

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE DE CURTUME DE ACABAMENTO AUXILIADO COM MEMBRANAS

ANAEROBIC TREATMENT OF FINISHING-TANNERY WASTEWATER IN ASSOCIATION WITH MEMBRANES

LADEMIR LUIZ BEAL

Engenheiro Químico pela Fundação Universidade de Rio Grande, Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisa Hidráulicas – UFRGS. Doutorando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas -UFRGS, Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

LUIZ OLINTO MONTEGGIA

Engenheiro Civil e Mecânico pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas - UFRGS, PhD pela University of Newcastle/UK, Professor Adjunto do Instituto de Pesquisas Hidráulicas - UFRGS.

RESUMO

O presente artigo versa sobre tratamento anaeróbio auxiliado com membranas de micro e ultrafiltração tratando efluente de curtume de acabamento. Na planta piloto foi utilizado um reator de mistura completa e as pressões de operação nas membranas de micro e ultrafiltração forma de 8 kgf/cm², 6 kgf/cm² e 4 kgf/cm² nas três etapas de estudo. As eficiências médias relativas a remoção de DQO variaram de 68% a 82%. A remoção de cromo média foi acima de 95% nas três etapas de estudo. Este artigo também comenta o comportamento de taninos e sólidos totais e voláteis. Verificou-se que para efluentes de curtume de acabamento este processo apresentou uma eficiência acima do esperado para diversos parâmetros, possibilitando a utilização do efluente tratado em alguns banhos no processo de curtimento e outras finalidades como limpeza de pisos e pátios.

PALAVRAS-CHAVE: Processo anaeróbio, efluente de curtume, microfiltração, ultrafiltração, cromo.

ABSTRACT

This paper present anaerobic treatment of finishing tannery wastewater, associated with micro and ultrafiltration. At the pilot plant was used a CSTR. The operation pressures on the micro and ultrafiltration membranes were 8 kgf/cm², 6 kgf/cm² and 4 kgf/cm² in the three steps of this research. The COD removal efficiencies were from 68% to 82%. Chromium removal was more than 95% in the three steps of this research. This paper also comment the behavior of the tannins, volatile and total solids. It was observed that this process when used to finishing tannery wastewater treatment showed a high efficiency of removal in severals parameters making possible the utilization of treated wastewater in some baths in the tannery process and others purposes like floors and yards cleaning.

KEYWORDS: Anaerobic process, tannery wastewater, microfiltration, ultrafiltration, chromium.

INTRODUÇÃO

Atualmente, devido as exigências ambientais e o custo da água cada vez maiores, há uma tendência na indústria a otimizar o uso da água e reutilizá-la. Para alcançar este objetivo novos tipos de tratamento tem sido testados, tanto em escala real como em escala piloto. Um tipo de tratamento que tem despertado atenção é a utilização de sistemas de membranas, tanto para tratamento de água como de efluentes. Sistemas de membranas para tratamento de efluentes podem ser utilizados de uma forma independente ou associados a um processo biológico aeróbio ou anaeróbio. Em efluentes

considerados passíveis de biodegradação estão sendo estudados e aplicados tratamentos biológicos associados a membranas, seja de microfiltração ou ultrafiltração. Processos utilizando membranas utilizam uma área reduzida quando comparados aos processos tradicionais de tratamento, sejam biológicos ou físico-químicos.

A utilização de membranas associadas a processos biológicos apresentam as seguintes vantagens:

- Reduz a área necessária pela supressão do decantador secundário;
- A necessidade de separação sólido/líquido. Com a separação por membranas, não existe problemas de separação sólido/líquido causado por sobrecargas, o

que é um problema inerente a processos biológicos utilizando biomassa suspensa;

- Elimina a necessidade do retorno de lodo, economizando custos de bombeamento;

- Pode-se alcançar concentrações de biomassa consideravelmente elevadas, quando comparadas com o processo biológico clássico;

- O efluente é essencialmente livre de sólidos suspensos;

- Os sólidos suspensos biodegradáveis (DQO particulada) são mantidos no sistema aumentando a chance de degradação;

- É um método eficiente para tratar efluentes altamente concentrados;

- O sistema é completamente mis-

turado, tornando-o tolerante a variações na característica do efluente, choques de carga e toxicidade;

· Conforme o diâmetro dos poros da membrana, pode-se reter, no sistema, macromoléculas de lenta degradação.

