e acrescentando, simultaneamente, uma camada de sal sobre cada uma delas ou, imergindo cada peça em salmoura. Existem outras formas conservação, porém menos usuais, que se referem à refrigeração, secagem, aplicação de inseticidas e/ou biocidas. Entretanto, o processo de conservação é realizado somente quando o couro cru não for processado em menos de 6 a 12 h, dependendo da temperatura do local (PACHECO, 2005).

### **2.2.1.2 Ribeira**

A etapa de ribeira possui como finalidade a remoção de todos os materiais não formadores do couro e o seu preparo para o posterior curtimento, para tanto esta etapa é composta por uma série de operações físicas e químicas. As operações que compõem a etapa de ribeira, além de lavagens intermediárias entre algumas

destas para retirada de impurezas e produtos químicos remanescentes, são: remoção de sal, pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne, divisão, descalcinação, purga e píquel (AQUIM, 2009). A seguir, estão descritas cada uma das operações de acordo com Claas e Maia (1994):

**Remoção de Sal:** Realizada por meio de fulões, esta operação tem como objetivo a remoção do excesso de sal contido na pele oriundo da etapa de conservação e, conseqüentemente, diminuição da concentração de cloreto de sódio nos efluentes gerados nas operações subsequentes.

**Pré-remolho:** Nesta operação, é realizada uma lavagem da pele para retirada do sal remanescente da etapa anterior, dentre outras impurezas e reidratação da pele. Para que isto ocorra, a pele é colocada em um fulão com água em seu interior.

**Pré-descarne:** Operação mecânica executada através de uma máquina de descarnar, cujo objetivo é remover uma parcela da parte inferior da pele, denominada de carnal, como gorduras, restos de carne e fibras não reaproveitáveis do couro.

**Remolho:** A finalidade desta operação é a retirada completa de remanescentes da etapa de conservação, reidratação completa do couro, visando deixá-lo no fim da operação com teor de água próximo ao original, que possuía antes da etapa de conservação, retirada de impurezas (tais como sangue, sujeira e esterco), prévio desengraxe da pele e preparação desta para as demais operações.

**Depilação e Caleiro:** Operação cujo objetivo é a eliminação dos pelos e da epiderme presentes na pele. Nesta operação, normalmente são realizadas aplicações de sulfeto de sódio, para que haja a degradação do pelo e da epiderme presentes na pele, e de cal, para o ajuste do pH.

**Descarne:** Todos os remanescentes do tecido adiposo e subcutâneo são removidos nesta etapa com o objetivo de tornar mais fácil o contato de agentes químicos de operações seguintes com a pele.

**Divisão:** Operação onde a pele é dividida em duas camadas, a camada superficial, a parte mais nobre da pele, utilizada na composição do couro

propriamente dito e denominada como flor, e a camada inferior, utilizada na formação da camurça, denominada como raspa.

**Descalcinação:** Possui como principal finalidade a remoção do agente alcalino adicionado na etapa de Depilação e Caleiro, normalmente a cal. Para tanto, é adicionado um agente químico que reage com a cal, formando um produto solúvel em água o qual é removido através de lavagem. A remoção da cal implica em um desinchamento da peça de couro e na diminuição do pH desta.

**Purga:** Enzimas proteolíticas são aplicadas para remoção de materiais queratinosos e gorduras que ainda possam ter permanecido na peça de couro, resultando em uma flor de caráter fino e sedoso, ao contrário de peças que não passaram por esta operação.

**Píquel:** O objetivo desta operação é preparar as fibras colagênicas para a posterior aplicação de agentes curtentes da etapa de curtimento, de modo a facilitar a penetração destes na peça de couro. Para que isto ocorra, é realizado o emprego de soluções salino-ácidas na peça, provocando uma acidificação da mesma.

### **2.2.1.3 Curtimento**

Concluída a etapa de ribeira, a pele é encaminhada para o curtimento, etapa onde esta é transformada em um material quimicamente estável e imputrescível. O curtimento empregado pode ser de caráter vegetal, mineral ou sintético (FIGUEIREDO et al., 2000).

O curtimento vegetal, a mais antiga forma de curtimento, é realizado através do uso de extratos vegetais que contenham tanino. Essa forma de curtimento ainda é muito utilizada principalmente para a produção de sola, pois confere à pele características de alta dureza e resistência mecânica (FIGUEIREDO et al., 2000).

O curtimento mineral é predominantemente realizado à base de cromo. De acordo com o IBGE (2014), cerca de 96% de toda a produção de couro é realizada através da utilização de cromo. Pacheco (2005) explica que o uso predominante do cromo ocorre devido ao menor tempo de curtimento apresentado em comparação com as demais alternativas e à qualidade concedida ao couro. Geralmente é

utilizado sulfato básico de cromo como fonte de cromo, na sua forma trivalente, para a realização do curtimento.

O curtimento sintético é executado, em geral, por meio do emprego de compostos orgânicos como agentes curtentes. Esta forma de curtimento proporciona um curtimento uniforme da pele, além de aumentar a capacidade de penetração de outros agentes curtentes, como o cromo e o tanino, podendo ser usada de forma a complementar os demais processos de curtimento (PACHECO, 2005).

#### **2.2.1.4 Acabamento**

Para finalizar o processo de beneficiamento do couro, este deve passar pela etapa de acabamento. De acordo com Pacheco (2005), esta etapa pode ser dividida em: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final. O acabamento molhado, como o próprio nome sugere, é a única etapa do acabamento realizada em meio aquoso e tem como objetivo atribuir algumas características que a peça de couro deve apresentar como cor, flexibilidade, elasticidade, resistência, impermeabilidade e maciez (AQUIM, 2009).

O acabamento molhado compreende as operações de enxugamento, rebaixamento, neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe (STREIT, 2011). A operação de enxugamento consiste na retirada do excesso de água presente na pele. O rebaixamento consiste no ajuste final da espessura do couro através da rebaixadeira. A neutralização tem como objetivo eliminar ácidos livres remanescentes na pele, sendo utilizados sais de ácidos fracos, ácidos carboxílicos e ácidos carbônicos, os mais usuais são o bicarbonato de sódio e o formiato de sódio (BAUR, 2012). O recurtimento é a operação complementar do curtimento, onde são definidas as características físicas finais da peça de couro e também corrigido os defeitos presentes nesta, os agentes curtentes utilizados nesta etapa irão depender das características e correções pretendidas. O tingimento tem por finalidade conferir cor ao couro. O engraxe é a operação onde as fibras do couro são lubrificadas com material de engraxe, cujo objetivo é atribuir maciez ao couro e determinado grau de impermeabilização (AQUIM, 2009).

O pré-acabamento é um conjunto de operações físico-mecânicas que tem como finalidade conferir algumas propriedades físicas finais ao couro, esta etapa é composta pelas operações de: secagem, cujo objetivo é eliminar o excesso de água restantes das operações anteriores; condicionamento, que visa elevar o teor de umidade do couro para uma faixa entre 28 e 32%; amaciamento, que confere flexibilidade e maciez ao couro; estaqueamento, cuja finalidade é aumentar a área do couro, reduzindo sua elasticidade; recorte, que tem como objetivo remoção de dobras e partes indesejadas dos contornos do couro; lixamento, onde é realizada correção da flor, atenuando os defeitos remanescentes, e; desempoamento, na qual é removido do couro o pó oriundo da operação de lixamento (HOINACKI; MOREIRA e KIEFER, 1994).

No acabamento final, é atribuído ao couro seu aspecto definitivo, para tanto são realizados processos de acabamento visando aperfeiçoar determinadas características físico-mecânicas do couro, prensagem para assegurar que haja adesão do acabamento ao couro e, então, medição da área deste para posterior comercialização (HOINACKI; MOREIRA e KIEFER, 1994).

### **2.2.2 Características do Efluente do Processamento de Couro**

O processo convencional de beneficiamento do couro cru é caracterizado pelo grande volume de efluente gerado e pelo alto uso de produtos químicos, além da alta geração de resíduos. De acordo com o Centro de Pesquisas da Comissão Européia (JRC – EC, 2009), para o processamento de cada tonelada de couro salgado são utilizados cerca de 500 kg de produtos químicos e um volume de água entre 15 e 50 m<sup>3</sup> para que se obtenham, ao final do processo, entre 200 e 250 kg de peças de couro acabado. Pacheco (2005) estima que a atividade, no Brasil, demanda entre 25 e 30 m<sup>3</sup> de água por tonelada de couro salgado a ser processado, sendo que o volume de efluente gerado por esta atividade é aproximadamente o mesmo, pois, de acordo com o mesmo autor, o volume de efluente gerado no processamento do couro é geralmente similar ao volume de água consumido neste.

Rivela et al. (2004) analisaram os efluentes gerados por um curtume chileno e constataram que o processamento de 1 tonelada de pele gera 22,853 m<sup>3</sup> de efluente líquido, o qual apresenta elevados valores de DQO, entre 1.105 e 18.075 mg·L<sup>-1</sup>,

concentração de 15 a 4.950 mg·L<sup>-1</sup> de cromo oriundo principalmente das etapas de curtimento e recurtimento, 659 mg·L<sup>-1</sup> de sulfetos provenientes da operação de depilação, além da presença de 245 mg·L<sup>-1</sup> de amônio e 35.200 mg·L<sup>-1</sup> de sulfatos decorrentes da etapa de curtimento.

No ano de 2008, a comissão da União Internacional do Meio Ambiente (IUE) da União Internacional das Sociedades dos Químicos e Tecnólogos do Couro (IULTCS) apresentou faixas de valores típicos de parâmetros de efluentes brutos gerados nas etapas de ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento final, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros do efluente bruto em diferentes etapas do processamento em kilogramas por tonelada de couro salgado. (IUE-IULTCS, 2008).

Etapas do Processamento	Ribeira	Curtimento	Acabamento Molhado	Acabamento Final	Total
Parâmetros*					
Volume do Efluente	7 - 25	1 - 3	4 - 8	0 - 1	12 - 37
DQO	120 - 160	10 - 20	15 - 40	0 - 10	145 - 230
DBO <sub>5</sub>	40 - 60	3 - 7	5 - 15	0 - 4	48 - 86
Sólidos Suspensos	70 - 120	5 - 10	10 - 20	0 - 5	85 - 155
Cr <sup>3+</sup>	-	2 - 5	1 - 2	-	3 - 7
S <sup>2-</sup>	2 - 9	-	-	-	2 - 9
N-NTK	9 - 14	0 - 1	1 - 2	-	10 - 17
Cl <sup>-</sup>	120 - 150	20 - 60	5 - 10	-	145 - 220
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 - 20	30 - 50	10 - 40	-	45 - 110
Óleos e Graxas	5 - 8	1 - 2	3 - 8	-	9 - 18
Sólidos Dissolvidos	200 - 300	60 - 120	40 - 100	-	300 - 520

\*Todos os parâmetros estão em kg·t<sup>-1</sup>, exceto o volume do efluente que está em m<sup>3</sup>·t<sup>-1</sup>.

Baumgarten, Buer e Scholz (2004) com o intuito de verificar a eficiência do tratamento de efluentes de curtume através de membranas, analisaram diversos parâmetros do efluente gerado nas principais operações geradoras de águas residuais das etapas de ribeira e curtimento. Como resultado, constataram concentrações de 12.000 mg·L<sup>-1</sup> de DBO<sub>5</sub>, 1.500 a 5.000 mg·L<sup>-1</sup> de sólidos totais, 600 mg·L<sup>-1</sup> de N-NTK, 2.200 mg·L<sup>-1</sup> de óleos e graxas e 4.500 mg·L<sup>-1</sup> de cloretos no efluente gerado na operação de remolho. No efluente oriundo do caleiro e posterior lavagem, observaram, respectivamente, concentrações de 20.000 e 1.300 mg·L<sup>-1</sup> de DBO<sub>5</sub>, 7.500 e 570 mg·L<sup>-1</sup> de sólidos totais, 1.500 e 80 mg·L<sup>-1</sup> de N-NTK, 1.500 e

2.300 mg·L<sup>-1</sup> de óleos e graxas, 2.200 e 300 mg·L<sup>-1</sup> de cálcio e 5.000 e 250 mg·L<sup>-1</sup> de sulfetos. Na operação de descalcinação e purga, verificaram concentrações de 15.000 mg·L<sup>-1</sup> de DBO<sub>5</sub>, 2.000 mg·L<sup>-1</sup> de sólidos totais, 4.500 mg·L<sup>-1</sup> de N-NTK e 3.600 mg·L<sup>-1</sup> de óleos e graxas. Por fim, detectaram, no processo de piqué e curtimento, concentrações de 6.000 mg·L<sup>-1</sup> de DBO<sub>5</sub>, 30.000 mg·L<sup>-1</sup> de cloretos e 3.500 mg·L<sup>-1</sup> de cromo.

Baur (2012) analisou as concentrações de N-NTK, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, carbono orgânico total e proteínas solúveis, como também a concentração de nitrogênio orgânico nos efluentes oriundos de cada etapa do processamento de couro. Em todas as etapas do processamento foi observada presença dos compostos analisados, sendo que foi detectado uma concentração total de 3,84 g·L<sup>-1</sup> de N-NTK, 1,45 g·L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 2,39 g·L<sup>-1</sup> de nitrogênio orgânico, 11,54 g·L<sup>-1</sup> de carbono orgânico total e 30,84 g·L<sup>-1</sup> de proteínas solúveis no efluente gerado a partir da etapa da ribeira até a etapa de acabamento.

