



UNIOESTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE
DO PARANÁ**

CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON

CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

NÍVEL MESTRADO

CARLOS EDUARDO ZACARKIM

**“USO DE SISTEMA WETLAND CONSTRUÍDO NO PÓS-
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME”**

**MARECHAL CÂNDIDO RONDON
SETEMBRO/2006**

CARLOS EDUARDO ZACARKIM

**“USO DE SISTEMA WETLAND CONSTRUÍDO NO PÓS-
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME”**

Dissertação apresentada ao
Curso Pós-Graduação em
Agronomia - Nível Mestrado,
como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre
em Agronomia, pela
Universidade Estadual do
Oeste do Paraná - UNIOESTE.

Orientador: Profa. Dra. Simone
Damasceno

Co-Orientador: Prof. Dr.
Fernando Rodolfo Espinoza
Quiñones.

**Marechal Cândido Rondon
Paraná - Brasil**

DEDICATÓRIA

Á minha mãe,

Judite de Andrade Zacarquim;

Por todo o apoio, motivação e confiança.

Ao meu filho

Eduardo Rockenbach Zacarkim

Pessoa pela qual tenho o motivo de fazer sempre o melhor a cada dia

Aos meus amigos,

Pelo apoio, compreensão e sobretudo, companheirismo presente em nossas vidas.

Ofereço este trabalho aos meus avós,

Martim Schilling Zacarkim e Mercedes de Andrade Zacarkim;

Pelo exemplo de vida, dignidade e fé.

“Não erreis: Deus não se deixa escarnecer; porque tudo o que o homem semear, isso também ceifará”

Gálatas 6:7.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado forças para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Profa. Dr. Simone Damasceno Gomes e Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones, por sua incansável dedicação, pelo incentivo e amizade.

À Banca Examinadora: Profs. Drs. Aldi Feiden e Ajadir Fazolo pelas críticas e sugestões ao trabalho.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná e aos professores do Curso de Pós Graduação em Agronomia, por oferecer esta valiosa oportunidade de aperfeiçoamento.

Aos meus incansáveis amigos, Roselene, Nayara, (Fernando) Maraca e Fábio pela ajuda na realização das análises este trabalho.

Aos meus amigos, Alcides (Cidão), Cleison (Creuso), Kleber (Krebão) e Andrey (Frango) por todos os grandes momentos de companheirismo e principalmente pelo apoio nas horas difíceis.

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

ÍNDICE

Lista de figuras	VI
Lista de tabelas	VIII
Resumo	IX
Abstract	X
1. Introdução	12
2. Revisão de literatura	14
2.2. Tipos de wetlands	15
2.4. Macrófitas aquáticas	19
2.4.1. O aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>)	20
2.4.2. A salvinia (<i>Salvinia sp.</i>)	22
2.5. Industria do couro	24
2.6. Caracterização dos curtumes	25
2.7. Processamento do couro	26
2.8. Geração de resíduos	30
2.9. Tratamento de dejetos de curtume	33
3. Metodologia (material e métodos)	37
3.1. Efluente utilizado	37
3.2. Manejo das macrófitas	38
3.3. Testes de resistência	38
3.4. Caracterização dos sistemas wetland e operacionalização	40
3.5. Parâmetros avaliados e seus métodos de análises laboratoriais	43
4. Resultados e discussão	47
4.1. Caracterização no efluente	47
4.2. Desempenho dos sistemas	48
4.3. Comportamento do sistema i – aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>)	51
4.4. Temperatura	53
4.5. Oxigênio dissolvido	55
4.6. Demanda química de oxigênio - dco	57
4.7. Fósforo total	58
4.8. Nitrogênio total	60
4.9. Parâmetros inorgânicos	62
5. Conclusões	69
6. Revisão bibliográfica	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Sistema wetland de fluxo superficial.....	17
Figura 2.	Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>).....	21
Figura 3.	<i>Salvinia sp.</i>	23
Figura 4.	Fluxograma esquemático do processamento de couros nas operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.	26
Figura 5.	Sistema de tratamento de águas residuárias empregado no curtume estudado	38
Figura 6.	Testes de resistência – <i>Salvinia sp.</i>	39
Figura 7.	Testes de resistência – aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>).....	40
Figura 8.	Ilustração do sistema wetland construído – <i>Eicchornia crassipes</i>	41
Figura 9.	Ilustração do sistema wetland construído – <i>Salvinia sp.</i>	41
Figura 10.	Detalhamento Do Sistema De Operação Empregado	42
Figura 11.	Foto Do Sistema De Tratamento Empregado.	42
Figura 12.	Esquema De Montagem Das Amostras Para A Técnica Pixe Na Linha Do Feixe De Prótons Provindo Do Acelerador Do Lamfi.....	45
Figura 13.	Curvas De Calibração Do Sistema Pixe Para Raios X Das Linhas K E L, Relativas Ao Padrão Interno De Gálio.....	46
Figura 14.	Ajuste do espectro típico de pixe das amostras aquosas, usando o programa axil.	46
Figura 15.	Sistema wetland i – aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>).	49
Figura 16.	Sistema Wetland li – <i>Salvinia sp.</i>	49
Figura 17.	Detalhe Do Florescimento Da Planta – Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>).	50
Figura 18.	Morte Das Macrófitas – Sistema li - <i>Salvinia sp.</i>	51
Figura 19.	Aparência Das Plantas Do Sistema Wetland I – Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>)	52
Figura 20.	Produtividade Média Em Biomassa ($\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) Ao Longo Do Sistema De Tratamento – Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>).....	52
Figura 21.	Variações De O_2 Dissolvido (Mg.L^{-1}) – Tdh 4 Dias.....	55
Figura 22.	Concentração De DQO Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	57
Figura 23.	Concentração De Fósforo Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	59

Figura 24. Concentração De Nitrogênio Total (Nkt) Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.. .	61
Figura 25. Concentração De Cromo (Cr) Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	63
Figura 26. Concentração De Enxofre (S) Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	65
Figura 27. Concentração De Ferro Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	67
Figura 28. Concentração De Alumínio Ao Longo Do Sistema Com Aguapé (<i>Eicchornia crassipes</i>) – Tempos De Detenção Hidráulica De 4, 6 E 8 Dias.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades da biomassa da <i>Salvinia Sp</i> (granul. Abaixo de 0,59 mm). 23	
Tabela 2.	Consumo de água em curtumes.....	30
Tabela 3.	Caracterização de efluente líquido sem reciclagem.	31
Tabela 4.	Caracterização de efluente líquido com reciclagem.	31
Tabela 5.	Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos – distribuição por etapas básicas ou macro-etapas do processo (matéria-prima: peles bovinas salgadas; dados em kg / t pele).33	
Tabela 6.	Caracterização do efluente trabalhado pós-processo de tratamento de águas residuais empregado no curtume estudado. Valores médios em mg.l ⁻¹ amostrados durante os tdh avaliados.....	47
Tabela 7.	Temperatura média nos pontos de coleta (°c).....	54