A despeito dessas vantagens, ainda há um elevado custo de implantação, operação e manutenção aliado a falta de operadores treinados em operar tais sistemas. Sistemas aeróbios e anaeróbios com membranas internas e externas ao reator são pesquisados para os mais diversos efluentes. Tecnologias como o processo ADUF, desenvolvido e comercializado pela Membratex Division of Biotek (Pty) Ltd. da África do Sul e MARS (Membrane Anaerobic Reactor System) da Dorr-Oliver, empresa francesa, já são utilizados em escala real nas indústrias têxtil, cervejaria, laticínios, fecularia, vinícola e de sintético. Eficiências superiores a 95% foram registradas utilizando processos anaeróbios associados a membranas de micro e ultrafiltração. A tabela 1, registra estas eficiências e o tipo de efluente tratado

Este trabalho investiga o processo anaeróbio associado a membranas, tratando efluente de um curtime de acabamento. Sabe-se que a carga poluidora do efluente deste tipo de curtime é constituído, na sua maior parte, de compostos químicos utilizados durante o processo de acabamento. Os produtos químicos mais utilizados que colaboram para a DQO e DBO₅ são ácidos e sais orgânicos, taninos, corantes e óleos de engraxe. Substâncias químicas inorgânicas como sulfato de amônio, cloreto de sódio e sal de cromo tam-

bém são utilizados. Taninos e corantes são macromoléculas cuja taxa de biodegradação é lenta, o que causa uma diminuição na eficiência do processo. A utilização de membranas causa uma retenção das macromoléculas no sistema possibilitando assim, uma biodegradação mais efetiva.

MATERIAIS E MÉTODOS

Condições operacionais

O trabalho, objeto deste artigo, foi realizado em três etapas. As etapas foram diferenciadas através da pressão de operação utilizada no sistema de membranas, seja na micro ou ultrafiltração. As pressões utilizadas foram 8 kgf/cm², 6 kgf/cm² e 4 kgf/cm². Com isso, pôde-se analisar a influência das pressões no tempo de corrida das membranas, comportamento da vazão de permeado ao longo do tempo, remoção de DQO e remoção de macrocompostos como taninos. A decisão de diferenciar as etapas deste estudo através de diferentes pressões de operação deveu-se ao fato de que a vazão de permeado em um sistema de membranas não é constante, pois pode ocorrer o fenômeno de *fouling* que provoca uma diminuição da vazão ao longo do tempo, necessitando de retrolavagens periódicas. Desta forma não é possível manter equalizadas as vazões de alimentação e de permeado.

Planta piloto

A planta piloto foi constituída

de um reator de mistura completa com 40 litros de volume útil, uma unidade de microfiltração utilizando configuração tubular com membrana cerâmica e uma unidade de ultrafiltração também com configuração tubular e membrana cerâmica. A unidade de microfiltração, com diâmetro de poro de 0,1 mm tinha como função a retenção de biomassa, macropoluentes com tamanho molecular maior que 0,1 mm e, por conseqüência, todos os poluentes aderidos a biomassa como metais e taninos. O microfiltrado era encaminhado para um reservatório, e deste alimentava a unidade de ultrafiltração. O reator era mantido em uma temperatura de 35 °C através de uma banho termostaticado.

A unidade de ultrafiltração com diâmetro de poro de 0,005 mm retinha os compostos que apresentam tamanhos superiores a 0,005 mm. O rejeito da ultrafiltração juntamente com parte do microfiltrado era recirculado para o reator para propiciar a biodegradação das macromoléculas retidas pelo ultrafiltração. A bomba de alimentação foi controlada por um sistema de nível devido a variabilidade da vazão de microfiltrado que impedia a igualdade de vazões de entrada e saída do reator.

Os parâmetros aqui analisados foram determinados segundo as técnicas estabelecidas pelo Standard Methods.

Tabela 1 - Aplicações de processos anaeróbios associados com membranas

Processo	Efluente	Eficiência (rem. de DQO)	Escala	Referência
Separação de fases	Têxtil	> 85%	Piloto	Eggers et al. (1986)
Separação de fases	Sintético	98%	Piloto	Anderson et al. (1986)
Mistura Completa	Cervejaria	96%	Piloto	Ahmadun (1994)
Mistura Completa	Sintético	98%	Piloto	Harada et al. (1994)
UASB	Sintético	98 -99%	Piloto	Bailey et al. (1994)
MARS (DORR-OLIVER)	Laticínios/Amido	98%	Piloto	Becker (1.983)
MARS (DORR-OLIVER)	Laticínios	95 - 99%	Piloto	Li et al. (1984)
ADUF	Fecularia	97%	Piloto	Ross et al. (1992)
ADUF	Cervejaria	99%	Piloto	Strowald e Ross (1992)
ADUF	Vinicola	93%	Piloto	Ross et al. (1984)