Para realização de sua pesquisa, na qual o objetivo foi comparar diferentes processos eletroquímicos de tratamento para efluentes de curtume, Isarain-Chávez et al. (2013) caracterizaram o efluente gerado em um curtume localizado no estado de Guanajuato, no México. O efluente proveniente deste curtume apresentou valores de DQO entre 9.922 e 10.180 mg·L<sup>-1</sup>, uma DBO<sub>5</sub> de 528 mg·L<sup>-1</sup>, pH entre 3,7 e 4,3, temperatura entre 22,5 e 25,1 °C e uma condutividade entre 6,3 e 9,1 mS·cm<sup>-1</sup>, além de uma concentração de carbono orgânico total entre 1.800 e 1.950 mg·L<sup>-1</sup>, 30 mg·L<sup>-1</sup> de sólidos sedimentáveis, entre 445 e 530 mL·L<sup>-1</sup> de sólidos suspensos totais, 849 mg·L<sup>-1</sup> de nitrogênio total, entre 11,4 e 75 mg·L<sup>-1</sup> de óleos e graxas, 7,86 mg·L<sup>-1</sup> de fósforo total, 1.239 mg·L<sup>-1</sup> de cloretos, entre 1,98 e 2,85 mg·L<sup>-1</sup> de ferro, 35,48 mg·L<sup>-1</sup> de surfactantes e concentrações menores que 28,9 e 0,11 mg·L<sup>-1</sup> de sulfeto e cromo hexavalente, respectivamente.

### **2.2.3 Tratamento de Efluentes de Curtumes**

Os métodos de tratamento de efluentes variam entre cada curtume, de acordo com o porte, processo de produção e necessidades de cada um destes. Entretanto, os métodos de tratamento em curtumes constituem-se, basicamente, de tratamento

preliminar, primário (físico-químico) e secundário (biológico), também é possível que haja, ao final do processo, um tratamento terciário (de polimento) (JRC-EC, 2009).

O tratamento preliminar tem como objetivo a remoção dos sólidos mais grosseiros através do peneiramento (como carnaças e pêlos) e de óleos e graxas por meio de uma caixa de gordura, também é nesta etapa do tratamento que é realizada homogeneização do efluente (AQUIM, 2009).

Geralmente, os efluentes provenientes dos processos de curtimento e acabamento são separados dos efluentes oriundos do processo de ribeira, na etapa de tratamento preliminar, para que o cromo contido nestes efluentes seja removido por meio de precipitação e posteriormente reutilizado ou encaminhado para um Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). Com isso, o efluente líquido do processo de precipitação é encaminhado para o tanque de homogeneização, onde ocorre a mistura destes efluentes. Entretanto, alguns curtumes não realizam esta separação, removendo o cromo somente no tratamento primário juntamente com as outras impurezas (PACHECO, 2005).

O tratamento primário (físico-químico) tem como finalidade a remoção de matéria orgânica e de metais residuais, neste caso, o cromo. Geralmente, é composto pelos processos como a neutralização, em que o pH do efluente é ajustado de forma a enquadrá-lo à legislação e a otimizar a ação do coagulante e posterior formação de flocos; coagulação, ocorre a desestabilização das cargas superficiais de partículas, tanto coloidais quanto em suspensão, contidas no efluente através da adição de determinados produtos químicos (eletrólitos), como o sulfato de alumínio, que neutralizam cargas elétricas superficiais, anulando as forças repulsivas entre as partículas; floculação, tendo como objetivo promover, por meio de agitação, o choque entre as partículas desestabilizadas com formação de flocos mais pesados, para que assim decantem mais rapidamente (DEZOTTI, 2008); decantação primária, na qual ocorre a separação do material sólido do efluente líquido através da ação da gravidade, fazendo com que o material sólido (lodo) fique depositado no fundo do decantador e o efluente líquido seja encaminhado para as etapas seguintes (METCALF e EDDY, 2003).

O tratamento secundário (biológico) é aplicado para remover os sólidos dissolvidos, nutrientes e estabilizar a matéria orgânica através da utilização dos compostos presentes no meio como substrato para o crescimento e a manutenção de micro-organismos. Este processo permite o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos complexos, tóxicos ou não, em compostos simples, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (UZAL et al., 2003).

Os processos biológicos de tratamento procuram reproduzir, em dispositivos racionalmente projetados, os fenômenos biológicos observados na natureza, condicionando-os em área e tempo economicamente viáveis (METCALF e EDDY, 1991). Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, estes podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons, como o  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_2$  (FREIRE et al., 2000).

Geralmente, o tratamento secundário adotado por curtumes consiste em um sistema de lagoa aerada ou de lodo ativado seguido de um decantador secundário (PACHECO, 2005). Entretanto, sistemas de tratamento compostos por tanques aerados ou lodos ativados possuem custos elevados de consumo de energia elétrica para aeração, grande geração de lodos e, muitas vezes, não apresentam eficiências de remoção elevadas o suficiente para enquadrar o efluente à legislação (VON SPERLING, 2006).

Já o tratamento terciário é empregado para remoção de determinados poluentes que, mesmo passando por todas as etapas citadas anteriormente, ainda não tenham alcançado os padrões de emissão do efluente no corpo hídrico e também pode ser aplicado para aumentar a eficiência do tratamento utilizado (METCALF e EDDY, 2003). Entretanto, a adição de mais esta etapa para o tratamento de um efluente, só tende a aumentar os custos correspondentes à estação de tratamento.

Segundo Streit (2006), o tratamento convencional, utilizado pela maioria dos curtumes, embora sendo capaz de enquadrar o efluente nos padrões de lançamento

exigidos pela legislação, não é capaz de restabelecer as propriedades que a água utilizada no processamento do couro apresentava inicialmente, impossibilitando que esta seja reutilizada no próprio processo produtivo da indústria.

Com o intuito de reduzir custos e melhorar a eficiência do tratamento dos efluentes gerados em curtumes, vem sendo realizadas várias pesquisas de sistemas de tratamento que substituam os sistemas utilizados tradicionalmente, dentre os quais destaca-se o uso de diferentes mecanismos de tratamento biológico (CALHEIROS; RANGEL e CASTRO, 2008; PEREIRA, 2008; ROSE e DUNN, 2013).

Dentro deste cenário, a aplicação de microalgas e cianobactérias no tratamento de efluentes têm sido estudada, pelo fato de envolver baixos custos, quando este método de tratamento é comparado aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, tais como, lodo ativado e nitrificação-desnitrificação (QUEIROZ et al., 2007; BONINI e BASTOS, 2012; QUEIROZ et al., 2013; SILVA-MANETTI et al., 2013).

### **2.3 Tratamento de Efluentes com Cianobactérias**

As cianobactérias são micro-organismos procariontes capazes de realizar fotossíntese para a obtenção de energia, extremamente abundantes no planeta Terra (WHITTON, 2012). Possuindo registros fósseis antigos, de até 3,46 bilhões de anos, acredita-se que esses micro-organismos tiveram fundamental participação na transformação das características atmosféricas da Terra, devido ao oxigênio produzido por sua atividade fotossintética (SCHOPF, 1993). Além da fotossíntese, as cianobactérias possuem metabolismos auxiliares para a obtenção de energia, como a fixação de nitrogênio molecular através de células específicas, denominadas de heterocistos, e a utilização de compostos orgânicos como fonte de carbono, permitindo, deste modo, que as cianobactérias sobrevivam à ausência de luminosidade (ESTEVES, 1998; MADIGAN et al., 2004; LOURENÇO, 2006).

Segundo Lourenço (2006), a presença de cianobactérias é comum em todos os ambientes aquáticos, tanto em ambientes de água doce ou salgada, como também em ambiente terrestres úmidos. Entretanto, tendem a ocorrer mais em ambientes de água doce.

Diferentemente das microalgas eucariontes, as cianobactérias tem uma excelente capacidade de se adaptar às mudanças e flutuações das condições do ambiente, como temperatura, pH, salinidade e disponibilidade de nutrientes (WHITTON, 2012).

Os sistemas mais usuais de remoção de matéria orgânica e nitrogênio oriundos de efluentes industriais são geralmente compostos de uma etapa de nitrificação, através da digestão anaeróbica, e desnitrificação, envolvendo sistemas aerados (QUEIROZ et al., 2007). Entretanto, sistemas utilizando microalgas e cianobactérias são capazes de remover matéria orgânica e nitrogênio em uma única etapa, apresentando-se, assim, como uma alternativa mais barata e eficiente de tratamento de efluentes (ORTIZ et al., 1997; XING et al., 2000; QUEIROZ et al., 2007).

Além do uso para remoção de matéria orgânica e nutrientes, as microalgas e cianobactérias também podem ser utilizadas para remoção de metais contidos em determinados efluentes, pois possuem em sua superfície cargas negativas e, por isso, apresentam afinidade por íons de metais que normalmente possuem cargas positivas. Sendo assim, os íons de metais são adsorvidos às microalgas e cianobactérias e, conseqüentemente, são separados do efluente líquido (LOURENÇO, 2006).

Maroneze et al. (2013) avaliaram o uso da cianobactéria *Phormidium sp.* em biorreatores heterotróficos para o tratamento dos efluentes gerados em um abatedouro situado no estado Rio Grande do Sul. As condições onde foram realizados os experimentos foram de 100 mg·L<sup>-1</sup> de inóculo, pH de 7,5, temperatura de 20°C, aeração contínua de 1vvm e ausência de luminosidade. Os resultados obtidos apontam um grande potencial do sistema adotado no experimento para o tratamento destes efluentes, visto que as remoções de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo foram de 88,7%, 57,2% e 52,3%, respectivamente. Além de ser gerada, no sistema, biomassa que pode ser reutilizada posteriormente.

Dal Magro et al. (2013) analisou a capacidade da biomassa da cianobactéria *Spirulina platensis* bioissorver passivamente cromo VI presente em um efluente sintético, obtendo como resultado a remoção de 100,39 mg de cromo VI por grama

de biomassa, sendo que a variável que exerceu maior influência no processo de bioissorção foi o pH do efluente.

Rose e Dunn (2013) realizaram o cultivo da cianobactéria *Spirulina sp.* utilizando efluentes provenientes de um curtume sul-africano como constituinte do meio de cultivo, visando a produção de biomassa da cianobactéria e, ao mesmo tempo, incorporá-la ao sistema de tratamento do determinado curtume. O estudo demonstrou viabilidade para a aplicação do efluente de curtumes para formação de biomassa, desde que o efluente esteja diluído, pois, em concentrações maiores que 8%, a eficiência de produção de biomassa e remoção de nitrogênio começaram a ser prejudicadas. Os autores também ressaltaram a importância de manter um controle do teor de amônia e metais pesados de modo a evitar que a toxicidade do meio prejudique o crescimento da cianobactéria e, conseqüentemente, o tratamento do efluente.

#### **2.4 Cinética de crescimento de cianobactérias**

O aumento da biomassa de micro-organismos em um determinado meio está relacionado com a velocidade específica de crescimento e com a concentração de inóculo, geralmente função de três parâmetros: concentração inicial do substrato limitante, velocidade máxima de crescimento e de uma constante específica de cada substrato (CRUEGER e CRUEGER, 1993). As velocidades máximas de crescimento são de considerável importância industrial, sendo que o valor depende do micro-organismo e das condições do processo. De acordo com Jianlong et al. (2000), a performance dos tratamentos biológicos de efluentes está relacionada com as condições de desenvolvimento dos micro-organismos, já que a eficiência do processo é proporcional à concentração de biomassa no reator.

A velocidade da reação pode ser expressa em termos da taxa de variação da concentração de qualquer das substâncias envolvidas ou a concentração do micro-organismo utilizado com o tempo (METCALF e EDDY, 1991).

De acordo com Metcalf e Eddy (1991), o ciclo de operação de um processo descontínuo compreende os seguintes períodos:

a) período no qual o micro-organismo se encontra em sua fase de adaptação ao meio ou fase lag, na qual as células sintetizam as enzimas que lhes são necessárias para metabolizar os substratos presentes;

b) período no qual se verifica crescimento exponencial de micro-organismos, sendo o tempo de duração desta fase em função do tamanho do inóculo, idade das células e do seu estado bioquímico, denominada fase logarítmica ou exponencial;

c) período em que o número de células permanece constante e que corresponde ao esgotamento do meio de cultura devido ao desaparecimento de um ou de vários compostos necessários ao crescimento;

d) período no qual a taxa de morte excede a produção de novas células, havendo o decréscimo da concentração celular.

Nos processos comerciais é conveniente reduzir a fase de adaptação tanto quanto possível, evitando a perda de tempo assim como o consumo de nutrientes necessários para manter o cultivo viável neste período de tempo. Uma forma de reduzir o tempo de latência é utilizando uma quantidade de inóculo relativamente grande (3-10%) de um cultivo na fase exponencial que tenha sido preparado no mesmo meio que o utilizado no processo (TREVAN et al., 1990).

A partir das curvas de consumo dos diferentes substratos e concentração do micro-organismo em função do tempo é possível determinar, em cada instante, as velocidades de consumo do substrato ( $dS/dt$ ) e de crescimento do micro-organismo ( $dX/dt$ ). Considerando que, no intervalo de tempo  $t_1 - t_2$  correspondente à fase exponencial, a concentração do micro-organismo tenha sofrido uma variação, pode-se determinar a produção de biomassa a partir da Equação 1, considerando-se uma equação cinética de primeira ordem (METCALF e EDDY, 1991):

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot X \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:  $\mu_{m\acute{a}x}$  = velocidade específica de crescimento máxima ( $h^{-1}$ );

$X$  = concentração celular no intervalo de tempo  $dt$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

Integrando-se a Equação 1, obtém-se:

$$X = X_0 \cdot e^{\mu_{m\acute{a}x} \cdot \Delta t} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 2.}$$

Onde:  $X_f$  = concentra\c{c}\~{a}o celular ap\~{o}s o crescimento exponencial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$X_0$  = concentra\c{c}\~{a}o celular no in\~{i}cio da fase exponencial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$\Delta t$  = intervalo de tempo do crescimento exponencial (h).