RESUMO

A quantidade de águas residuárias produzidas por um curtume variam entre 30-50L por quilograma de pele processada. Do total dos efluentes, cerca de 10% correspondem ao estágio inicial de fabricação do couro e o restante remanescente corresponde às demais etapas do processo como a neutralização, tintura, lavagem, etc. O uso de wetlands como alternativa no processo de tratamento de águas residuais vem sendo empregado como alternativa, visto a tecnologia e manejo simples e de baixo custo em relação a outros sistemas convencionais que, por apresentarem sistemas sofisticados de tratamento, proporcionam custos elevados. Visto à problemática ambiental causada pela indústria do couro, o presente trabalho avaliou um sistema wetland construído com macrófitas aquáticas flutuantes no pós-tratamento de efluente de um curtume de acabamento. A pesquisa foi realizada entre os dias 09/02 a 05/05/2006 na UNIOESTE/ Campus de Toledo, utilizando efluente proveniente de um curtume de acabamento de couro localizado no município de Toledo - PR, onde a matéria prima é o couro wet-blue. O estudo foi baseado em dois sistemas: um utilizando-se a macrófita *Eicchornia crassipes* e outro a macrófita *Salvinia sp.* Os parâmetros avaliados foram: DQO, Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK, Fósforo Total, pH, O₂ Dissolvido, e os íons (Cr, S, Al e Fe). O sistema II, operado com a macrófita *Salvinia sp.*, apresentou problemas em relação a concentração de nutrientes fornecidos pelo efluente do curtume optando-se em operar somente com o Sistema I, onde foram avaliados 3 tempos de detenção hidráulicas (4, 6 e 8 dias). O Sistema I apresentou reduções de 73,41% a 79,91% de DQO, 48,94% a 83,51% de Fósforo total, 59,24% a 67,93% de Nitrogênio total, 73,6% a 87,7% Cromo, 26,5% a 52% de Enxofre, 60 a 78% para o Ferro e 58,5% a 80,4% para o Alumínio. O principal limitante do sistema e o provável responsável pela morte das plantas no sistema II foi o Enxofre. De modo geral, o TDH de 6 dias foi o que apresentou melhores resultados em porcentagens de remoção. O sistema resultados promissores em termos de remoção a baixo custo operacional.

Palavras chave: Macrófitas aquáticas, pós-tratamento, curtume.

ABSTRACT

Water contamination with heavy metals is a very important problem in the current world. Occurrence of toxic metals in pond and river water affects the lives of local people that depend upon these water sources for their daily requirements. Chromium is one of the toxic heavy metals, which is released into environment in effluents generated from tanneries and other industries. Conventional chemical methods for removal of toxic metals are ineffective when levels of metals in wastewaters are very low (between 10 - 100 ppm). Therefore, use of low cost, natural resources for removal of metal is being preferred over other conventional methods.

Many plants have been known to accumulate heavy metals and other nutrients from contaminated waters and can be exploited for polishing of wastewaters. Aquatic macrophytes have been used during the last two decades for water metal removal competing with other secondary treatments, being the principal mechanism for metal uptake adsorption through roots.

As an alternative method, constructed wetlands have emerged as a viable option for addressing a wide range of water quality problems, especially in treating wastewater effluent. In tropical and subtropical regions, because of its abundance and the large biomass produced, the water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) has been studied especially for this purpose.

The main objective of the present study was to evaluate two constructed wetland in greenhouse for treating of tannery wastewater effluent, using two autochthonous floating macrophytes *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata* in order to remediate the contaminated industrial effluent, under natural conditions.

The amount of wastewater generated by a tannery industry is ranged 30-50 L per kg of processed animal skins. Around of 10% of all wastewater effluent correspond to initial stage of animal skin processing into leather and 90% corresponding to intermediate and final process such as washing, neutralization and tinging.

This work was performed at a 48-m² greenhouse constructed in the Toledo Campus of the West Paraná State University, using wastewater effluents from a Tannery industry located in Toledo County.

The experiences were carried out for three different hydraulic removal time: 4, 6 and 8 days. At each collection time, physic-chemical parameters such as Oxygen

Chemical Demand (OCD), Inorganic Phosphorus and Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), pH, Dissolved Oxygen (DO) were determined according to chemical standard methods, and Chromium, Sulfur, Aluminium and Iron total concentrations were calculated by PIXE technique.

The second wastewater treatment wetland system working with aquatic plants *Salvinia* was excluded of these experiences due to tannery wastewaters were along the time in presence of different concentrations of contaminants, showing non-reliable results. Also, tannery wastewaters have shown very high concentrations of sulfur. In such conditions, *salvinia* species started showing toxicity symptoms and began to develop necrosis. On the other hand, the first wetland system working with the water hyacinth showed high contaminants removal percentages for all evaluated parameters.

Keywords: aquatic macrophytes, wetland, tannery wastewater

1.INTRODUÇÃO

A geração de um resíduo industrial que não atenda às condições que lhe são impostas para lançamento “in natura”, exige sua alteração, isto é, seu tratamento, pois este não pode ser acumulado indefinidamente no local em que é produzido. O lançamento de resíduos na atmosfera, na água ou no solo caracteriza, assim, a poluição ambiental (Nascimento, 1996).

Áreas contaminadas por resíduos agroindustriais constituem-se em um dos graves problemas sócio-ambientais do mundo moderno. Isto se deve, principalmente, a falta ou as dificuldades na aplicação de políticas específicas para essas áreas, possibilitando a contaminação do solo e das águas e, conseqüentemente, a disponibilidade de metais tóxicos ou compostos orgânicos na cadeia alimentar, gerando riscos ecológicos e para a saúde humana. (CETESB 1999)

Dentre os resíduos industriais lançados nos rios brasileiros, destacam-se os provenientes da indústria do couro, caracterizados pela forte alcalinidade e alta demanda de oxigênio (DQO). Considerando que o Brasil está entre os cinco maiores produtores de couro do mundo, concentrando a maior produção no estado do Rio Grande do Sul, com 185 indústrias que fabricam 14 milhões de quilos de pele por ano, estima-se que cerca de 14 milhões de metros cúbicos de águas residuárias sejam geradas por ano no país (Koetz *et. al*, 1995)

A quantidade de águas residuárias produzidas por um curtume variam entre 30-50L por quilograma de pele processada. Do total dos efluentes, cerca de 10% correspondem ao estágio inicial de fabricação do couro e o restante remanescente corresponde às demais etapas do processo (neutralização, tintura, lavagem, etc.) (Padilha & Tavani, 1999).

Os efluentes de curtume são, de um modo geral, tratados biologicamente para a remoção da fração orgânica antes do lançamento nos corpos receptores (Song, 2000).

Como forma de melhorar as características de efluentes de um modo geral, alguns trabalhos têm sugerido o uso de Wetlands (áreas alagadas) como alternativa viável e de baixo custo para o tratamento de resíduos agroindustriais.

Wetlands constituem-se em áreas de baixa declividade cobertas com água temporária ou intermitente, que podem se desenvolver de forma natural ou construída pelo homem, usadas como técnica de controle de poluição de resíduos domésticos e industriais, promovendo redução de parâmetros como: matéria orgânica, organismos patogênicos, material em suspensão, nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos tóxicos.

Algumas plantas aquáticas, como por exemplo *Lema* (*Lemna minor*), *Eichhornia* e *Phragmites*, *Typha*, *Juncus* e *Bambus*, têm sido utilizadas visando a melhoria da qualidade do efluente, principalmente no que diz respeito à redução das concentrações de nitrogênio e fósforo (Samecka-Cymerman, 1996). Estas plantas exercem importante papel na remoção de substâncias dissolvidas, assimilando-as e incorporando-as a sua biomassa.