Tabela 2 - Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas

Parâmetros	Técnica analítica	Unidade
pH	Direto, Potenciométrico	-----
SST	Standard Methods, Gravimétrico	mg/L
SSV	Standard Methods, Gravimétrico	mg/L
Cromo	Standard Methods, Absorção Atômica	mg/L
Taninos	UV-Vísivel	mg/L
DQO	Standard Methods, Refluxo Aberto	mg/L

RESULTADOS

pH

Conforme é apresentado na figura abaixo, o pH tem um comportamento uniforme na sua variação, isto é, seus valores são crescentes da entrada para a saída do processo, alcançando valores superiores a 8,0 no ultrafiltrado e no rejeito da operação de ultrafiltração. Este comportamento é benéfico ao processo visto que parte do rejeito da ultrafiltração juntamente com o microfiltrado são recirculados ao reator anaeróbio, propiciando uma neutralização no pH do processo anaeróbio. Este comportamento possivelmente seja pela influência da pressão no equilíbrio químico entre a alcalinidade bicarbonato e alcalinidade carbonata.

Sólidos

A redução média de sólidos totais obtida em todo o processo variou entre 42,03% e 63,23%, nas três etapas estudadas. A relativa pequena remoção deve-se ao fato de que efluentes de curtume apresentam uma significativa concentração de sólidos dissolvidos devido ao uso de diversos sais no decorrer do processo, seja de curtimento ou de acabamento.

Quando a análise dos resultados é realizada relativamente aos sólidos voláteis totais, percebe-se um incremento na eficiência de remoção conforme os valores apresentados na tabela 4. A eficiência média na operação de microfiltração foi praticamente uniforme, em todas as etapas. Isto pode ser creditado a função da microfiltração no processo, que era justamente reter a biomassa.

Juntamente com a biomassa, eram retidos o cromo, corantes e agentes tanantes que ficam aderidos a biomassa.

A operação de ultrafiltração retém compostos com tamanhos entre 0,005 mm e 0,1 mm.

Desta forma, compostos com tamanho molecular menores que 0,005 mm não eram retidos pela membrana de ultrafiltração. Estes compostos são compostos orgânicos como ácidos e tanantes de baixo peso molecular que não eram aderidos a biomassa. A retenção de biomassa, quando tratada como sólidos suspensos voláteis foi considerada como 100%, visto que os filtros para determinação de SSV possuem diâmetro de poro maiores que 0,005 mm.

Demanda química de oxigênio

Relativamente a remoção de DQO, o reator anaeróbio e a membrana de microfiltração não apresentaram diferenças significativas, em seus valores médios durante as três etapas do experimento. A remoção de DQO no reator anaeróbio e microfiltração deve-se a degradação por adsorção na biomassa, pois o diâmetro de poro da membrana de microfiltração não é suficientemente pequeno para reter fisicamente os compostos tanantes. A figura 2 apresenta o comportamento da DQO ao longo das três etapas do experimento e a tabela 5 os valores médios de DQO.

Já, a redução de DQO na operação de ultrafiltração foi substancialmente menor devido a ausência de atividade microbiana anaeróbia, ou seja, uma retenção apenas física