Ou ent\~{a}o, aplicando o logaritmo e isolando:

$$\mu_{m\acute{a}x} = \frac{\ln x_f / x_0}{\Delta t} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 3.}$$

As cianobact\~{e}rias se multiplicam por fiss\~{a}o bin\~{a}ria, na qual a c\~{e}lula original forma dois novos organismos, duplicando a popula\c{c}\~{a}o. O tempo requerido para cada fiss\~{a}o \~{e} denominado tempo de gera\c{c}\~{a}o (tg), \~{e} espec\~{i}fico para cada micro-organismo e pode variar de v\~{a}rios dias para menos de 20 minutos. Na fase exponencial de crescimento, o tempo de gera\c{c}\~{a}o \~{e} determinado pela Equa\c{c}\~{a}o 4 (METCALF e EDDY, 1991; VON SPERLING, 1997).

$$tg = \frac{\ln 2}{\mu_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 4.}$$

Onde: tg = tempo de gera\c{c}\~{a}o (h).

## 2.5 *Aphanothece microscopica* N\~{a}geli

*Aphanothece microscopica* N\~{a}geli \~{e} uma cianobact\~{e}ria de colora\c{c}\~{a}o verde-acinzentada ou azulada, de forma celular oval, elipsoidal ou cil\~{i}ndrica e conte\~{u}do celular granuloso. Medindo de 9 a 9,5  $\mu\text{m}$  de comprimento e 4,2  $\mu\text{m}$  de largura, \~{e} capaz de formar col\~{o}nias de escala micro ou macrosc\~{o}picas, amorfas, mucilaginosas, firmes e r\~{i}gidas. A divis\~{a}o celular destas cianobact\~{e}rias ocorre por fiss\~{a}o bin\~{a}ria, por sucessivas gera\c{c}\~{a}o\~{e}s (HALPERIN, 1974; FRANCESCHINI et al., 2010).

*Aphanothece microscopica* N\~{a}geli \~{e} de comum ocorr\~{e}ncia no estu\~{a}rio da Lagoa dos Patos, no estado do Rio Grande do Sul, e vem demonstrando grande potencial de aplicabilidade no tratamento e reuso de efluentes do setor agroindustrial, principalmente, devido a sua capacidade de remover de nutrientes e mat\~{e}ria org\~{a}nica proveniente destes (BASTOS; PADILHA e BENERI, 1999;

QUEIROZ et al., 2001; QUEIROZ et al., 2002; BASTOS et al., 2004; SILVA et al., 2005; SILVA-MANETTI, 2008; SILVA-MANETTI, 2012; BONINI e BASTOS, 2013).

Bastos et al. (2004) verificaram o cultivo da *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente gerado no processo de parboilização de arroz na ausência de luminosidade. Com base nos resultados de crescimento da concentração celular e remoção de nitrogênio e matéria orgânica, a aplicação da *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento do efluente da parboilização do arroz demonstrou-se viável, mesmo na ausência de luminosidade.

Estudos realizados por Silva et al. (2005) mostraram que a *Aphanothece microscopica* Nägeli foi capaz de remover 42,1% de DQO e 58,5% de N-NTK do efluente oriundo do processamento de milho em uma indústria de conservas da região sul do Brasil e, 53,7% de DQO e 73,2% de N-NTK do efluente oriundo do processamento de pêssego nesta mesma indústria. O experimento também foi realizado na ausência de luz em um ambiente com aeração contínua e controle de temperatura.

Silva-Manetti (2008) avaliou a possibilidade do uso da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli como tratamento secundário de efluentes oriundos de uma fábrica de pescados, associado à utilização de coagulantes, visando posterior reutilização do efluente tratado. O sistema constituído de tal associação apresentou remoção de 84% de  $\text{N-NH}_4^+$ , 66% de sólidos totais, 83% de SS, 99% de DQO, 87% de turbidez e 99% de fósforo do efluente, demonstrando-se satisfatório para o tratamento deste tipo de efluente. O efluente oriundo do tratamento apresentou um potencial de reuso em sistemas de refrigeração.

Segundo análises executadas por Silva-Manetti (2012), *Aphanothece microscopica* Nägeli demonstrou-se aplicável ao tratamento de efluentes da indústria de laticínios, removendo do efluente cerca de 81% de  $\text{N-NH}_4^+$ , 86% de N-NTK, 75% de fósforo, 69% de ferro e 78% de DQO. Quando o tratamento deste efluente por *Aphanothece microscopica* Nägeli foi associado ao uso de coagulantes e posterior microfiltração, todas as eficiências de remoção avaliadas foram aumentadas, chegando em eficiências de remoção em torno de 95% para quase todos os parâmetros analisados. A autora comparou as características do efluente pós-

tratamento com os parâmetros recomendados para reutilização de efluentes para sistemas de refrigeração e de potabilidade de água, e, concluiu que a associação das técnicas de tratamento se demonstra eficaz quanto ao reuso do efluente de laticínios para refrigeração e se adéqua as características de potabilidade de água.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Preparação do Inóculo

As culturas da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli foram propagadas e mantidas em meio padrão BG11 de acordo com a metodologia de Ripka et al. (1979) (Tabela 2), em câmara de cultivo, com controle de luminosidade de 2 klux, temperatura de 25°C e fotoperíodo de 12h, aeração constante, conforme indicado por Bastos, Padilha e Beneri (1999).

Tabela 2 - Composição do meio de cultura BG11 (RIPKA et al., 1979).

Componentes	Concentração (g·L <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . 3H <sub>2</sub> O	0,04
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,075
Na <sub>2</sub> EDTA	0,001
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,86
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	1,81
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,222
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,39
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O	0,079
CaCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,04
Ácido cítrico	0,006
Citrato férrico e amônio	0,006
NaNO <sub>3</sub>	15
pH	7,4 – 7,6

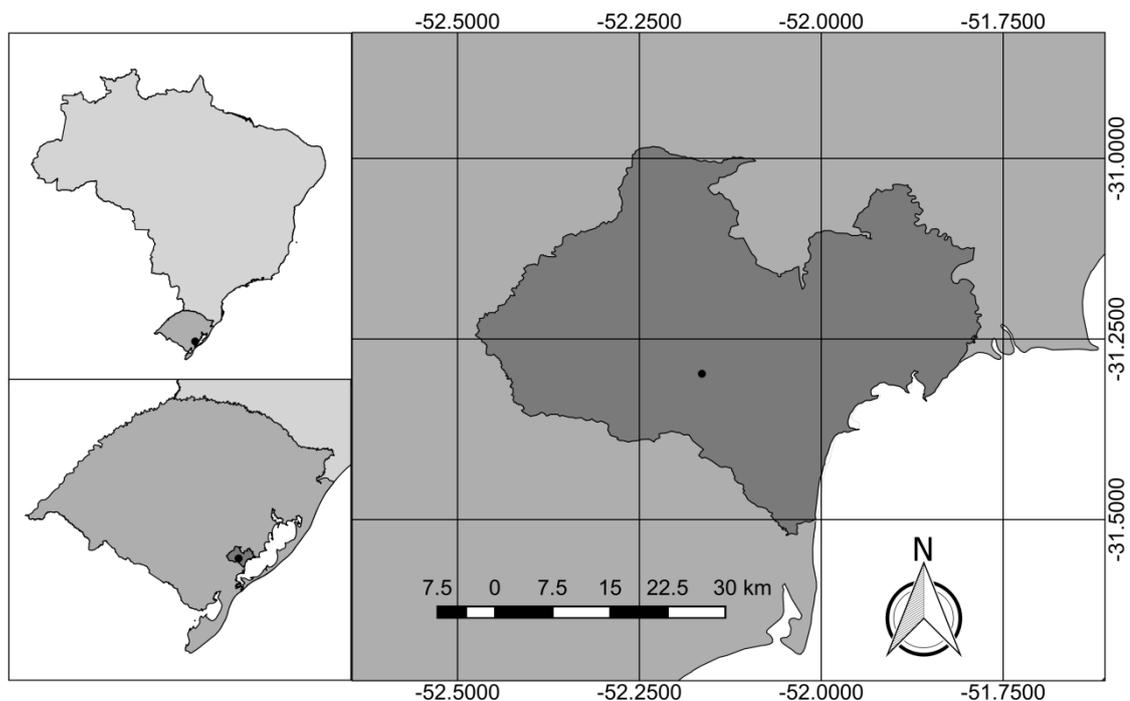
A Figura 1 apresenta as culturas de *Aphanothece microscopica* Nägeli, cultivadas no laboratório.



Figura 1 - Cultivos de *Aphanothece microscopica* Nägeli realizados em laboratório.

### 3.2 Obtenção do Efluente

O estudo foi realizado utilizando-se o efluente oriundo da empresa Curtume Bracher Ltda. A empresa está situada em São João da Reserva, no 6º distrito do município de São Lourenço do Sul, no estado do Rio Grande do Sul.



- Curtume Bracher Ltda. ■ São Lourenço do Sul ■ Rio Grande do Sul ■ Brasil

Figura 2 - Localização da empresa Curtume Bracher Ltda., onde foi coletado o efluente.

As coletas das amostras foram realizadas entre o mês de fevereiro e junho sendo retiradas após o tanque de equalização da empresa e transportadas em garrafas de polietileno até o Laboratório de Drenagem e Águas residuárias da Universidade Federal de Pelotas, onde ficaram armazenadas em um refrigerador até a realização das análises.

As etapas que compõem a estação de tratamento são: gradeamento, peneiramento, caixa de gordura, tanque de equalização, decantador primário, lagoa aerada e decantador secundário. Na Figura 3 estão demonstradas as etapas do tratamento do efluente e o ponto de coleta.

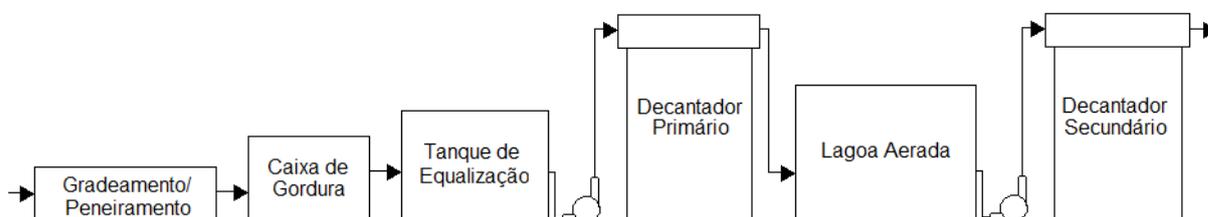


Figura 3 - Representação esquemática da planta de tratamento de efluentes da indústria e indicação do ponto de coleta.

### 3.3 Caracterização do Efluente

O efluente da indústria de processamento de couro foi caracterizado quanto aos parâmetros: cálcio, cloretos, cor, cromo,  $DBO_5$ , dureza, DQO, ferro, fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, pH, sólidos suspensos e turbidez. Todas as análises foram executadas de acordo com a metodologia apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), conforme descritas a seguir.

#### 3.3.1 Cálcio

A determinação da concentração de cálcio no efluente foi realizada por titulação a um pH alcalino, na qual inseriu-se hidróxido de sódio 1N e indicador murexida na alíquota da amostra do efluente. Adicionou-se uma solução padrão de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,01M, com contínua agitação, até que coloração rosa da solução mudasse para púrpura. Para obtenção do valor da concentração de cálcio empregou-se a Equação 5.

$$Ca = V_{EDTA \text{ gasto}} \cdot 0,4008 \cdot 20 \quad \text{Equação 5.}$$

### 3.3.2 Cloretos

Com o intuito de analisar a concentração de cloretos no efluente, tomou-se um volume conhecido das amostras e ajustou-se o pH entre 7,0 e 10, quando necessário. Em seguida, adicionado cromato de potássio à alíquota da amostra e, então, adicionou-se nitrato de prata até o aparecimento de um leve tom vermelho amarelado na solução. Possuindo a quantidade de nitrato de prata utilizado para o aparecimento do determinado tom, calculou-se a concentração de cloretos através da Equação 6.

$$Cl = \frac{V_{AgNO_3 \text{ gasto}} \cdot N_{AgNO_3} \cdot 35,45 \cdot 1000}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 6.}$$

### 3.3.3 Cor

A leitura da cor foi feita pelo método espectrofotométrico em comprimento de onda de 450 nm, um espectrofotômetro 700s de marca FEMTO.

### 3.3.4 Cromo/Ferro

A concentração do cromo e ferro foram analisadas através da metodologia de espectrometria de absorção de chama.