O sucesso do tratamento empregando plantas aquáticas vai além do baixo custo e reduzidos gastos energéticos. Há muitas possibilidades de reciclagem da biomassa produzida, que de outra forma seria desperdiçada nos esgotos, levada para o fundo dos rios e lagos. A biomassa pode ser utilizada como fertilizante, ração animal, na geração de energia (biogás ou queima direta), fabricação de papel, extração de proteínas para uso em rações, extração de substâncias quimicamente ativas de suas raízes para uso como estimulante de crescimento de plantas, etc. (Petrucio & Esteves, 2000).

Visto à problemática ambiental causada pela indústria do couro, o presente trabalho teve por objetivo avaliar um sistema wetland construído com macrófitas aquáticas flutuantes no pós-tratamento de efluente de um curtume de acabamento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Wetland

Wetland é um termo genérico utilizado para definir um universo de habitats úmidos, que são conhecidos sob diversas denominações tais como: banhados, pântanos, brejos, zonas alagadiças, manguezais e áreas similares, estando sujeitos a inundações periódicas ou permanentes, que mantém o solo suficientemente saturado para o estabelecimento de plantas aquáticas e o desenvolvimento de solos hidromórficos. (Anjos, 2003).

Os wetlands apresentam uma larga função como a de armazenamento de água, controle de inundações, produção de madeira, disposição de resíduos, purificação da água e recreação (Anonymous, 1992). São caracterizados por representarem uma alternativa entre os sistemas de tratamento, com tecnologia simples e de baixo custo em relação a outros sistemas que, por apresentarem sistemas sofisticados de tratamento, proporcionam custos elevados.

O potencial de fitorremediação dos “wetlands” decorre da capacidade de absorção dos nutrientes pelas plantas uma vez que suas raízes oferecem um mecanismo de resistência a inundações e aumentam o tempo de retenção hidráulico, promovendo uma maior área de contato para o crescimento microbiano e transporte nas camadas anaeróbias. A biomassa das plantas também pode ser economicamente importante (Cebalhos *et. al*, 2001).

Segundo Wallace (1998), os wetlands, sejam eles naturais ou artificiais, têm mostrado uma grande capacidade de remoção e transformação de compostos químicos, retendo e removendo vários poluentes. Sistemas de “wetlands” estão sendo utilizados ao redor do mundo como tratamento primário, secundário ou terciário.

Segundo Harbel (1999), wetlands artificiais podem ser uma alternativa de extrema importância no tratamento de águas poluídas, pois utilizam processos naturais. A simplicidade de “design”, operação e manutenção os tornam, atualmente, uma grande alternativa tecnológica para aplicação nos países em desenvolvimento. Em adição, regiões tropicais apresentam clima favorável para uma excelente performance com o uso dos wetlands.

Os “wetlands” têm sido recentemente utilizados com sucesso no tratamento de águas residuárias, como esgoto doméstico e resíduos industriais diversos. (Shutes *et. al*, 2001; Platzer, 2000; Husband *et. al*, 2000;)

Os “wetlands” artificiais podem ser construídos com total controle, permitindo a escolha na composição do substrato a ser tratado, tipo de vegetação, tamanho da unidade, controle do tempo de retenção, etc. O mecanismo é complexo e os poluentes podem ser removidos pela combinação de processos físicos, químicos e biológicos, incluindo sedimentação, precipitação, adsorção das partículas no solo, assimilação pelas plantas e transformações biológicas. (Costa, 2004)

2.2. Tipos de wetlands

Wetlands são classificados segundo o tipo de plantas utilizadas, se naturais ou construídos e dos desejos a serem tratados.

Wetland artificial baseia-se em um sistema artificialmente projetado para utilização de plantas aquáticas (macrófitas) fazendo ou não uso de substratos (como areia, solo ou cascalho), onde ocorre a proliferação de biofilmes que agregam populações variadas de microrganismos que, através de processos biológicos, químicos e físicos, tratam águas residuárias (Souza *et. al*, 2000).

Diversas macrófitas aquáticas (emergentes e flutuantes) vêm sendo utilizadas nos sistemas “wetlands” construídos.

Segundo Thomas *et. al* (1995), devem-se selecionar as macrófitas obedecendo a alguns critérios como:

- Fácil propagação e crescimento rápido;
- Alta capacidade de absorção de poluentes;
- Tolerância a ambiente eutrofizado;
- Fácil colheita e manejo.

Entre as macrófitas aquáticas emergentes mais freqüentemente utilizadas estão: *Typha spp*, *Phragmites*, *Juncus ingens* e *Schoenoplectus validus*; entre as macrófitas flutuantes: *Eichhornia crassipes* (aguapé), *Spirodela* (erva de pato), *Salvinia molesta* (salvinia) e *Hydrocotyle umbellata*. (Souza, *et. al*, 2000)

Segundo Anjos (2003), entre os modelos construídos de wetlands pode-se citar:

- Sistemas que utilizam macrófitas aquáticas flutuantes são construídos normalmente em canais longos e estreitos de aproximadamente 0,70m de profundidade.

- Sistemas que utilizam macrófitas aquáticas emergentes podem ser ilustrados de três formas:

- Macrófitas emergentes com fluxo superficial: caracteriza-se pelo fluxo superficial das águas com plantas emergentes

- Macrófitas emergentes com fluxo sub-superficial horizontal: caracteriza-se por apresentar fluxo horizontal em substrato formado por pedras e plantas emergentes;

- Macrófitas fixas submersas: caracteriza-se por apresentar fluxo vertical em uma camada de solo sobre brita no qual são cultivadas plantas emergentes

- Sistemas com macrófitas fixas submersas, em que a lamina d'água varia em torno de um metro e as macrófitas são cultivadas em um substrato com solo especial;

- Sistemas DHS (Despoluição Hídrica com Solos): wetlands construídas com solos denominados filtrantes, pois apresentam camadas superpostas de brita, pedrisco e solo cultivado com arroz.

- Sistemas de wetlands combinadas são junções de diferentes formas de wetlands para resolução de casos que dependam da qualidade dos recursos hídricos, da área disponível, do interesse na utilização da biomassa produzida e do paisagismo.

Wetlands que apresentam fluxo superficial são construídos de modo a simular aos wetlands naturais (Figura. 1).

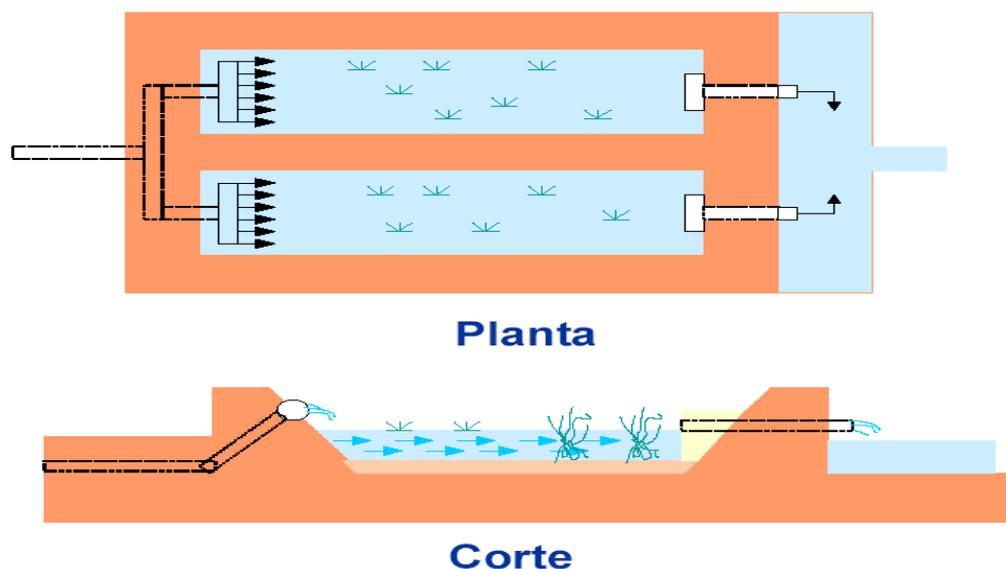


Figura 1. Sistema wetland de fluxo superficial.