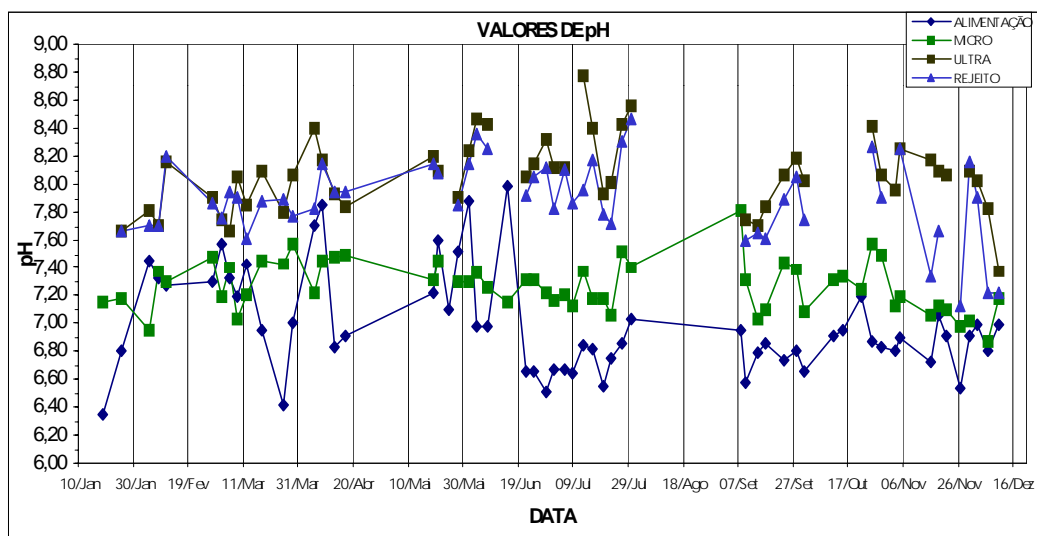


Figura 1 - Gráfico de valores de pH

de compostos orgânicos que colaboram para os valores de DQO. Dentre estes, destacam-se os agentes tanantes, que são os compostos de maior peso molecular.

Cromo

A retenção de cromo no processo anaeróbio auxiliado com membranas ocorreu

devido a retenção de biomassa, principalmente pela microfiltração. O cromo, no processo de curtimento, é utilizado na forma trivalente, o que faz com que nos valores de pH em que o reator anaeróbio operou este metal seja praticamente insolúvel. Em ambientes com potencial de oxidação-redução (como em reatores anaeróbios) o Cr^{3+} não oxida a Cr^{6+} , permanecendo na

forma de $Cr(OH)_3$, em sua maior parte, em valores de pH ao redor de 7,0. Desta forma, pode-se estabelecer que o principal mecanismo de retenção de cromo foi pela adsorção na biomassa, visto que o diâmetro de poro da membrana de microfiltração e de ultrafiltração é muito maior do que o tamanho de uma molécula de hidróxido de cromo III ($Cr(OH)_3$).

Como a tabela 6 apresenta, a eficiência de remoção de cromo foi superior a 95%, alcançando valores superiores a 99% em muitas determinações. Estas eficiências em muitos casos possibilitaram que fossem alcançados valores inferiores aqueles exigidos pelos órgãos ambientais para o cromo total (0,5 mg/L).

Taninos

A remoção de taninos também ocorre por três mecanismos, ou seja, biodegradação no reator anaeróbio, adsorção de tanantes na biomassa devido a sua ação tanante que propicia uma ligação química entre estes e as proteínas dos microrganismos e retenção física, na operação de ultrafiltração. A importância da retenção física de taninos pela operação de ultrafiltração é importante pois propicia um maior tempo de permanência destas moléculas de lenta degradação, possibilitando um maior tempo para que sejam transformadas biologicamente.

CONCLUSÕES

Este artigo apresenta resultados experimentais que possibilitam atingir um efluente com qualidade final superior àquela atingida por processos anaeróbios tradicionais como UASB. A associação de um reator de mistura completa com membranas de micro e ultrafiltração reduz sobre-

Tabela 3 - Valores médios de sólidos totais

	Valores médios de sólidos totais (mg/l)					
	1a Etapa	Redução (%)	2a Etapa	Redução (%)	3a Etapa	Redução (%)
Alimentação	1943,64		2168,00		2972,41	
Microfiltração	1085,88	44,13	1473,05	32,05	1963,50	34
Rejeito	1127,50		1616,42		1720,14	
Ultrafiltração	714,69	34,20	1256,67	14,70	1331,43	32
Redução Total(%)		63,23		42,03		55,21

Tabela 4 - Valores médios de sólidos voláteis totais

	Valores médios de sólidos voláteis totais (mg/l)					
	1a Etapa	Redução (%)	2a Etapa	Redução (%)	3a Etapa	Redução (%)
Alimentação	1065,65		1113,25		1382,5	
Microfiltração	439,65	58,74	462,15	58,50	577,10	58,26
Rejeito	337,75		469,74		723,18	
Ultrafiltração	266,69	39,34	335,00	27,50	469,53	18,64
Redução Total(%)		74,50		69,91		66,04