### 3.3.5 DBO<sub>5</sub>

Para a estimativa da DBO<sub>5</sub> presente no efluente, a amostra foi colocada em um frasco específico para DBO, adicionando-se, em cada frasco, uma alíquota de semente, de inibidor de nitrificação, caso necessário, e uma alíquota de água de diluição. Todos os constituintes foram adicionados de forma a completar o volume do frasco, evitando a formação de bolhas e turbulências. Mediu-se a concentração de oxigênio dissolvido (OD) inicial da amostra já preparada e, então a amostra foi deixada na incubadora por 5 d. Após o período de incubação, mediu-se a concentração de OD da amostra, novamente. A partir da concentração inicial e final de OD da amostra, a DBO<sub>5</sub> pôde ser estimada através da Equação 7.

$$DBO_5 = \frac{(OD_f - OD_i) \cdot V_{\text{frasco}}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 7.}$$

### 3.3.6 Dureza

O teste de dureza desenvolveu-se a partir de uma alíquota da amostra do efluente na qual foram adicionadas uma solução tampão de amônia e o indicador corante negro de cromo T. Em seguida, foi realizada a titulação da amostra com uma solução padrão de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), verificando-se a mudança de cor da solução da cor vermelho vinho para o azul. Por fim, efetuou-se o cálculo da dureza do efluente, conforme a Equação 8.

$$CaCO_3 = \frac{V_{EDTA \text{ gasto}} \cdot 1000}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 8.}$$

### 3.3.7 DQO

Para a determinação da DQO, a amostra foi fervida por refluxo aberto, em meio à dicromato de potássio e ácido sulfúrico. O dicromato de potássio excedente foi titulado com sulfato ferroso amoniacal, após adição do indicador ferroína. Verificado o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação, a DQO foi obtida por meio da Equação 9.

$$DQO = \frac{(V_{\text{titulante no branco}} - V_{\text{titulante na amostra}}) \cdot 8000 \cdot N_{\text{titulante}}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 9.}$$

### 3.3.8 Fósforo Total

O fósforo total foi analisado em espectrofotômetro 700s de marca FEMTO. Pegou-se um volume conhecido de amostra, adicionou-se persulfato de potássio em balão de digestão com fenolftaleína e ácido sulfúrico. Após a digestão em manta de aquecimento, retirou-se a amostra do balão de digestão colocando-a em balão volumétrico, com fenolftaleína, hidróxido de sódio e vanadatomolibdato e completou-se o volume com água. Após 20 minutos de repouso, lêu-se a 400 nm.

### 3.3.9 Nitrogênio Amoniacal

Para análise de nitrogênio amoniacal, pegou-se um volume conhecido de amostra, adicionando-se a este fenolftaleína. Na sequência, foi realizada destilação

da amostra, onde os gases que condensavam juntavam-se a uma solução contendo ácido bórico e indicador misto, até que tal solução atingisse um determinado volume e, então, foi executada titulação desta solução com ácido clorídrico. Por fim, aplicou-se a Equação 10 para obtenção da concentração de nitrogênio amoniacal na amostra.

$$N-NH_3^+ = \frac{(V_{\text{titulante na amostra}} - V_{\text{titulante no branco}}) \cdot 14000 \cdot N_{HCl}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 10.}$$

### 3.3.10 Nitrogênio Total Kjeldahl

Para definição da concentração de nitrogênio total do efluente, a amostra passou por uma digestão completa, onde houve conversão dos compostos de nitrogênio em amônia. A partir deste processo, seguiram-se os mesmos passos do método de determinação de nitrogênio amoniacal.

### 3.3.11 pH

O pH foi medido pelo uso de um pHmetro digital da marca Quimis modelo Q-4010a.

### 3.3.12 Sólidos Suspensos

Os sólidos suspensos foram determinados a partir de um volume conhecido de amostra, o qual foi filtrado em membrana filtrante, seco em estufa e pesado. As secagens seguidas de pesagens foram realizadas até que o peso da membrana filtrante contendo remanescentes secos de amostra ficassem constante. Para se obter a concentração de sólidos suspensos a partir dos resultados obtidos, utilizou-se a Equação 11.

$$SS = \frac{(P_{\text{micropore+amostra}} - P_{\text{micropore}}) \cdot 1000000}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 11.}$$

### 3.3.13 Turbidez

A turbidez foi medida em turbidímetro marca Termo Orion, modelo Aquafast II.

### 3.4 Realização dos Experimentos

Além do cultivo em meio padrão BG11, o efluente do processamento de couro foi utilizado como meio de cultura para a cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. O volume de efluente utilizado foi de 3 L com pH ajustado a 7,6, previamente autoclavado. Foram utilizados inóculos de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  na fase exponencial do microorganismo desenvolvido em meio BG11. As condições de temperatura e luminosidade foram  $25^\circ\text{C}$  e ausência de luz, com aeração constante.

O biorreator de mistura completa utilizado para os experimentos constituiu-se de uma extensão cilíndrica de PVC com dimensões de 80 cm de altura e 10 cm de diâmetro, possuindo entradas de ar na sua porção inferior, para promover a aeração e agitação do meio, e um aquecedor equipado com termostato, para manter a temperatura em  $25^\circ\text{C}$ . A Figura 4 apresenta o biorreator de mistura completa utilizado nos experimentos.



Figura 4 - Biorreator de mistura completa.

### 3.5 Determinação da Cinética de Crescimento

Alíquotas de 8 em 8 h foram coletadas nos cultivos realizados em meio BG11 e no efluente de curtume, para construção das curvas de crescimento e avaliação da cinética de crescimento. Estas foram filtradas em filtro membrana filtrante de 0,45 µm e secas a 60°C até obtenção de peso constante. Após a secagem, a membrana contendo as células foi pesada e a biomassa determinada por diferença de peso seco.

A cinética de crescimento para *Aphanothece microscopica* Nägeli foi determinada segundo os parâmetros cinéticos indicado por Bailey e Ollis (1986) e Ahmad e Holland (1995), conforme a Equação 1.

Com a integração da velocidade de crescimento se obtém a equação do crescimento exponencial, conforme explícito na Equação 2.

O tempo de geração, que corresponde ao tempo necessário para que o micro-organismo se duplique na fase exponencial, foi calculado de acordo com a Equação 4.

### 3.6 Avaliação do potencial de aplicação de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento do efluente

O sistema de tratamento proposto foi em sistema descontínuo, o tempo de detenção hidráulico foi de 36 h, obtido através da cinética de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume (item 3.4). Após este tempo, o efluente foi retirado do reator e caracterizado quanto aos parâmetros descritos no item 3.2.

Na Figura 5, está representado o sistema proposto utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento do efluente de curtume.

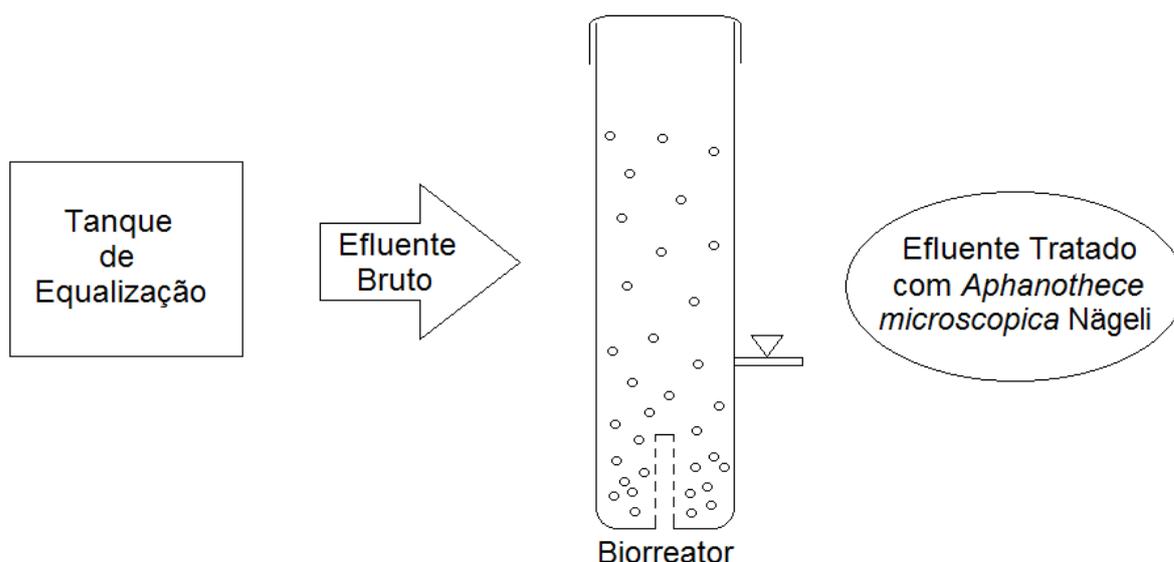


Figura 5 - Representação esquemática do tratamento realizado no efluente.

A eficiência de remoção após tratamento com *Aphanothece microscopica* Nægeli foi calculada mediante a Equação 12.

$$E = \left(1 - \frac{C_B}{C_A}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 12.}$$

Onde:

$C_A$  = Concentração do constituinte no efluente do tanque de equalização;

$C_B$  = Concentração do constituinte após o tratamento com *Aphanothece microscopica* Nægeli.

### 3.7 Análise Estatística

Os resultados foram tratados mediante o módulo de Análise de Variância (ANOVA) do programa *STATISTICA*, através do teste de diferenças de médias (Tukey), utilizando um nível de confiança de 95%.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Efluente do Curtume

Os coeficientes de variação e valores médios de caracterização do efluente de curtume que compreendem os parâmetros de cálcio, cloretos, cor, cromo, DBO<sub>5</sub>, dureza, DQO, ferro, fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, pH, razão C/N e sólidos suspensos estão expressos na Tabela 3. Para o processamento do couro, são realizadas diferentes operações, conforme descrito no Capítulo 2.2.1, das quais são gerados efluentes de naturezas distintas (Capítulo 2.2.2), portanto, a constituição do efluente irá variar principalmente de acordo com as operações realizadas nos dias de coleta, além de outras possíveis causas de variação como a própria técnica de operação de um determinado processo e/ou de análise do efluente, a quantidade de matéria-prima processada, entre outras causas (US-EPA, 1974, CLAAS e MAIA, 1994). Tal variabilidade na constituição do efluente pode ser observada através dos coeficientes de variação registrados, expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores médios de caracterização do efluente de curtume.

Parâmetros	Valores Médios	C.V.** (%)
pH	7,88	3,45
N-NTK	1.833 mg·L <sup>-1</sup>	49,27
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	840 mg·L <sup>-1</sup>	51,48
DQO	7.727 mg·L <sup>-1</sup>	28,94
DBO <sub>5</sub>	2.512 mg·L <sup>-1</sup>	35,85
Cr Total	19,88 mg·L <sup>-1</sup>	41,50
Fe Total	4,76 mg·L <sup>-1</sup>	56,54
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	9,93 mg·L <sup>-1</sup>	36,18
SS	544 mg·L <sup>-1</sup>	72,10
Dureza	905 mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	24,37
Cálcio	448 mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	34,70
Cloretos	3.048 mg·L <sup>-1</sup>	49,57
Cor	882 mg·L <sup>-1</sup> (Pt·Co <sup>-1</sup> )	37,89
Turbidez	730 NTU	35,98
Razão C/N*	5,27	40,38

\*Razão C/N: Relação carbono e nitrogênio. \*\*C.V.: Coeficiente de variação (5 repetições em triplicata).

Claas e Maia (1994) explicam que a composição do efluente bruto da indústria de curtume do tanque de equalização é extremamente complexa e varia quanto ao percentual que o banho de cada processo ocupa em relação ao volume total de efluentes gerados diariamente. Sendo assim, uma grande variedade de constituintes como sais, bases e ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, metais como Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, pigmentos e uma série de outros compostos, constituem este efluente.

Os elevados coeficientes de variação dos parâmetros analisados, expressos na Tabela 3, também estão em conformidade com a afirmação de Villela et al. (2001), que diz que a qualidade do efluente gerado é corresponde aos produtos químicos e quantidade de água utilizados no processo industrial, ou seja, se há

variação nas operações realizadas diariamente, haverá variações do efluente gerado diariamente na indústria.

Os valores médios de pH foram 7,88, conforme mostra a Tabela 3. Segundo Claas e Maia (1994), esses valores são comumente encontrados em indústrias coureiras. A tendência dos valores de pH apresentarem-se acima da neutralidade pode ser decorrente da utilização da cal hidratada na operação de caleiro. Este fato sugere a viabilidade da utilização desta água residuária como meio de cultivo de microalgas, visto que a faixa ótima de pH para o crescimento destes micro-organismos varia entre 7 e 10 (VALIENTE e LEGANES, 1989).

A concentração média de  $DBO_5$  no efluente,  $2.512 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela 1), encontra-se dentro da faixa de valores típicos de  $DBO_5$  em efluentes de curtumes que adotam boas práticas de produção, de  $2.324$  a  $4.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , definida pela IUE-IULTCS (2008). De acordo com Von Sperling (1996), a  $DBO_5$  é a medida da concentração de oxigênio requerida para oxidar, por meio de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea presente no efluente, portanto indica indiretamente a quantidade de matéria orgânica biodegradável existente no mesmo.

A DQO também é referente a concentração de matéria orgânica presente no efluente, porém tal concentração é medida através da quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica por meio de um agente químico, diferentemente da  $DBO_5$ . Por esta razão, a DQO de um efluente sempre será maior que a  $DBO_5$  do mesmo, como observado na Tabela 3, visto que na DQO serão oxidadas tanto a fração biodegradável como a fração inerte da matéria orgânica (VON SPERLING, 1996). Os valores médios de DQO do efluente ( $7.727 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Tabela 3, estão de acordo com as faixas valores de Reemtsma e Jekel (1997) e IUE-IULTCS (2008), estes autores registraram valores de DQO na faixa de  $3.000$  a  $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e de  $6.216,21$  a  $12.083,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente.

Com base nas médias de DQO e  $DBO_5$  (Tabela 3), tem-se que a relação  $DQO/DBO_5$  do efluente em questão é de aproximadamente 3,08, enquadrando-se como intermediária na classificação de Von Sperling (2006), que abrange relações  $DQO/DBO_5$  de 2,5 a 3,5, tal classificação indica, segundo o mesmo autor, que a fração biodegradável da matéria orgânica no efluente não é tão elevada, devendo-se realizar estudos sobre a viabilidade do tratamento biológico. Ainda de acordo com

este autor, somente para relações DQO/DBO<sub>5</sub> acima de 3,5 não são recomendados tratamentos biológicos, portanto existe a possibilidade de aplicação do tratamento biológico no efluente logo após a sua passagem pelo tanque de equalização, sem haver a necessidade da etapa de decantação primária.