Fonte: Lautenschlager, 2001.

2.3. Utilização de wetlands artificiais no tratamento de águas residuárias

As wetlands construídas estão sendo usadas regularmente para administrar efluentes, utilizados para tratamento primário, secundário e avançado de resíduos doméstico e industrial (Knight & Kadlec, 2000). Na Europa e Reino Unido são utilizados pequenas wetlands construídas para fluxos provenientes de resíduos domésticos.

A eficiência do emprego de wetlands no tratamento de águas residuárias está relacionada à percentagem de nutrientes ou substâncias químicas removidas, retidas, transformadas ou decomposta pelo seu ecossistema, ou seja, a diferença em percentagem entre a quantidade de resíduos que entram no sistema (afluente) subtraída a quantidade de resíduos que sai do sistema (efluente).

A United States Environmental Protection Agency (USEPA) publicou em 1990 manual de projetos denominado Constructed Wetland and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment (USEPA 1990). Segundo a agencia, as wetlands construídas tem as mesmas características positivas das zonas úmidas. Além disto, seus aspectos negativos são controlados, se tornando uma alternativa efetiva de baixo custo.

Desta forma, as construções das wetlands para tratamento de efluentes líquidos podem ser edificadas em qualquer lugar por meio de um projeto de controle hidráulico compatível e considerando as limitações geográficas das espécies vegetais.

Os wetlands naturais ou artificiais construídos oferecem alternativa tecnológica barata e eficiente no tratamento de resíduos industriais (Tam & Wong, 1994; Eger, 1994; Matagi *et. al*, 1998).

Os wetlands têm a capacidade de purificar as águas residuárias que contém metais pesados. Estes metais são removidos por quatro processos: físicos, químicos, biológicos e bioquímicos, tais processos ocorrem nas fases que compõem um wetland, como: na água, no substrato, na biota e nos sólidos suspensos. (Matagi, 1993; Tam e Wong, 1994; Mbeiza, 1993; Denny *et. al*, 1995)

Souza & Bernardes (1996) trataram o esgoto doméstico de uma comunidade próxima a Brasília/DF por uma combinação de reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) com pós-tratamento em LCFS (leitões cultivados de fluxo superficial) com *Typha latifolia*. Três leitões foram operados em série e apresentaram boa remoção de nutrientes (54% para NTK e 40% para fósforo) e DQO 63%, sendo o tempo de detenção total do sistema de 65,4 horas.

Souza *et. al* (2000), avaliaram sistemas “wetlands”, em escala piloto, sendo cultivados com macrófitas emergentes (*Juncus* sp) utilizando diferentes cargas hidráulicas, durante vinte e seis semanas, observando eficiências médias de remoção de matéria orgânica (DQO) entre 76 e 84%, para cargas aplicadas variando de 6,58 a 14,2 g DQO.m².dia⁻¹. Na remoção de nutrientes obtiveram 87% para nitrogênio total e 100% para fósforo total.

Sousa *et. al* (1998) estudaram wetlands naturais com área de 110 m² e profundidade média de 0,60m, constituído de macrófitas (*Typha* sp e *Eichhornia crassipes*) alimentado com esgotos sanitários, constataram remoção de fósforo total de 66%.

No Brasil, experimentos de campo tem proposto o tratamento do tipo “Wetland” com uma alternativa de pós-tratamento de reatores anaeróbios. Um estudo realizado por Sezerino & Philippi (2000), em um sistema de tratamento composto de tanque séptico seguido por “Wetland”, indicou uma eficiência de remoção de 87% da matéria orgânica e de 99,96% de coliformes fecais. “Wetland”

como pós-tratamento de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente-RAFA foi também verificado em estudos apresentados por Chernicharo (2001).

2.4. Macrófitas aquáticas

As macrófitas freqüentemente são agrupadas segundo a forma de crescimento.

De acordo com Moreira *et. al* (1998), as macrófitas são classificadas por vários autores em cinco grupos, que são:

- Macrófitas emersas;
- Macrófitas flutuantes;
- Macrófitas enraizadas com folhas flutuantes;
- Macrófitas submersas e
- Macrófitas submersas enraizadas;

As comunidades de macrófitas aquáticas tem atraído grande interesse de diversos pesquisadores, particularmente devido à sua capacidade de retenção de nutrientes (Moraes, 1999).

Algumas espécies são particularmente sensíveis à poluição (bioindicadoras de resposta), enquanto outras, bioindicadoras de acumulação, podem acumular poluentes em concentrações elevadas, sem apresentarem sintomas visíveis (Peixoto *et. al*, 2005).

Diversas espécies de plantas aquáticas podem agir como “fitorremediadoras”, removendo material sólido em suspensão, nutrientes, metais pesados, bactérias e outras substâncias orgânicas tóxicas encontradas na água (Lewis, 1995)

A utilização de plantas aquáticas como “agente purificador”, justifica-se pela sua intensa absorção de nutrientes e pelo rápido crescimento, como também por oferecer facilidades de sua retirada das lagoas e ainda pelas amplas possibilidades de aproveitamento da biomassa colhida (Granato, 1995).

Segundo Matos *et. al* (2002), dentre as funções das macrófitas no tratamento de efluentes, incluem-se (a) fixação de moléculas de nutrientes e outros constituintes da água residuária em raízes e na superfície foliar; (b) a transferência de oxigênio para o substrato através do sistema radicular e das rizomas; (c) inibição

do crescimento de algas sobre o substrato causada pela sombra promovida pelas folhas; (d) suporte ao crescimento de biofilmes, que se formam em rizomas, raízes e serrapilheira.

Pescod (1992), afirma que plantas vasculares funcionam como substrato vivo para atividades microbiológicas, que reduz DBO, N, P, metais pesados e alguns compostos orgânicos.

Em geral, os sistemas de tratamento de efluentes a base de plantas aquáticas consistem em lagoas em que a planta se multiplica, absorvendo os elementos (macro e micro) nutrientes e poluentes, favorecendo o melhoramento da qualidade da água. Outro fator importante nestes sistemas é a colheita freqüente da biomassa, pois a remoção é maior quando a planta está na fase de crescimento e com espaço suficiente para seu desenvolvimento.

Algumas macrófitas como a *Typha* sp. e a *Schenoplectus* sp. podem tolerar altas concentrações de diversos metais em sua biomassa sem mostrar efeitos negativos em seu crescimento. (Dunbabin & Bowmer, 1992)

A remoção de metais pesados de soluções aquosas por estas plantas aquáticas foi caracterizada detalhadamente por Schneider, (1995). A absorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas.

2.4.1. O Aguapé (*Eichhornia crassipes*)

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) (Figura 2) macrófita da família das *Pontederiaceas*, mais conhecida como "Jacinto d'água", no Brasil recebe ainda os nomes de baronesa, camalote e outros. É uma planta aquática originária da região tropical da América Central, sendo hoje encontrada por mais de 50 países do mundo (Bavaresco, 1998).