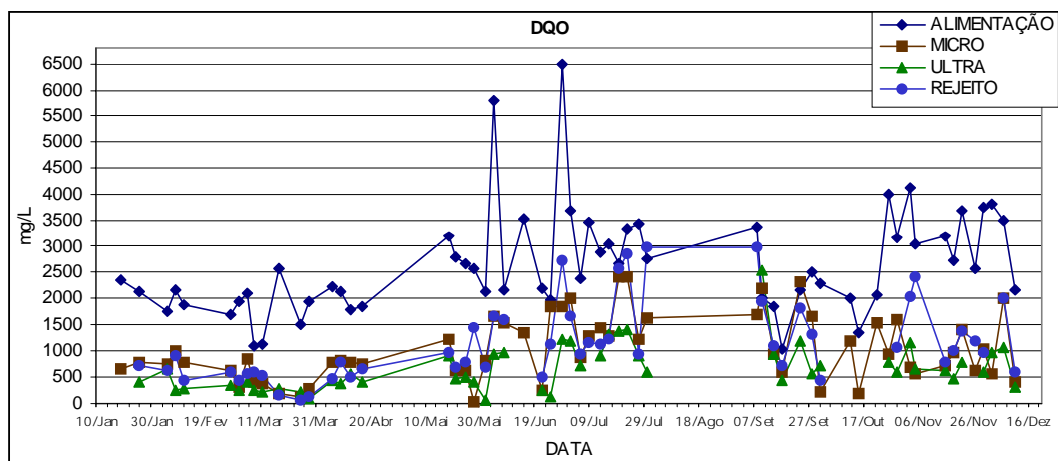


Figura 2 - Gráfico de Demanda Química de Oxigênio.

Tabela 5 - Valores médios de DQO

Valores médios de DQO (mg/l)						
	1a Etapa	Redução (%)	2a Etapa	Redução (%)	3a Etapa	Redução (%)
Alimentação	1895,92		3163,55		2749,27	
Microfiltração	604,24	68,13	1318,50	58,32	1094,41	60,20
Rejeito	510,48		1451,79		1416,20	
Ultrafiltração	342,62	43,30	752,84	42,90	860,46	21,38
Redução total (%)		81,93		76,20		68,70

Tabela 6 - Valores médios de cromo

Valores médios de cromo (mg/l)						
	1a Etapa	Redução (%)	2a Etapa	Redução (%)	3a Etapa	Redução (%)
Alimentação	44,49		30,44		39,80	
Microfiltração	2,31	94,81%	0,63	97,93%	0,80	97,98
Rejeito	2,85		0,66		1,51	
Ultrafiltração	2,16	6,49%	0,36	42,86%	0,82	-2,50
Redução total(%)		95,14%		98,82%		95,42

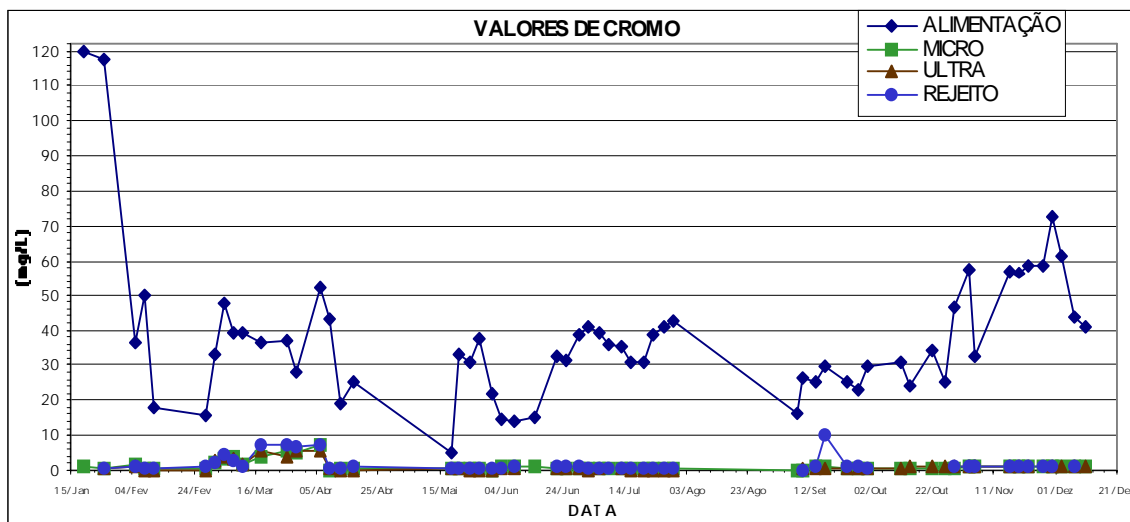


Figura 3 - Gráfico de valores de cromo

Tabela 7 - Valores médios de taninos

Valores médios de taninos (mg/l)						
	1a Etapa	Redução (%)	2a Etapa	Redução (%)	3a Etapa	Redução (%)
Alimentação	135,25		124,28		75,26	
Microfiltração	32,02	76,32%	78,23	37,05%	60,07	20,20
Rejeito	38,55		83,25		58,05	
Ultrafiltração	15,97	50,12%	32,55	58,39%	43,58	27,45
Redução total (%)		88,20%		73,81%		42,10