As concentrações de nitrogênio total presente no efluente do curtume estudado, encontraram-se na ordem de 1.833 mg·L<sup>-1</sup> (Tabela 3), valor bastante elevado se comparado ao limite estabelecido pela Resolução nº 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (CONSEMA-RS), que varia de 10 a 20 mg·L<sup>-1</sup> de acordo com a vazão de saída do efluente, representando um potencial contribuinte para eutrofização das águas receptoras de tal efluente, assim como o fósforo, cujas concentrações, 9,93 mg·L<sup>-1</sup> (Tabela 3), também apresentaram-se maiores que as exigidas pela mesma resolução, que variam de 1 a 4 mg·L<sup>-1</sup>. Segundo Baur (2012), as etapas de pré-remolho, remolho e depilação e caleiro são responsáveis por grande parte do nitrogênio presente no efluente, devido à remoção de constituintes indesejáveis da pele, fontes de nitrogênio, que ocorre nestas etapas. Entretanto, o nitrogênio presente nas águas residuárias também pode ser oriundo de produtos químicos utilizados durante o processo de beneficiamento do couro, como os corantes, utilizados no processo de tingimento, que possuem nitrogênio em sua composição que, quando adicionado em excesso, se incorporam aos efluentes líquidos (BAUR, 2012). A incorporação do nitrogênio a uma biomassa, como a de cianobactérias, contribuiria para solução dos problemas referentes à poluição, reduzindo a concentração de nitrogênio do efluente, assim como viabilizaria a produção de proteínas unicelulares a partir deste (BASTOS, PADILHA e BENERI, 2000).

Variações em DQO e N-NTK resultam em flutuações nas razões C/N, parâmetro este, determinado por Lopes et al. (2003), como fundamental para otimização do processo de tratamento de efluentes quando de utiliza microalgas ou cianobactérias. Observa-se na Tabela 3 que a razão C/N registrada (5,27) é próxima a requerida para o desenvolvimento destes micro-organismos (C/N = 10 - 20), conforme citado por Pearson (1990). Este fato evidencia o potencial do efluente de curtume de suportar cultivos de cianobactérias.

Durante as verificações foram detectadas médias de  $\text{N-NH}_4^+$  em torno de  $840 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Subtraindo este valor da média registrada de N-NTK, é possível verificar que a fração de  $\text{N-NH}_4^+$  é menor que a fração de nitrogênio orgânico, conforme registrado por Baur (2012), fato que sugere que a maior parte do N-NTK presente no efluente é oriundo do couro e seus constituintes. Gomes et al. (2003) afirma que as maiores concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  são verificadas no tanque de equalização, como consequência da convergência dos banhos residuais neste ponto, como também da transformação do sulfeto de amônio, que é utilizado no processo de desencalagem, para amônia livre.

O cromo utilizado no processo de curtimento de peles é o cromo na sua forma trivalente, dentro dos limites aceitáveis pela legislação, não é nocivo ao meio ambiente quanto ao seu lançamento em corpos hídricos receptores dos efluentes da indústria. O principal problema está na possibilidade de transformação do cromo III para cromo VI, uma vez que o cromo na sua forma hexavalente é tóxico e suspeito carcinogênico (BAIRD e CANN, 2011). Segundo Baird e Cann (2011), o íon cromato (cromo VI) entra facilmente na célula biológica, possivelmente pela semelhança estrutural com o íon sulfato, podendo oxidar as bases de DNA e RNA no interior da célula. Outro problema se dá devido a alta solubilidade e mobilidade do cromo VI no ambiente, sendo o segundo contaminante inorgânico mais abundante de águas subterrâneas sob locais de resíduos perigosos (BAIRD e CANN, 2011). Os valores médios de Cromo total,  $19,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela 1), apresentaram-se bastante superiores ao valor exigido pela resolução n° 128/2006 do CONSEMA, de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Na Tabela 3, pode-se observar que o efluente apresentou uma concentração média de  $2.183 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cloretos, próxima a concentração detectada por Vieira et al. (2003), de  $1.813 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , que caracterizaram o efluente gerado de um curtume da Paraíba, também coletado no tanque de equalização da ETE do mesmo. De acordo com Aquim, Gutterres e Tessaro (2004), as maiores concentrações de cloretos são provenientes dos banhos residuais das etapas de pré-remolho e remolho devido à remoção e dissolução do sal pela água que ocorre nestas etapas.

A turbidez observada no efluente, 730 NTU (Tabela 3), pode ser reflexo da concentração de sólidos suspensos,  $544 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela 3) detectada no mesmo,

visto que esta representa o grau de interferência sobre a passagem de luz pela água (VON SPERLING, 2006). Os sólidos em suspensão presentes em efluentes de curtumes são constituídos principalmente de substâncias protéicas oriundas do couro, como carne, resquícios de couro e pelo, e de resíduos químicos insolúveis, assim como outros compostos orgânicos (óleos e graxas, gorduras animais e vegetais, entre outros) e inorgânicos (areia, silte e argila) (US-EPA, 1974).

A concentração média de ferro total,  $4,76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela 3), encontra-se de acordo com a resolução nº 128/2006 do CONSEMA, cuja concentração exigida para descarte é de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , não enquadrando-se, entretanto, nas classes 1 e 2 da Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para águas doces.

Os valores médios de cor foram de  $882 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , De acordo com a US-EPA (1974), as adições de cromo e/ou extratos vegetais contendo tanino, na etapa de curtimento e recurtimento, e de tintas e corantes, na etapa de tingimento, são as principais causas da presença de cor em efluentes de curtumes, sendo que destes, os extratos vegetais contendo tanino são os que mais conferem cor ao efluente (US-EPA, 1974).

Também foi observada uma concentração média de cálcio de  $448 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela 3). Aquim, Gutterres e Tessaro (2004), afirmaram que a principal fonte de cálcio no efluente de curtume é do processo de depilação e caleiro, em que se utiliza cal para ajuste de pH.

#### **4.2 Avaliação da Cinética do Crescimento da *Aphanothece microscopica* Nägeli**

O estudo da cinética do crescimento da *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivada no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume foi realizada a partir de 3 repetições tanto no meio padrão como no efluente.

Nas Tabelas 4 e 5 estão expressos os valores médios da concentração celular em função do tempo de cultivo do micro-organismo e coeficiente de variação para os experimentos realizados no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume.

Tabela 4 - Média e coeficiente de variação para a concentração celular dos 3 experimentos realizados em meio BG 11.

Tempo (h)	Média da Concentração Celular (mg·L <sup>-1</sup> )	*C.V. (%)
0	274	18,21
8	385	16,57
16	399	7,06
20	365	11,82
36	424	6,53
46	457	8,13
64	453	4,89
70	455	12,45
80	458	0,43
104	576	10,91
130	580	8,43
152	580	9,46
160	590	10,03
180	665	6,26
200	833	9,30
204	828	4,61
208	800	2,37
224	815	2,22
230	793	1,06
248	726	5,77
252	699	6,30
280	690	3,13

\*C.V.: Coeficiente de variação.

Tabela 5 - Média e coeficiente de variação para a concentração celular dos 3 experimentos realizados no efluente do curtume.

Tempo (h)	Média da Concentração Celular (mg·L <sup>-1</sup> )	*C.V. (%)
0	248	27,26
8	682	12,02
12	1090	4,76
16	1279	10,08
20	1306	3,83
32	1350	14,08
36	1784	12,33
40	1586	5,39
46	1460	4,03
52	1474	1,96

\*C.V.: Coeficiente de variação.

Analisando os coeficiente de variação expressos nas Tabelas 4 e 5, constata-se de uma forma geral baixa variabilidade entre as concentrações celulares em função do tempo para os experimentos em análise. Os maiores valores registrados (18,21%) e (27,26%) para os pontos iniciais dos experimentos em meio BG 11 e no efluente respectivamente, podem ser atribuídos as diferenças de inóculo. Queiroz (1998) demonstrou não existir diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) na produção de biomassa quando são utilizados inóculo de 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>.

As Figuras 4 e 5 avaliam as determinações das fases exponenciais do crescimento do micro-organismo cultivado em meio BG 11 e no efluente de curtume. A Figura 6 define a fase exponencial de crescimento a qual é descrita pela equação  $y = 5,747 + 0,0045x$ , com coeficiente de correlação de 0,9200, onde y é o logaritmo neperiano da concentração celular e x é definido como tempo de cultivo em meio BG 11. Este modelo define a fase logarítmica de crescimento como tendo uma duração de 120h, conforme registrado na Tabela 6.

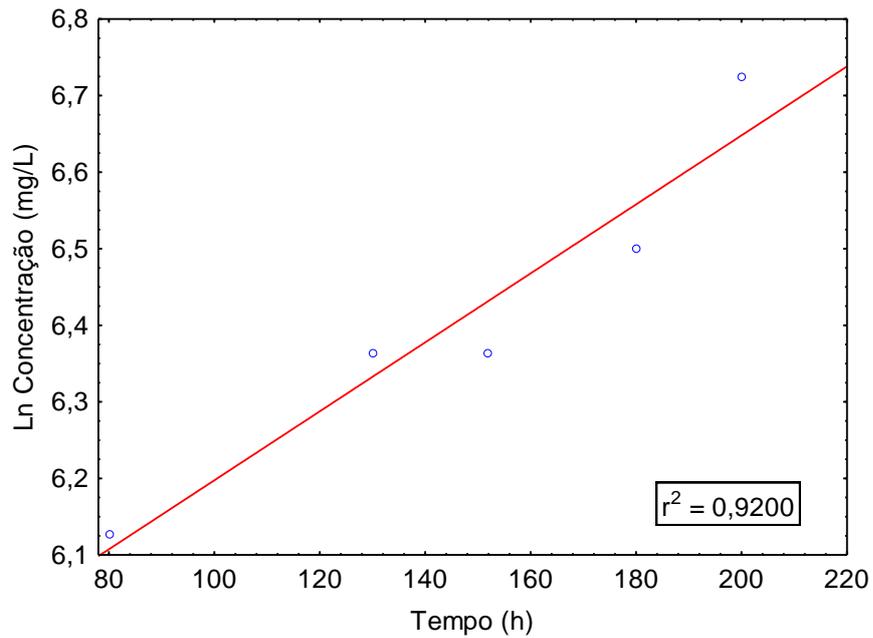


Figura 6 - Determinação da fase exponencial da curva de crescimento da *Aphanothece microscopica* Nægeli cultivada no meio padrão BG 11.

Para o cultivo no efluente de curtume, a definição da fase logarítmica é expressa na Figura 7, descrita pela equação  $y = 5,9778 + 0,0436x$ , com coeficiente de correlação de 0,7788, onde  $y$  é o logaritmo neperiano da concentração celular e  $x$  é definido como tempo de cultivo, sendo definida a fase logarítmica com duração de 36 h (Tabela 6).

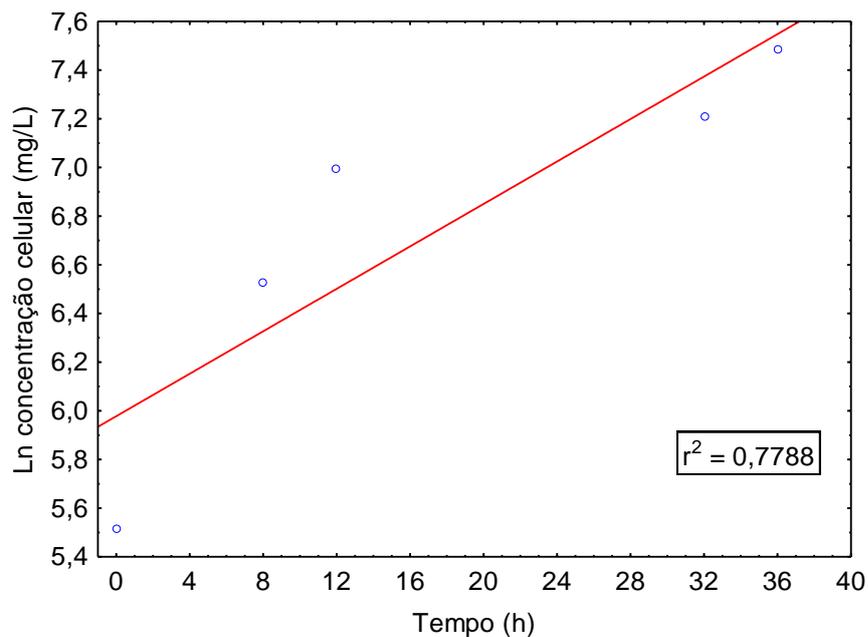


Figura 7- Determinação da fase exponencial da curva de crescimento da *Aphanothece microscopica* Nægeli cultivada no efluente de curtume.

A avaliação da cinética da *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivada no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume pode ser avaliada na Tabela 6, onde são expressos os parâmetros máxima velocidade específica de crescimento ( $\mu_{\text{máx}}$ ) e tempo de geração (tg), calculados com base no tempo de duração da fase exponencial e das concentrações celulares iniciais e finais.

Tabela 6 - Variáveis cinéticas para o micro-organismo cultivado no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume.

*Variáveis Cinéticas	Meio BG 11	Efluente
$\Delta t$ (h)	120	36
X (mg·L <sup>-1</sup> )	833	1.784
X <sub>o</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	258	248
$\mu_{\text{máx}}$ (h <sup>-1</sup> )	0,0045	0,0436
tg (h)	154,03	15,90

\* $\Delta t$ : Intervalo de tempo da fase exponencial de crescimento; X: Concentração celular final; X<sub>o</sub>: Concentração celular Inicial;  $\mu_{\text{máx}}$ : Máxima velocidade específica de crescimento; tg: Tempo de geração.