É uma planta constituída de 95% de água, consistindo de raízes, rizomas, estolões, pecíolos, folhas e inflorescências. Varia em altura desde alguns centímetros até cerca de um metro, suspensas na água ou fixas no fundo em águas rasas. Apresentam cavidades (aerênquimas) em todas as partes da planta, com exceção da semente, tem peso específico inferior a um, por isso são flutuantes.

Sua produtividade pode alcançar de 150 a 400t.ha⁻¹.ano⁻¹ em locais nos quais a temperatura média é de 27°C e há disponibilidade de nitrogênio e fósforo na água (Pedralli, 1996)



Figura 2. Aguapé (*Eicchornia crassipes*).

Em geral, os aguapés são eficientes na remoção de metais pesados, nutrientes, algas, sólidos em suspensão, organismos coliformes, cor, turbidez e DBO (Roquete-Pinto, 1986). Algumas lagoas de estabilização com aguapés tratando efluentes industriais apresentaram reduções nos teores de nitrogênio total na ordem de 86% e de fósforo total de 75% (Romitelli, 1983).

Alguns pesquisadores como Záková *et. al* (1994), mostram que o uso do aguapé é viável para tratar efluentes com concentrações de 0,4-0,5 g.m².d⁻¹ em países de clima frio da Europa Central, estando as lagoas sob condições especiais de cobertura. Lenzi *et. al* (1995), ao estudar sua eficiência na despoluição de águas ácidas de minas abandonadas, concluiu que a *E. crassipes* possui alto poder de absorção de metais pesados.

2.4.2. A *Salvinia* (*Salvinia* sp.)

A *Salvinia* sp. (Salviniaceae) é uma samambaia livre-flutuante que consiste basicamente em um sistema de brotos. O módulo morfológico básico é um ramo. Cada ramo consiste em um talo contendo três folhas um broto de apical e dois laterais que brotam e podem se desenvolver em ramos novos. As duas folhas são verdes e flutuam, possuem na sua superfície pequenos cabelos que funcionam como repelentes da água (Figura 3). As verdadeiras raízes estão ausentes; e a terceira folha adaptou-se e submergiu absorvendo água e íons funcionando basicamente como uma raiz (Forno e Harley, 1979).

A *Salvinia* spp. é macrófita comum de água doce, sob condições favoráveis é rapidamente disseminada por propagação vegetativa, colonizando extensas superfícies de água em um tempo reduzido. (Peixoto *et. al*, 2005)

As elevadas taxas de crescimento, e a sensibilidade das plantas de *Salvinia* a diferentes agentes tóxicos, justificam sua utilização como espécie “sentinela” e bioindicadora de poluição em ecossistemas aquáticos (Gardner & Al-Hamdani, 1997).

Sua reprodução se dá por alguns filamentos de folhas submersas que podem desenvolver cadeias ou agrupamentos (nós). Estes nós se fragmentam do talo principal, sendo que cada fragmento tem até cinco brotos dormentes.

Os fragmentos se dispersam principalmente com a ação do vento, correntes de água, inundação, e atividades humanas. Alguns brotos podem estar dormentes e podem sobreviver por longos períodos em condições secas, em períodos de até dois anos. Com ótimas condições, as plantas podem dobrar sua biomassa em 2-3 dias. (Forno e Harley, 1979).

Habita ambientes de águas lânticas de lagos, lagoas, reservatórios, rios, pântanos, fossos, campos de arroz. Cresce melhor em água rica em nutrientes e em climas tropicais. Tolerância moderada de temperatura, um pouco de salinidade, e congelamento ocasional, mas não por períodos prolongados.

Alguns aspectos de sua biomassa são apresentados na Tabela 1.



Figura 3. *Salvinia sp.*

Tabela 1. Propriedades da biomassa da *Salvinia sp.*

Propriedade	<i>Salvinia sp.</i>
Forma das partículas	lamelar/acicular
Massa específica aparente	0,13 g/cm ³
Massa específica real	1,1 g/cm ³
Retenção de água	4,2 g/g
Área superficial	270 m ² /g
Comportamento de troca iônica	catiônico fraco
Concentração de grupos carboxila	0,9 meq/g
Concentração de grupos oxidrila	2,2 meq/g
Comportamento partição água/hexano	hidrofóbico
Teor de proteínas	11,50%
Teor de carboidratos	77,20%
Teor de lipídeos	1,10%
Teor de cinzas	10,20%

Fonte: Schneider (1995)

2.5. Indústria do Couro

O setor de couros passou por importantes mudanças nos últimos decênios, tanto localmente como mundialmente. Internamente, observa-se que o setor de curtumes pertence a uma cadeia produtiva em mudança, seja pela maior exposição ao comércio internacional, seja pelo crescimento de novos ofertantes.

Alterações nas condições competitivas vêm sendo notadas na indústria de curtumes. Desde a década de 1970, ela perdeu força frente aos fornecedores de matéria-prima, em função do crescimento dos frigoríficos, e frente aos clientes, especialmente a indústria calçadista (BNDS, 2002).

No plano mundial, a mola propulsora das mudanças foi o deslocamento do pólo produtor de sapatos e da indústria de curtimento dos países desenvolvidos para os em desenvolvimento.

O setor de curtumes tem crescido significativamente nos países em desenvolvimento, deslocando-se a produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coreia e Argentina.

A produção mundial de couros e peles foi de 322 milhões de unidades em 2000, distribuída por Índia (12,5%), Estados Unidos (12%), Brasil (10,8%) e China (11%).

No Brasil a produção de couros cresceu cerca de 48% produzindo 32,5 milhões de peles em 2000, com taxa média anual de expansão de cerca de 4% no período. Em 2000, o consumo nacional foi de 35,5 milhões de couros, dos quais 3 milhões importados e as aquisições feitas no exterior expandiram-se 4,8% ao ano em média na década passada (MDIC, 2000).

Em 2004, a produção total do país foi de cerca de 36,5 milhões de couros, sendo que aproximadamente 26,3 milhões de couros foram exportados, representando 72,1% da produção. Os principais destinos foram Itália, Hong Kong, China e Estados Unidos, nesta ordem (CICB, 2005)

De acordo com dados da Food and Agriculture Organization (FAO) em 2001, o Brasil foi o quinto produtor de couro de bovinos, atrás dos Estados Unidos, Rússia, Índia e Argentina, apesar de o rebanho ocupar a segunda posição no efetivo total. Sua participação no rebanho mundial é de 11,2% e na produção total de couros, 10,8%.

Em 2003, o Brasil passou a ter um dos maiores rebanhos comerciais de bovinos do mundo, com 195,5 milhões de animais (IBGE, 2003). Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), apenas o setor de peles e couros bovinos gerou, no ano de 2000, aproximadamente US\$ 1,85 bilhão em divisas.

A produção brasileira de couro está concentrada nas regiões Sul e Sudeste que, juntas, são responsáveis por cerca de 72% da produção total e registram o maior número de curtumes. Os principais estados produtores são Rio Grande do Sul, com 23,5%, e São Paulo, com 23%, além de Paraná, com 12%, e Minas Gerais, com 10% do volume produzido.

Das exportações totais de couro e calçados em 2001, US\$ 2.479 milhões, o setor de couro participou com 35%. A indústria de curtumes registra superávits, e, em 2001, o saldo obtido foi de US\$ 678 milhões e alcançaram-se exportações de US\$ 863 milhões e importações de US\$ 185 milhões (BNDS, 2002) .