maneira o impacto ambiental causado por estes compostos no meio aquático. Outro parâmetro que atingiu uma qualidade excepcional foi a turbidez, cujos valores após a operação de ultrafiltração foram ao redor de 1FTU. O efluente final com essas qualidades pode ser utilizados em algumas operações no processamento de curtimento que não dependem de água com elevada qualidade, como por exemplo os primeiros banhos de lavagem após os banhos de processos de curtimento.

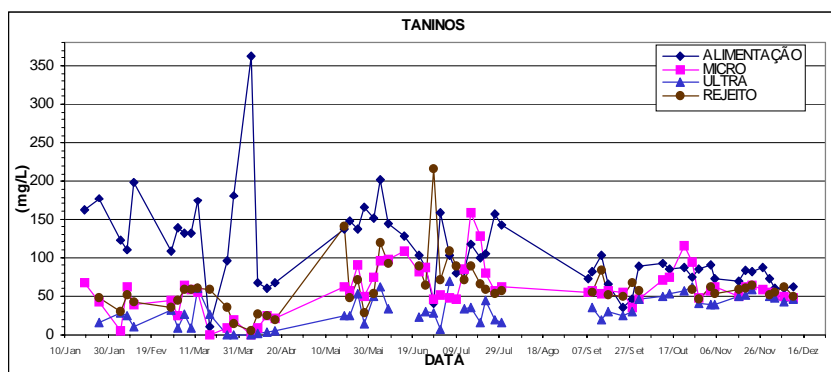


Figura 4 - Gráfico mostrando valores de taninos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F. 1994. *Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p.560-566.

ANDERSON, G.K.; SAW, C.B.; FERNANDES, M.I.A.P. 1986 *Applications of porous membranes for biomass retention in biological wastewater treatment processes*. Process Biochemistry, p. 174-182.

ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. [197.] *Tannerie et Pollution*. Lyon: Centre Technique du Cuir. 301p.

BAILEY, D.G.; TUNICK, M.H.; FRIEDMAN, A.A., et al. 1984 *Anaerobic treatment of tannery wastes*. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983, Purdue University. Proceedings. Stoneham: Butterworth. p. 673-682.

BAILEY, A.D., HANSFORD, G.S., DOLD, P.L. 1993 *The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration*. Wat. Res., V.28, n.2, p. 291-

BEAL, L.L., 1995 *Avaliação de processo anaeróbico em duas fases tratando efluente de curtime*. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre 117 p.

BECKER, KLAUS-PETER 1983 *The membrane anaerobic reactor system (MARS) for* REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BEAL, L.L., 1995 *Avaliação de processo anaeróbico em duas fases tratando efluente de curtime*. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre 117 p.

BECKER, KLAUS-PETER 1983 *The membrane anaerobic reactor system (MARS) for efficient treatment of ultrahigh polluted industrial wastewaters*. In: European Symposium. Noordwijkerhout. Proceedings p. 294-295

HARADA, H.; MOMONOI, K.; YAMAZAKI, S.; TAKIZAWA, S. 1994 *Application of anaerobic-uf membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p.540-549.

LI, A.Y.; KOTHARI, D.; CORRADO, J.J., 1984 *Applications of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewater*. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984 Purdue University. Proceedings Chelsea: Lewis. p. 627-636.

ROSS, W.R.; STROHWALD, N.K.H.; GROBLER, C.J.; SANETRA, J. 1994 *Membrane-assisted anaerobic treatment of industrial effluents: The south african ADUF process*. In INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. Cape Town: RSA Litho. p.550-559.

Endereço para correspondência:

Ladimir Luiz Beal
Rua Antônio Bahler, 79/1101
CEP: 95070-440
Caxias do Sul - RS
Telefax (54) 218-2100 R.2168
E-mail: llbeal@ucs.br