Analisando-se os dados verifica-se que a duplicação celular no meio BG 11 ocorreu em 154,03 h com uma máxima velocidade específica de crescimento ( $\mu_{\text{máx}}$ ) de 0,0045 h<sup>-1</sup>, enquanto que no cultivo no efluente de curtume com razão C/N 5,27 a máxima velocidade específica de crescimento do micro-organismo ( $\mu_{\text{máx}}$ ) foi de 0,0436 h<sup>-1</sup> e o tempo de geração de 15,90 h resultado este, semelhante ao registrado por Bastos (2002), que apresentou uma máxima velocidade específica de crescimento de 0,038 h<sup>-1</sup> e um tempo de geração de 18,20 h para o mesmo micro-organismo em estudo, inoculado em efluente agroindustrial com razão C/N de 46,2.

As Figuras 8 e 9 expressam o comportamento da curva de crescimento da *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivada no meio padrão BG 11 e no efluente de curtume. No eixo das abcissas é registrado o tempo de cultivo em horas e na ordenada o logarítmico neperiano da concentração celular.

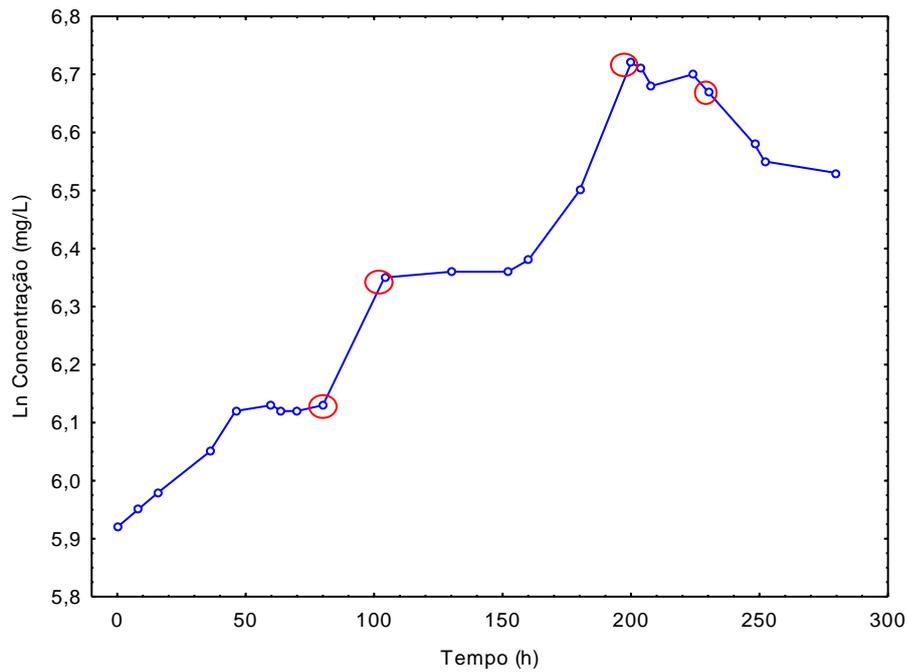


Figura 8 - Curva de crescimento para a *Aphanothece microscopica* Năgeli cultivada no meio padrăo BG 11 (valores mĂdios de 6 repetiçĂes).

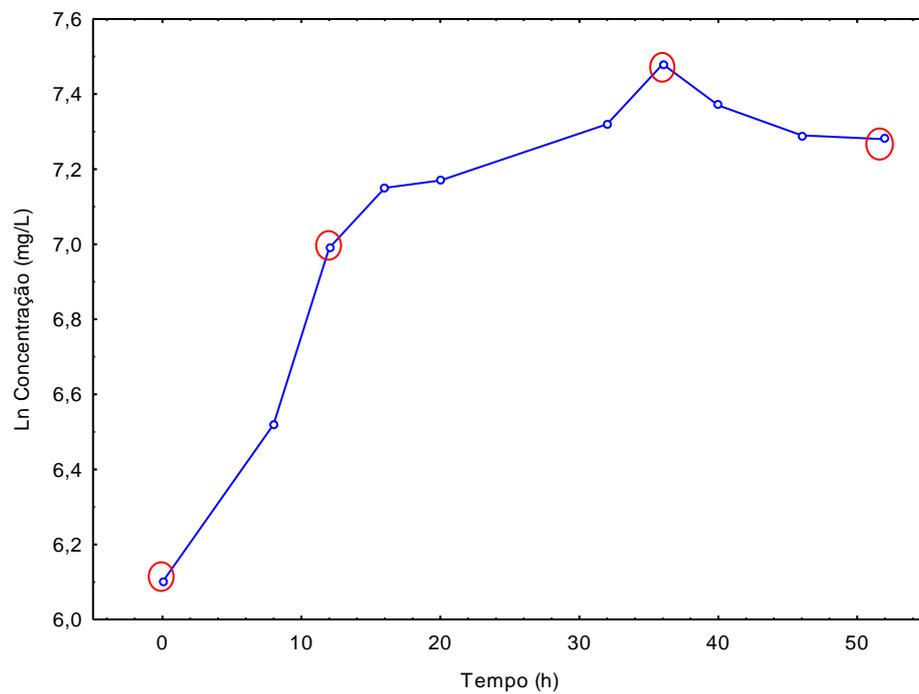


Figura 9 - Curva de crescimento para a *Aphanothece microscopica* Năgeli cultivada no efluente de curtume (valores mĂdios de 6 repetiçĂes).

Nos gráficos das Figuras 8 e 9, são destacados 4 pontos correspondentes ao início, meio e final da fase exponencial e fase estacionária de crescimento, determinadas a partir da fase logarítmica de crescimento. A fase logarítmica de crescimento no meio padrão BG 11 teve início após 80 h de cultivo, com duração de 120 h. No cultivo no efluente de curtume, esta fase teve duração de 36 h. O intervalo de duração da fase exponencial varia de um micro-organismo para outro, em função das condições do meio, idade do inóculo, bem como seu estado fisiológico (MEEKS e CASTENHOLZ, 1971).

Observa-se pelo comportamento da curva de crescimento do micro-organismo no meio BG 11 a existência de uma fase de adaptação. Segundo Faintuch, Satos e Aquaroni (1992), uma fase de adaptação do micro-organismo é registrada nos cultivos de cianobactérias, quando o nitrogênio é fornecido na forma oxidada de nitrato, o qual precisa ser reduzida a amônia para então ser incorporada a biomassa. Por outro lado quando se avalia o crescimento do micro-organismo no efluente de curtume não se observa uma fase de adaptação. Isso pode ser atribuído ao fato do nitrogênio amoniacal ser a forma preferencial de nitrogênio pelas cianobactérias (FAY, 1983; RUCKERT e GIANI, 2004; MURO-PASTOR e FLORÊNCIO, 2003). Estes resultados podem indicar que o nitrogênio amoniacal no efluente de curtume encontra-se em concentrações assimiláveis pelas cianobactérias.

#### **4.3 Avaliação da eficiência da aplicabilidade de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento de efluente de curtume**

De acordo com Mierzwa (2005), a escolha de uma ou mais combinações de técnicas de tratamento, dependerá do potencial de cada técnica, dos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse e da qualidade da água que necessita.

A Tabela 7 apresenta as características do efluente após o tratamento por *Aphanothece microscopica* Nägeli e biorremediação, expressa pela eficiência de remoção do tratamento para cada parâmetro analisado.

Tabela 7 - Concentração dos parâmetros avaliados no efluente e eficiência de remoção após tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli.

Parâmetros	Valores Médios Efluente Após Tratamento	E (%)
pH	8,56	-
N-NTK	882 mg·L <sup>-1</sup>	51,9
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	725 mg·L <sup>-1</sup>	13,7
DQO	2.139 mg·L <sup>-1</sup>	72,3
Cr Total	0,03 mg·L <sup>-1</sup>	99,8
Fe Total	0,14 mg·L <sup>-1</sup>	97,1
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	0,53 mg·L <sup>-1</sup>	94,7
SS	1.790 mg·L <sup>-1</sup>	-69,6
Dureza	740 mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	18,2
Cálcio	160 mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup>	64,3
Cloretos	2.032 mg·L <sup>-1</sup>	33,3
Cor	997 (Pt·Co <sup>-1</sup> )	-13,0
Turbidez	930 NTU	-21,5

E (%): eficiência de remoção.

Avaliando-se os dados registrados na Tabela 7 após tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli, pode-se observar importantes remoções dos componentes da água residuária salientando principalmente cromo total, ferro total, fósforo e DQO apresentando eficiências de remoção de 99,8%, 97,1%, 94,7% e 72,3%, respectivamente.

Através dos dados registrados, foi possível observar, nas condições experimentais, que *Aphanothece microscopica* Nägeli foi capaz de remover elevadas concentrações de metais do efluente em estudo, visto pelas eficiências de remoção de até 99,8% de cromo total e 96,9% de ferro total. Isto se deve ao fato destes micro-organismos apresentarem cargas negativas na sua parede celular, fazendo com que os íons de metais, que apresentam cargas positivas, se liguem em sua superfície, este fenômeno também é conhecido como bioissorção (LOURENÇO 2006; QUINTELAS et al., 2008). A bioissorção vem se apresentando como uma tecnologia promissora e em atual expansão, apresentando vantagens como baixo

custo e boa eficiência (MÓDENES et al., 2009). Ficou evidenciado a possível bioissorção de cromo e ferro pela *Aphanothece microscopica* Nägeli, o que demonstrou aplicabilidade deste micro-organismo no tratamento deste tipo de efluente, uma vez que, além de remover elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo (Tabela 7), sua aplicação também torna possível a remoção de metais do efluente, em uma única etapa de tratamento, visto que tanto a concentração de ferro como a de cromo (Tabela 7), ficaram de acordo com o exigido pela Resolução nº 128/2006 do CONSEMA, que é de 10 e 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.

O pH é certamente um dos fatores que mais afeta o crescimento de microalgas. O pH do efluente tratado, 8,56, manteve-se na faixa ótima para o crescimento de cianobactérias, que varia de 7 a 10 (VALIENTE e LEGANES, 1989) e também na faixa de pH exigida pela legislação, que varia de 6 a 9 (CONSEMA, 2006).

O alto índice de remoção de fósforo (95,2%) constatado é semelhante ao reportado por Rose e Dunn (2013) que obtiveram 95% de remoção de fosfatos pela cianobactéria *Spirulina* de um efluente de curtume diluído e comportado em um fotobiorreator. No entanto, estes mesmos autores, sugerem a importância de outros fatores na remoção de fósforo como a precipitação. Tam e Wong (1996) destacam a importância da precipitação deste componente em valores de pH maiores ou iguais a 8,5, correspondente ao pH que apresentou o efluente do atual estudo após o tratamento. Sylvestre et al. (1996) relatam que em torno de 57% da remoção de fósforo foi atribuída à precipitação durante o crescimento da cianobactéria *Phormidium bohneri* em efluente urbano. Com isso, pode-se verificar que parte da remoção de fósforo do efluente pode ser decorrente da precipitação, durante o período de tratamento. Tanto a concentração quanto a eficiência de remoção de fósforo, 0,53 mg·L<sup>-1</sup> e 94,7% (Tabela 7), respectivamente, estão de acordo com a Resolução nº 128/2006 do CONSEMA, independentemente da vazão de despejo.

A elevada eficiência de remoção de DQO, 72,3% (Tabela 7), indica que *Aphanothece microscopica* Nägeli foi capaz de remover consideráveis concentrações de matéria orgânica do efluente, o que demonstrou a habilidade da cianobactéria crescer em metabolismo heterotrófico assimilando compostos

orgânicos na ausência de luminosidade, conforme observado nos estudos de Bastos et al. (2004), Silva (2005), Silva-Manetti (2008), Silva-Manetti (2012) e Queiroz et al. (2013). A eficiência de remoção média de DQO do tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli foi 11,3% superior à eficiência de remoção do tratamento analisado por Pereira (2008), o qual foi composto de um decantador de coluna, floculador de manta de lodo, tanque de equalização, reator UASB e de um biofiltro. Com isso, evidencia-se a remoção de matéria orgânica em condições heterotróficas por *Aphanothece microscopica* Nägeli sendo uma rota em potencial para tratamento de efluentes industriais como o de curtume.

Em termos de eficiência de remoção, registrou-se valores de 51,9% para remoção de nitrogênio total, eficiência elevada quando comparados a outros sistemas de tratamento biológico. Pereira (2008) analisou a eficiência de remoção de nitrogênio do referido sistema de tratamento, chegando a remoções de 19,23%. Souza (2011) avaliou a eficiência de remoção de nitrogênio total de um sistema de tratamento de efluente de curtume composto de um reator biológico anóxico de desnitrificação seguido de um reator de lodo ativado e de um sedimentador, detectando uma eficiência na ordem de 35,1% de remoção. Bahia (2014) verificou a eficiência de remoção de nitrogênio total de um sistema de tratamento composto de microfiltração seguido por biofiltro aerado, não identificando remoções consideráveis, apenas 7% de remoção na filtração e 4% na biofiltração.