2.6. Caracterização dos curtumes

A produção de couro começa na atividade pecuária, seguida pelo abate dos animais, o descarte nos abatedouros e a aplicação de conservantes. A pele, nesse estágio, é tratada no frigorífico ou vendida para os curtumes, onde é submetida a outros processos até que se obtenha o couro.

Os curtumes podem ser caracterizados de acordo com sua etapa de processamento do couro (Claas & Maia, 1994).

. Curtume de Wet Blue – Desenvolve o primeiro processamento de couro, qual seja, logo após o abate, o couro salgado ou em sangue é despelado, graxas e gorduras são removidas e há o primeiro banho de cromo e o couro passa a exibir um tom azulado e molhado.

. Curtume de Semi-Acabado – Utiliza como matéria-prima o couro wet blue e o transforma em couro crust (semi-acabado).

. Curtume de Acabamento – Transforma o couro crust em couro acabado.

. Curtume Integrado – Realiza todas as operações, processando desde o couro cru até o couro acabado.

A exportação de couro bovino, majoritariamente wet blue, aumentou de forma expressiva, especialmente para a Europa que, por sua vez, apresenta a maior oferta de couro acabado.

Em termos de valor, as exportações cresceram três vezes entre 1991 e 2001. Cerca de 58% do valor correspondem a exportações de couro wet blue. O volume exportado foi de 17,2 milhões de couros (46% da produção), sendo 61% referentes a wet blue (10,5 milhões de couros) e o restante, a couro crust e acabado.(BNDS, 2002)

2.7. Processamento do couro

Na produção e processamento do couro são envolvidos uma série de processos físicos, químicos e mecânicos (Figura 4), onde são gerados diversos tipos de resíduos. Dentre as etapas de processamento do couro estão: conservação das peles, operação de ribeira e curtimento (Class & Maia, 1994).

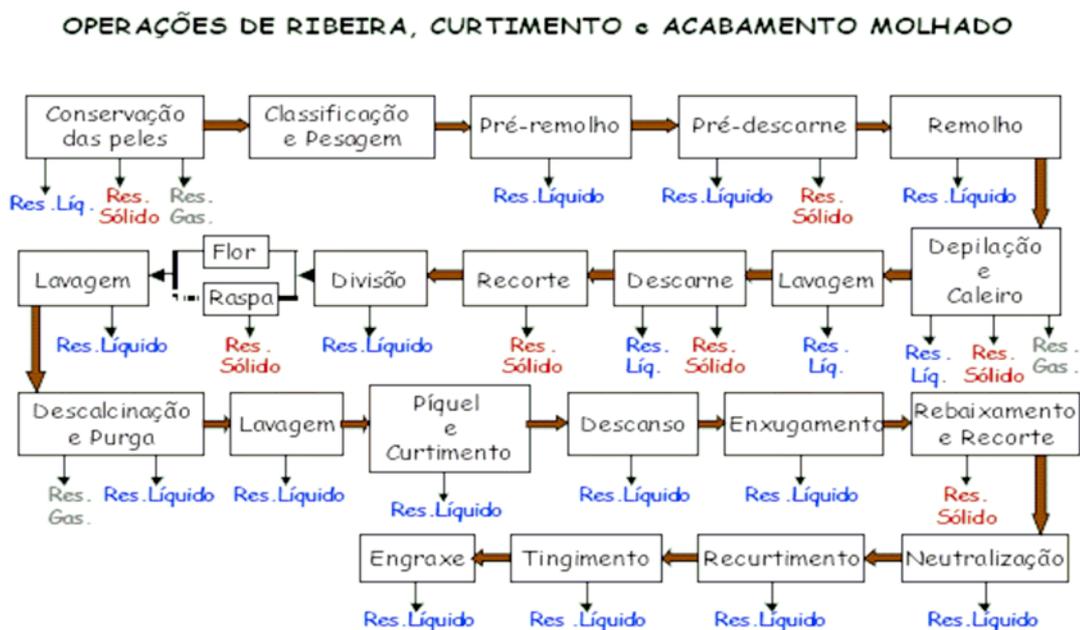


Figura 4. Fluxograma esquemático do processamento de couros nas operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.

Fonte: (Pacheco, 2005)

Conservação das peles

Tem por finalidade interromper a decomposição da pele até o início do processamento. Essa operação baseia-se na desidratação da pele, que impede o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Geralmente, o cloreto de sódio (NaCl) é o agente mais empregado na conservação das peles. A desvantagem de sua utilização consiste na alta quantidade empregada que pode chegar a 500 mg.kg^{-1} de pele, que deverá ser eliminado durante o processamento, gerando um efluente com alta concentração de sódio (Class & Maia, 1994).

Recuperação do sal empregado na conservação

É realizada mediante o batimento das peles em tambores rotativos gradeados. O sal recuperado pode ser empregado novamente na salga de peles. A retirada do sal das peles tem por finalidade facilitar os processos subseqüentes e reduzir a concentração de NaCl nos efluentes.

Operação de ribeira

Consiste na preparação das peles para o curtimento, sendo dividida nas seguintes etapas: pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descame e divisão, desencalagem, purga e píquel.

Pré-remolho: Processo que visa a lavagem das peles para retirada do sal e hidratação parcial. Nessa etapa são utilizados aproximadamente 2000 L de água por quilograma de pele (Martins, 2005).

Pré-descarne: Tem por finalidade retirar, restos de gordura e carne ou fibras não aproveitáveis, deixadas pelo frigorífico. O resíduo produzido nessa etapa pode ser utilizado como matéria prima para a produção de sebo.

Remolho: Visa repor o teor de água apresentado pelas peles antes da etapa de conservação, eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares. O volume de água utilizado pode chegar a 3000 L.kg^{-1} de pele. Os produtos químicos mais utilizados são: hidróxido de sódio ($1,0\text{-}2,0 \text{ g L}^{-1}$), hidróxido de amônio ($1,0\text{-}3,0 \text{ g L}^{-1}$), tensoativos não iônicos ($1,0\text{-}2,0 \text{ g L}^{-1}$), bactericidas derivados de carbamatos ($1,0\text{-}2,0 \text{ g kg}^{-1}$ de pele) e enzimas proteolíticas de origem bacteriana ($1,0\text{-}2,0 \text{ g L}^{-1}$) (Martins, 2005 apud MK Química do Brasil, 2004).

Depilação e caleiro: Nessa etapa são empregadas técnicas que visam remover os pêlos e o sistema epidérmico, bem como preparar as peles para as etapas posteriores. Na depilação os íons hidroxila e sulfetos, juntamente com as enzimas proteolíticas, são responsáveis pela remoção química dos pêlos. Já a etapa de caleiro é responsável pela abertura, intumescimento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras, preparando a pele para o curtimento.

Vários são os sistemas de depilação e caleiro utilizados. O mais comum, muito embora apresente graves problemas de poluição, é o cal-sulfeto. Nesse sistema, o pH fica em torno de 11,5 a 12,0 e o volume de água a ser utilizado pode chegar a 3000 L.kg⁻¹ de pele. Os produtos químicos mais utilizados são: cal hidratada (20,0 a 50,0 g.kg⁻¹ de pele) e sulfeto de sódio (20,0 a 40,0 g.kg⁻¹ de pele) (Class & Maia, 1994 e Barros *et. al*, 2001).