Estudos comprovam que as cianobactérias são capazes de utilizar diversas formas de nitrogênio, desde a forma mais oxidada, incluindo a forma molecular, ou nitrato, até a forma mais reduzida, como amônia (FLORES e HERRERO, 1994; GARCÍA-FERNÁNDES e DIEZ, 2004). Este último ficou demonstrado pela eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal registrada, na ordem de 13,7%. Estes resultados estão de acordo com os de Hornes e Queiroz (2004), que estudaram a remoção de nitrogênio amoniacal do efluente de pescado e verificaram remoções com a eficiência máxima de 14,3%, quando o micro-organismo foi inoculado neste efluente contendo  $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  a  $20^\circ\text{C}$ . O efluente de curtume apresenta concentrações de nitrogênio amoniacal na ordem de  $725 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  aproximadamente 20 vezes superior aos resultados estudados por Hornes et al. (2004). TAM e WONG (1996), estudaram o crescimento de *Chlorella vulgaris* em concentrações de amônia

de 0 a 1000 mg. L<sup>-1</sup>, e constataram que ocorreu o crescimento em concentrações acima de 750 mg. L<sup>-1</sup>. porém de forma menor do que aqueles encontrados nas demais concentrações de amônia. Isto indica que, embora em concentrações maiores tenha sido registrada a inibição do crescimento do microorganismo, não causou um efeito letal. A tolerância da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli nos teores de amônia avaliados sugere que este microrganismo poderá ser utilizado como tratamento de efluentes em sistemas aeróbios.

A elevada remoção de cálcio do efluente, 64,3% (Tabela 7), pode ter sido consequência da bioadsorção de íons positivos cálcio pela *Aphanothece microscopica* Nägeli, visto que o cálcio na sua forma iônica (Ca<sup>2+</sup>) é de comum ocorrência em efluentes do processamento de couro (FERRARI-JÚNIOR, 1997).

Os valores negativos apresentados para sólidos suspensos, turbidez e cor (Tabela 7) são atribuídos ao crescimento celular, pois a parede celular das células de cianobactérias apresenta uma carga negativa fazendo com que ocorra o fenômeno de repulsão entre as mesmas, mantendo-as desta forma dispersas no meio, aumentando assim a concentração de matéria coloidal neste, resultando no aumento de cor, turbidez e sólidos suspensos no efluente tratado (DE-BASHAN et al., 2002; MOLINA-GRIMA, 2002; SILVA et al., 2009; SILVA-MANETTI et al., 2011; CHEN e LIU, 2012).

As Figuras 10 a 22 apresentam as diferenças de médias segundo teste de Tukey ( $p \leq 0,05\%$ ), para os valores médios das concentrações dos parâmetros analisados no efluente bruto e efluente tratado após *Aphanothece microscopica* Nägeli.

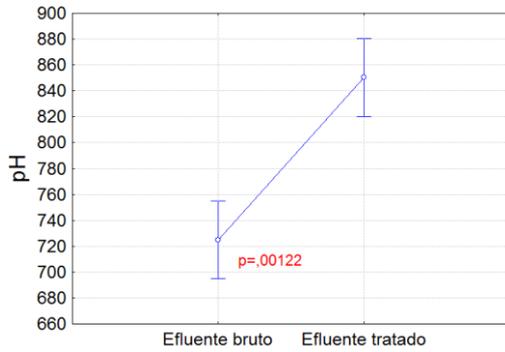


Figura 10 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações do pH do efluente bruto e tratado.

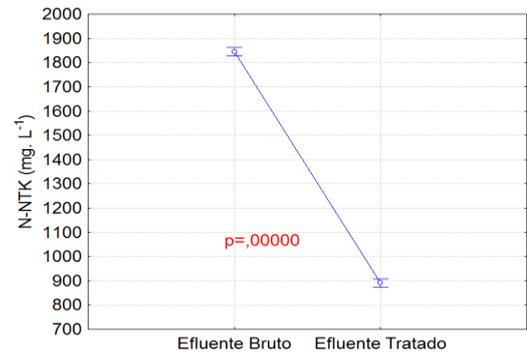


Figura 11 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de N-NTK do efluente bruto e tratado.

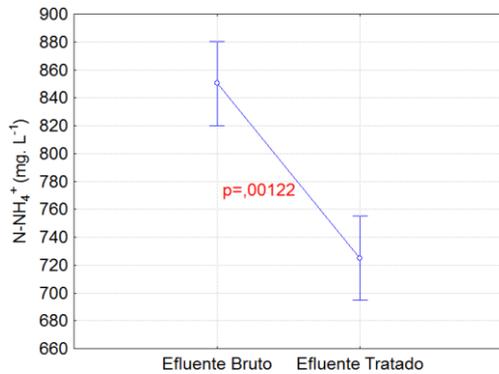


Figura 12 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> do efluente bruto e tratado.

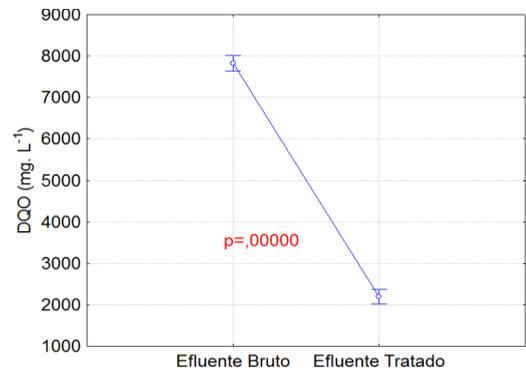


Figura 13 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de DQO do efluente bruto e tratado.

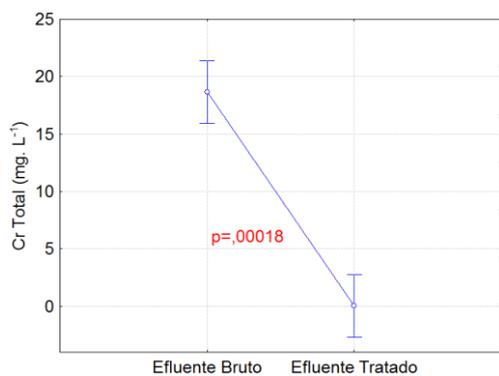


Figura 14 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Cr Total do efluente bruto e tratado.

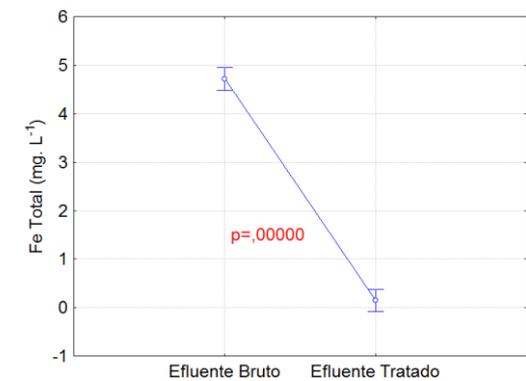


Figura 15 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Fe Total do efluente bruto e tratado.

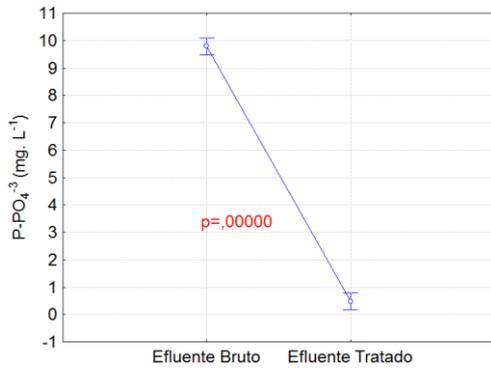


Figura 16 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> do efluente bruto e tratado.

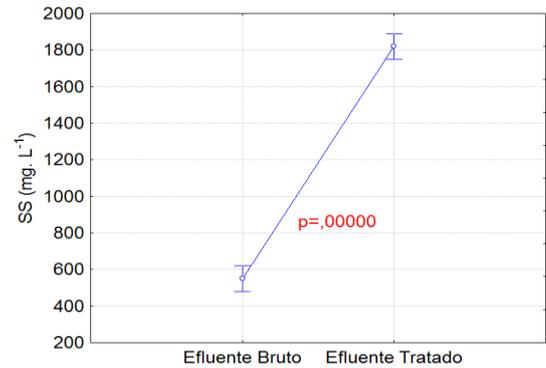


Figura 17 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de SS do efluente bruto e tratado.

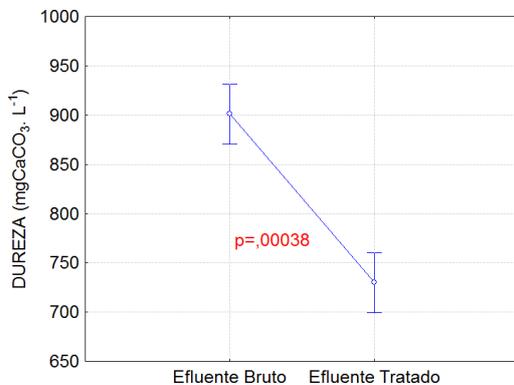


Figura 18 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Dureza do efluente bruto e tratado.

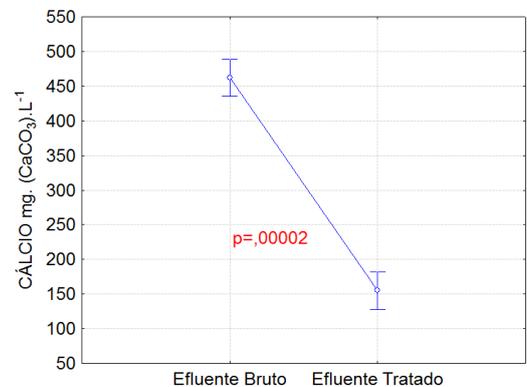


Figura 19 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Cálcio do efluente bruto e tratado.

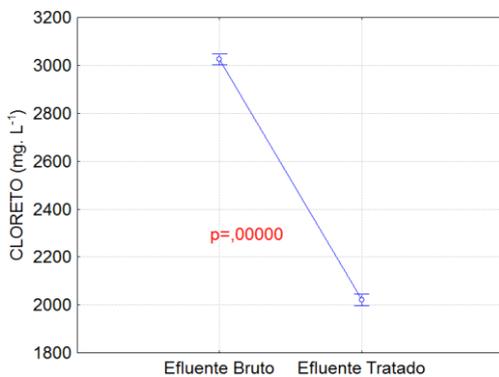


Figura 20 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Cloreto do efluente bruto e tratado.

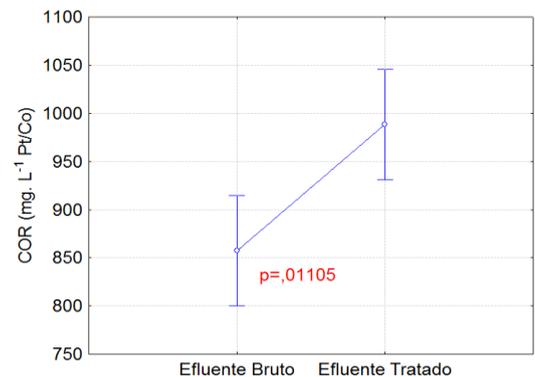


Figura 21 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Cor do efluente bruto e tratado.

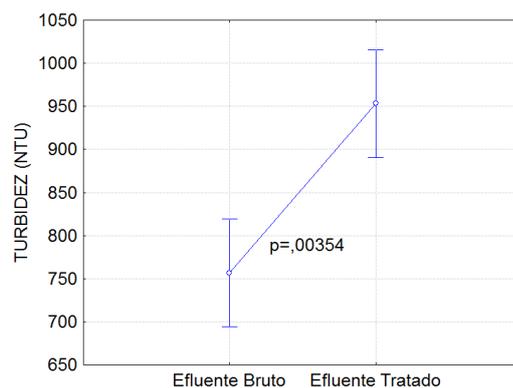


Figura 22 - Diferença de médias, através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$  %) das concentrações de Turbidez do efluente bruto e tratado.

Com análise das Figuras de 10 a 22, percebe-se a notória eficiência do tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume, uma vez que, para quase todos os parâmetros analisados, houve diferença significativa, ao nível de confiança de 95%, exceto, para sólidos suspensos, cor e turbidez.

Através da análise dos resultados (Tabela 7 e das Figuras 10 a 22), foi possível perceber que, apesar dos parâmetros de cromo total, ferro total, fósforo total e pH apresentarem-se de acordo com Resolução 128/2006 do CONSEMA, os parâmetros de DQO, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, sólidos suspensos e cor, não atingiram as exigências que constam na mesma, fazendo-se necessária a adição de mais uma etapa ao tratamento realizado, o que já era previsto pelo fato de ter de se realizar a separação da biomassa do efluente gerado no tratamento. Neste contexto, Silva-Manetti et al., (2011) avaliaram a remoção destes parâmetros com uso de cloreto férrico, após tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de laticínios, e obtiveram eficiências de remoções de até 86%. Molina-Grima et al. (2002) afirma que a coagulação/floculação é um eficiente processo de pré tratamento de efluentes, bem como de separação da biomassa gerada de efluentes tratados por microalgas. Sendo assim, a separação da biomassa do efluente pode ser realizada através de processos de coagulação/floculação, seguidos de um decantador.

## 5. CONCLUSÕES

Os parâmetros de caracterização do efluente considerados apresentaram concentrações ao normalmente encontrado na literatura para este tipo de efluente com elevados coeficientes de variação, típicos de efluentes deste ramo industrial.

A fase exponencial de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli desenvolvida no meio padrão BG 11 foi de 120 h, enquanto que, no efluente de curtume foi de 36 h, com velocidades específicas de crescimento  $0,0045 \text{ h}^{-1}$  e  $0,0436 \text{ h}^{-1}$  e tempo de geração 154,03h e 15,90h, respectivamente. Fato que evidencia o potencial de uso do efluente gerado no processamento como meio de cultivo e geração de biomassa de *Aphanothece microscopica* Nägeli.

*Aphanothece microscopica* Nägeli demonstrou importante potencial para sua aplicação no tratamento de efluentes oriundos do processo de beneficiamento do couro, visto que foi capaz de remover elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, 72,3%, 51,9% e 94,7%, respectivamente, viabilizando a aplicação de um biorreator heterotrófico. .

No que se refere a capacidade de biorremocção de metais de efluentes de curtume, importantes resultados foram registrados, o tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli apresentou eficiências de remoção na ordem de 99,8% de cromo total e 97,1% de ferro total.

Por fim, ficou evidenciado, nas condições experimentais, o potencial de aplicação de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento de efluentes de curtume.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M. N.; HOLLAND, C. R. Growth kinetics of single-cell protein in batch fermenters. **Journal of food engineering**, Great Britain, v. 26, n. 4, p. 443-452, 1995.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.
- AQUIM, P. M. **Gestão em curtumes: uso integrado e eficiente da água**. Porto Alegre, 2009.
- AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Análise dos efluentes gerados nos processos de ribeira e curtimento da indústria do couro. In: **XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Curitiba, 2004.
- BAHIA, A. S. **Tratamento de efluente de curtume por biofiltro aerado Submerso pré-tratado com microfiltro de membrana**. Ilha Solteira, 2014
- BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. Applied enzyme catalysis. **Biochemical engineering fundamentals**, New York, v. 2, p. 157-227, 1986.
- BAIRD, C., CANN, M. **Química Ambiental**. 4º Edição. Porto Alegre, Bookman, 2011.
- BASTOS, R. G. **Remoção de matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscopica* Nägeli**. Rio Grande, 2002.
- BASTOS, R. G.; QUEIROZ, M. I.; ALMEIDA, T. L.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. V.; PADILHA, M. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscopica* Nägeli na ausência de luminosidade. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 2, p. 112-116, 2004.
- BASTOS, R.G.; BENERI, R.L.; PADILHA, M.E.S. **Avaliação do Cultivo da *Aphanothece microscopica* Nägeli no Efluente da Parboilização do Arroz sob Diferentes Condições de Luminosidade**. Rio Grande, 1999.

BAUMGARTEN, S.; BUER, T. O.; SCHOLZ, W. G. Erfahrungen mit Membranverfahren in unterschiedlichen Prozess-stufen der Lederherstellung. In: **Proceedings of the Collagen Symposium**, Freiberg, A VI. p. 1-21, 2004.

BAUR, L. **Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume**. Porto Alegre, 2012.

BONINI, M. A.; BASTOS, R. G. Produção de biomassa de *Aphanothece microscopica* e *Chlorella vulgaris* por cultivo heterotrófico a partir de Glicose. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 33, n. 2, p. 151-160, 2012.

BRASIL-IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE Indicadores: estatística da produção pecuária**. Brasil, 2014.

CALHEIROS, C. S. C; RANGEL, A. O. S. S; CASTRO, P. M. L. Evaluation of different substrates to support the growth of *Typhalatifolia* in constructed wetlands treating tannery wastewater over long-term operation. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6866-6877, 2008.

CHEN, W.; LIU, J. The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater. **Desalination**, v. 285, p. 226 – 231, 2012.

CHRISTENSON, L; SIMS, R. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 6, p. 686-702, 2011.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília. 27p. 2005.

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 128, de 24 de novembro de 2006**. Porto Alegre. 9p. 2006.

CRUEGER, W.; CRUEGER, A. **Biotechnologia: Manual de microbiologia industrial**. Editorial Acribia, Zaragoza, 1993.

DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PCCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

DE-BASHAN, L. E.; MORENO, M.; HERNANDE, J. P.; BASHAN, Y. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. **Water Research**, v. 36, p. 2941-2948, 2002.

DEZOTTI, M. **Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ: Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2008.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2 ed. Interciência, Rio de Janeiro, 1988.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QL/E>> Acesso em 03 de fev de 2015.

FAY, P. **The blue-greens (Cyanophyta-Cyanobacteria)**. Edward Arnold, London, 1983.

FERRARI JÚNIOR, M. J.; SILVA, P. C.; CHERNICHARO, C. A. L.; VON SPERLING, M. Tratamento de efluentes líquidos de curtumes: uma concepção alternativa e apresentação de custos. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 1997.

FIGUEIREDO, J. A. S.; PRODANOV, C.C.; DAROIT, D. Impacts of the globalized economy on the environment: the tanning industry in the Vale do Rio dos Sinos. **Brazilian Journal of Biology**, São Paulo, v. 70, n. 4, p. 1231-1243, 2010.

FIGUEIREDO, J. M. et al. **Setor dos Curtumes – Guia Técnico**. INETE, Lisboa, 2000.

FLORES, E.; HERRERO, A. Assimilatory nitrogen metabolism and its regulation. In: **The molecular biology of cyanobacteria**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 409 - 435, 1994.

FRANCESCHINI, I. M.; BURLIGA, A. L.; REVIERS, B.; PRADO, J. F.; RÉZIG, S. H. **Algas: uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica**. Artmed, Porto Alegre, 2010.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.

GARCÍA-FERNANDÉZ, J. M.; DIEZ, J. Adaptive mechanisms of nitrogen and carbon assimilatory pathways in the marine cyanobacteria *Prochlorococcus*. **Research in Microbiology**, v. 155, n. 10, p. 795-802, 2004.

HALPERIN, D. R.; DE CAIRE, G. Z.; ZACCARO, M. C. Contenido, Proteico de *Aphanothece stagnina* (Sprengel). **A. Braun (Cyanophyta, Chorococcaceae) Physissección B**, Buenos Aires, v. 33, p. 87, 1974.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. **Manual básico de processamento do couro**. SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

HORNES, M.; QUEIROZ, M. I. Evaluation of the growth of cyanobacterium *Aphanothece microscopica* Nägeli in effluent of fishing industry. In: **16 th International Congress of Chemical and Process Engineering**. Prague, 2004.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ROSA, C.; GODÍNEZ, L. A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 713, p. 62-69, 2014.

IUE-IULTCS. International Union of Environmental - International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. **IUE document on recent developments in cleaner production and environment protection in world leather sector**. 2008.

Disponível em: <<http://www.iultcs.org/environment.asp>> Acesso em 03 de fev de 2015.

JIANLONG, W.; LUJUN, C.; HANCHANG, S.; YI, Q. Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. **Chemosphere**, v. 41, p. 1245–1248, 2000.

JRC-EC. Joint Research Centre – European Commission. **Draft reference document on best available techniques in the tanning of hides and skins**. Sevilla, 2009. Disponível em: <[https://bscw.jrc.es/pub/bscw.cgi/733169?client\\_size=1366x667](https://bscw.jrc.es/pub/bscw.cgi/733169?client_size=1366x667)> Acesso em 03 de fev de 2015.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações**. RiMa, São Carlos, 2006.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12 ed. Artmed, Porto Alegre, 2004.

MARONEZE, M. M.; SANTOS, A. M.; ZEPKA, L. Q.; QUEIROZ, M. I.; LOPES, E. J. Avaliação de biorreatores heterotróficos microalgais para o tratamento de efluentes agroindustriais. In: **III Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, São Pedro, 2013.

MEEKS, J. C.; CASTENHOZ, R. W. Growth and photosynthesis in the extreme thermophile, *Synechococcus liviolus* (Cyanophyta). **Archives of Microbiology**, v. 78, p. 25 - 71, 1971.

METCALF, I. N. C.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. McGraw-Hill Education, 2003.

METCALF, I. N. C.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. McGraw-Hill Education, 1991.

MIERZWA, J. C; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. Oficina de Textos, São Paulo, 2005.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Potencial de bio-sorção do zinco pela macrófita egeria densa. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, p. 465-470, 2009.

MOLINA-GRIMA, E.; BELARBI, E.H.; ACIÉN-FERNANDEZ, F.G.; ROBLES, M.A.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process option and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491 - 515, 2002.

MURO-PASTOR, M. I.; FLORENCIO, F. J. Regulation of ammonium assimilation in cyanobacteria. **Plant Physiology and Biochemistry**. v. 41, p. 595-603, 2003.

ORHON, D., BABUNA, F. G., KARAHAN, O. **Industrial wastewater treatment by activated sludge**. IWA Publishing, London, 2009.

ORTIZ, C.P; STEYER, J.P; BORIES, A. Carbon and nitrogen removal from wastewater by *Candida utilis*: kinetic aspects and mathematical modeling. **Process Biochemistry**, v. 32, n. 3, p. 179–189, 1997.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes – Série P+L**. CETESB, São Paulo, 2005. 76 p. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

PATWARDHAN, A. D. **Industrial waste water treatment**. Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 2008.

PEREIRA, E. L. S. **Utilização de biofiltro aerado submerso no tratamento de efluentes de curtume submetido a processo de pré-tratamentos físico-químico e anaeróbio**. Ilha Solteira, 2008.

QUEIROZ, M. I. ; CAVALLET, O. ; ZEPKA, L. Q.; RODRIGUES, A. ; BASTOS, R. Evaluation of Single-cell Protein Production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in Batch Reactor. In: **11th World Congress of Food Science and Technology**. Seul, Coréia do Sul, 2001.

QUEIROZ, M. I.; HORNES, M. O.; SILVA-MANETTI, A. G.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Fish processing wastewater as a platform of the microalgalbiorefineries. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 2, p. 195-202, 2013.

QUEIROZ, M. I.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L. Q.; BASTOS, R. G.; GOLDBECK, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2163-2169, 2007.

QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L. I.; GARCIA, M.; JACOB, E. ; VOLPATO, G. Avaliação da remoção de nutrientes e produção de proteína unicelular por *Aphanothece microscopica* Nägeli em função da temperatura. In: **XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Porto Alegre, 2002.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr (VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC). **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2, p. 195-203, 2008.

RIPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, London, v. 111, p. 1-61, 1979.

RIVELA, B.; MÉNDEZ, R.; BORNHARDT, C.; VIDAL, G. Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. **Waste management & research**, v. 22, n. 3, p. 131-141, 2004.

ROSE, P; DUNN, K.A high rate ponding unit operation linking treatment of tannery effluent and *Arthrospira* (*Spirulina*) biomass production.1: Process development. **Biomass and Bioenergy**, v. 51, p. 183-188, 2013.

RÜCKERT, G.; GIANI, A. Effect of nitrate and ammonium on the growth and protein concentration of *Microcystis viridis* Lemmermann (*Cyanobacteria*). **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 325-331, 2004.

SCHOPF, J. W. Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life. **Science**, v. 260, n. 5108, p. 640-646, 1993.

SILVA, E. B.; ISOLDI, L. A.; QUEIROZ, M. I.; KOETZ, P. R.; PIEDRAS, S. R. N. Remoção de nutrientes em águas residuárias da indústria de conservas utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Vetor**, Rio Grande, v. 15, n. 1, p. 19-23, 2005.

SILVA-MANETTI, A. G. **Avaliação do potencial de reuso da água industrial oriunda de uma indústria processadora de pescado utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli.** Rio Grande, 2008.

SILVA-MANETTI, A. G. **Produção de Carboidratos a Partir do Efluente de Laticínios Tratado por Cianobactéria.** Rio Grande, 2012.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial Design. **Desalination and Water Treatment**, v. 1, p. 208 - 214, 2009.

SILVA-MANETTI, A. G.; LOPES, E. J.; VIEIRA, J. G.; STREIT, N. M. ; QUEIROZ, M. I. produção de carboidratos extracelulares por cianobactéria cultivada no efluente de laticínios. In: **SINAFERM**, Foz do Iguaçu, 2013.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M.L. ; QUEIROZ, M. I. Fish processing wastewater treatment by combined biological and chemical processes aiming at water reuse. **Desalination and Water Treatment**, v. 29, p. 196-202, 2011.

SOUZA, D. T. **Tratamento biológico para remoção de nitrogênio de efluentes de curtumes.** Porto Alegre, 2011.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise.** Porto Alegre, 2011.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Effect of ammonia concentrations on growth of *Chlorella vulgaris* and nitrogen removal from media. **Bioresource Technology**. v. 57, p. 45-50, 1996.

TREVAN, M. D.; BOFFEY, S.; GOULDING, K. H.; et al. **Biotecnología: Principios biológicos.** Ed. Acribia, Zaragoza, 1990.

US-EPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Development document for effluent limitations guidelines and new source performance Standards for the leather tanning and finishing.** Washington, 1974.

UZAL, N.; GÖKÇAY, C. F.; DEMIRER, G. N. Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of malt whisky wastewater. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 3, p. 279-286, 2003.

VALIENTE, E. F.; LEGANES, F. Regulatory effect of pH and incident irradiance on the levels of nitrogenase activity in the cyanobacterium Nostoc UAM 205. **Journal of plant physiology**, v. 135, n. 5, p. 623-627, 1989.

VILLELA, L. C. H.; OLMO, L. N.; DE PAULA, L. R.; ROSA JR, M.; FLECK, J. I.; DE FREITAS, A. H. Tratamento de efluentes de curtume-estudo de caso-caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes e avaliação de desempenho do sistema de tratamento. In: **Saneamento ambiental: desafio para o século 21**. ABES, 2001. p. 1-9.

VON SPERLING, M. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados**. Editora UFMG, Minas Gerais, 1997.

VON SPERLING, M. **Activated sludge and aerobic biofilm reactors**. IWA publishing, London, 2006.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, Minas Gerais, 1996.

WHITTON, B. A. **Ecology of Cyanobacteria II**. Springer, New York, 2012.

XING, X. H.; JUN, B. H.; YANAGIDA, M.; TANJI, Y.; UNNO, H. Effect of C/N values on microbial simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous substances in wastewater by single continuous-flow fluidized-bed bioreactor containing porous carrier particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 5, n. 1, p. 29–37, 2000.