Visando minimizar a carga de poluentes gerada no sistema cal-sulfeto, os curtumes vêm adotando a reciclagem do efluente do caleiro e substituição de parte da cal e sulfeto por outros produtos (aminas, complexo organo-fosfatado e álcalis) (Martins, 2005 apud MK Química do Brasil, 2004). Parte do efluente gerado nessa etapa pode ser reciclado. O lodo gerado após a reciclagem recebe o nome de lodo do caleiro.

Descarne e divisão: O descame tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Nesse processo a pele sofre recortes visando aparar e remover apêndices. Em seguida, a pele é dividida em duas partes: camada superficial e inferior. O resíduo gerado nessa etapa é denominado de lodo de carnaça.

Desencalagem: Visa à remoção de substâncias alcalinas ou quimicamente combinadas depositadas nas peles. Nessa etapa são usados sais amoniacais, tais como cloreto de amônio e sulfato de amônio e sais ácidos como o bissulfito de sódio (Class & Maia, 1994).

Purga: Processo que tem por objetivo limpar a estrutura fibrosa da pele por meio da ação de enzimas proteolíticas. As enzimas, juntamente com sulfato de amônio, bissulfito de sódio ou ácidos orgânicos fracos, neutralizam a alcalinidade das peles e retiram materiais queratinosos já degradados (Barros *et al.*, 2001).

Píquel: Visa preparar as fibras de colágenos para uma fácil penetração dos produtos químicos utilizados no curtimento. Os produtos químicos mais utilizados no

píquel são: cloreto de sódio (60,0 a 100,0 g.kg⁻¹ de pele), ácido sulfúrico (10,0 a 15,0 g.kg⁻¹ de pele) e ácido fórmico (5,0 a 10,0 g.kg⁻¹ de pele), podendo também ser utilizados sais de alumínio (5,0 a 10,0 g.kg⁻¹ de pele). A quantidade de água utilizada nessa etapa pode chegar a 1000 L.Kg⁻¹ de pele (Class & Maia, 1994).

Curtimento – Processo que consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível, o couro. Entre os produtos mais utilizados como curtentes estão os Inorgânicos tais como sais de cromo, sais de zircônio, sais de alumínio e sais de ferro, e os Orgânicos como, curtentes vegetais (tanantes vegetais), curtentes sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas.

Enxugamento – operação mecânica que visa remover o excesso de água das peles.

Rebaixamento – Tem a função de igualar a espessura dos couros

Neutralização – Procedimento que elimina os ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral, ou formados durante o armazenamento. Podendo ser divididos em:

Sais de ácidos fracos: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, bórax etc;
Agentes complexantes: polifosfatos, acetatos, formiatos etc. e Sais de tanino sintético: sais de amônio ou de sódio.

Recurtimento – serve para dar características finais ao couro. Pode ser realizado com curtentes minerais (sais de cromo, sais de alumínio e sais de zircônio) e curtentes vegetais (tanino de mimosa, tanino de quebracho e tanino do castanheiro adoçado). Também pode empregar taninos sintéticos, resinas, glutaraldeído etc.

Tingimento – Tem por finalidade dar cor ao couro. Pode ser empregados corantes de caráter aniônico e catiônico.

Engraxe – Processo final que proporciona maciez ao couro. São utilizados óleos de origem vegetal, animal ou mineral de caráter iônico ou não iônico. Os iônicos podem ser aniônicos ou catiônicos. Após esse processo o couro passa ainda por outros processos mecânicos realizados a seco.

2.8. Geração de resíduos

Os curtumes são responsáveis por grande parte da geração de resíduos que afetam o meio ambiente, os quais, gerados no processo de curtimento, são classificados em: gases e emissões, aparas, serragem e lodos da estação de tratamento de efluentes líquidos e aqueles provenientes dos banhos.

Os vários segmentos da indústria de peles e couros implicam numa diferença bastante acentuada no que se refere às características dos resíduos líquidos. Indústrias que processam as peles somente até o curtimento geram efluentes com características diferentes daquelas que realizam os processos até o acabamento (CETESB, 2001).

De acordo com o Centro Tecnológico do Couro, SENAI - Rio Grande do Sul, o consumo total médio atual do setor brasileiro está estimado em 25-30 m³ água.Ton⁻¹ pele salgada – cerca de 630 litros água / pele salgada, em média.

Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), consumiria, em média, aproximadamente 1.900 m³.água/dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 10.500 habitantes, considerando-se um consumo médio de 180 litros de água/habitante.dia⁻¹. (Pacheco, 2005).

Tabela 2. Consumo de água em curtumes.

Etapas do Processo	Consumo de água (m³.Ton⁻¹)
Ribeira (até purga)	7-25
Curtimento	1-3
Pós-curtimento ou Acabamento	4-8
Molhado	
Acabamento	0-1
Total	12-37

Fonte: (Collert & Maia, 2002; IULTCS, 2002)

Desta forma, verifica-se que água é um insumo importante na operação dos curtumes (na formulação dos banhos de tratamento e nas lavagens das peles) e dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto de consumo nos mananciais da região pode ser significativo.

A Tabela 3 apresenta a média dos parâmetros de um efluente líquido homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo, não recicla banhos residuais e procede à oxidação do sulfeto.

Tabela 3. Caracterização de efluente líquido sem reciclagem.

Parâmetros	Concentrações
pH	8,6
Sólidos Sedimentáveis	90,0 ml.L ⁻¹
DQO	7250 mg.O ₂ .L ⁻¹
DBO	2350 mg.O ₂ .L ⁻¹
Cromo Total	94,0 mg.L ⁻¹
Sulfeto	26,0 mg.L ⁻¹

Fonte: Claas & Maia,(1994)

A Tabela 4 apresenta a média dos parâmetros de um efluente homogeneizado, após peneiramento, de uma indústria que processa curtimento ao cromo e recicla os banhos de caleiro e curtimento.

Tabela 4. Caracterização de efluente líquido com reciclagem.

Parâmetros	Concentrações
pH	7,5
Sólidos Sedimentáveis	21,0 ml.L ⁻¹
DQO	4000 mg.O ₂ .L ⁻¹
DBO	1800 mg.O ₂ .L ⁻¹
Cromo Total	15,0 mg.L ⁻¹
Sulfeto	10,0 mg.L ⁻¹

Fonte: Claas & Maia,(1994)

Percebe-se que dejetos contêm grande quantidade de material putrescível (proteínas, sangue e fibras musculares) e de substâncias tóxicas (sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre, compostos arsenicais), que produzem gás sulfídrico que pode tornar o corpo de águas receptoras impróprias para o consumo humano e atividades agrícolas e industriais.

O reciclo dos banhos residuais utilizados no processo de curtimento consiste na recuperação do banho residual propriamente dito ou precipitado do cromo deste banho, para uso no curtimento de peles de lotes seguintes. Essa prática reduz consideravelmente as cargas tóxicas, representadas por elevadas concentrações de cromo trivalente no efluente, a qual seria extremamente nociva aos microrganismos

que atuam no tratamento secundário. Outro inconveniente da não reciclagem dos banhos residuais de curtimento é a elevada concentração de sulfatos no efluente, proveniente do sal curtente, o sulfato de cromo (CrSO_4OH). (CETESB, 2001)

O cromo é o principal problema dos curtumes e é o insumo utilizado pela maioria das empresas no processo de curtimento. Os resíduos com a presença de metal cromo, segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT, são classificados como resíduos classe I – perigosos, necessitando de tratamento e disposição específica.

Conforme Jordão *et. al* (1999), a toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr^{+6} , e outras sobre a possibilidade de íons Cr^{+5} também o serem; os íons Cr^{+3} , entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas.

Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de crômio trivalente, dependendo de alguns parâmetros físico-químicos característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr^{+3} à Cr^{+6} , acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Reações químicas que convertem o Cr^{+3} a Cr^{+6} e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração (Jordão *et. al*, 1999).

Segundo Castilhos *et. al*(1999), apesar do Cr^{+3} não apresentar-se na forma oxidada, o seu acúmulo constante, associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas, baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, podem promover a sua oxidação para formas hexavalentes (Cr^{+6}) de alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados típicos de parâmetros físico-químicos e biológicos, medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos.

Tabela 5. Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos – distribuição por etapas básicas ou macro-etapas do processo (matéria-prima: peles bovinas salgadas; dados em kg / t pele).

Etapa básica do processo.	Ribeira	Curtimento	Pós-Curtimento/ Acabamento Molhado	Acabamento	Total
Uso de Água	7-25	1-3	4-8	0-1	12-37
DQO	120-160	10-20	15-40	0-10	145-230
DBO	40-60	3-7	5-15	0-4	48-86
Sólidos Suspensos	70-120	5-10	01-10	0-5	85-155
Cromo (Cr ⁺³)		2-5	01-02		3-7
Sulfeto	2-9				2-9
N- Total	9-14	0-1	01-02		10-17
Cloreto	120-150	20-60	05-10		145-220
Sulfato	5-20	30-50	01-10		45-110
Olhos e Graxas	5-8	1-2	03-08		40-100
Sólidos Dissolvidos total	200-300	60-120	40-100		300-520

Fonte: Pacheco, 2005; Class & Maia, 2004.

No Brasil, a resolução nº 357, de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA Nº 357), estabelece os padrões brasileiros de emissões de efluentes de qualquer tipo de fonte em corpos d'água.

2.9. Tratamento de dejetos de curtume

Segundo Claas & Maia, (1994) os processos de tratamento aplicáveis aos curtumes podem ser os seguintes:

Tratamento físico-químico ou primário: Constitui de um líquido extremamente complexo quanto á percentagem que cada banho ocupa em relação volume total de efluentes gerados. São encontrados facilmente em um despejo dessa natureza: sais, bases e ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos inorgânicos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos

aromáticos, metais como Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , e Fe^{+3} , Al^{+3} , pigmentos e uma série de outros compostos, em menor concentração. (CETESB, 2001)

O tratamento primário irá proporcionar uma grande redução da toxidez que caracteriza o efluente bruto homogeneizado, permitindo ao tratamento biológico operar em condições mais favoráveis ao desenvolvimento de microrganismo depuradores da matéria orgânica resultante.

Todo mau funcionamento ou erro operacional verificado no tratamento primário irá se refletir ao longo de todo o sistema depurador podendo ocasionar morte de microrganismos e até o colapso das unidades de tratamento biológico.

Como exemplo, podemos citar casos em que a oxidação do sulfeto residual no tratamento físico-químico não ocorre eficientemente. Como consequência, uma oferta muito grande de sulfeto chegará até o tratamento biológico que, além de seqüestrar o oxigênio livre necessário aos processos biológicos de depuração, acarretará problemas de desprendimento de H_2S ao longo da planta depuradora, originando a formação de maus odores.

Entre as etapas compostas no tratamento primário estão: oxidação catalítica de sulfetos, gradeamento, remoção de óleos e graxas, graxaria, peneiramento, homogeneização, medição da vazão, ajuste de pH, floculação, clarificação. Pode ser acompanhado de aeração artificial para oxidar os sulfetos e sais de ferro.

a) Oxidação catalítica de sulfetos - em curtumes de processo completo as etapas que ofertam sulfeto em seus banhos residuais representam cerca de 28% do volume total de despejo.

O sulfeto presente nos despejos de curtume é o composto de alta toxidez que gera o maior desconforto nas instalações de tratamento. Solúvel em soluções aquosas alcalinas, com o aumento do potencial hidrogeniônico (abaixamento dos valores de pH), o íon sulfeto acaba ligando-se ao íon hidrogênio presente na solução, formando H_2S , sulfeto de hidrogênio, ácido sulfídrico ou gás sulfídrico.

A melhor forma de eliminação de sulfeto do efluente consiste na utilização de sistemas de reciclagem do banho de depilação e caleiro principal, pois desta forma, apenas banhos com contribuições secundárias de sulfeto sofreriam a oxidação catalítica, reduzindo as quantidades de catalizador e oxigênio, ou seja, reduzindo custos.

Em um sistema de oxidação catalítica convencional, usualmente é empregada uma das três alternativas mencionadas a seguir.

- A oxidação pode ser realizada em um reator aberto (um tanque com volume capaz de receber todos os banhos que contenham sulfeto), com fornecimento de oxigênio – aeração mecânica, insuflação de ar pelo fundo do tanque ou injeção de oxigênio líquido.

- Reator fechado - torre de oxidação catalítica, com insuflação de ar pelo fundo da torre ou injeção de oxigênio líquido e um sistema de exaustão com lavagem de gases.

- Oxidação ocorrendo diretamente no tanque de homogeneização, aproveitando o oxigênio que é fornecido ao sistema pelo equipamento de mistura.

b) Gradeamento – separação dos materiais grosseiros

c) Remoção de óleos e graxas – separação líquido-líquido para óleos e sólido-líquido para graxas. A presença de óleos e graxas pode causar entupimentos dos orifícios e formação de película superficial oleosa nos sistemas biológicos que possa prejudicar a transferência de oxigênio para o meio líquido.

d) Graxaria – tratamento dos materiais com alto teor de óleos e graxas.

e) Peneiramento – remoção de material que, por sua dimensão, não tenha sido removido no gradeamento, ou por sua constituição físico-química, não permita a sua flotação na caixa de gordura.

f) Homogeneização – Tanque que recebe todo o efluente do processo. Maior tanque utilizado no tratamento primário.

g) Acerto de pH – Operação que prepara o efluente homogeneizado para as etapas posteriores do tratamento físico-químico (coagulação e floculação). O valor ideal de pH é aquele no qual a coagulação se dá em tempo relativamente curto, com formação de flocos grandes, clarificado e límpido. Os coagulantes mais empregados são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), o sulfato ferroso (FeSO_4), o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e o cloreto férrico (FeCl_3)

h) Coagulação – formação de flocos capazes de serem removidos na clarificação.

i) Floculação – operação complementar da coagulação que visa a agregar as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso. A floculação é realizada através de moléculas de cadeia longa – polímeros. Excessos de coagulante e floculantes químicos exercem um efeito redutor na biodegradabilidade de um efluente líquido do curtume.

j) Clarificação – visa a remoção ou redução das substâncias sólidas. Em um curtume pode ser feita de duas formas: com auxílio da força da gravidade, por decantação ou por intermédio da flotação.

Tratamento biológico ou secundário: lodos ativados (convencional), lodos ativados por aeração prolongada, lagoas aeradas, biodigestores, leitos percoladores, sistemas biológicos mistos, nitrificação e desnitrificação e filtros biológicos.

Tratamento pós-biológico ou terciário: lagoas de polimento, precipitação química de polimento, carvão ativado, osmose reversa (ultrafiltração), lagoas de maturação e filtros biológicos com macrófitas.

Mesmo que os sistemas de tratamento primário e secundário apresentem resultados compatíveis com a legislação vigente, alguns curtumes, em caráter experimental, tem procurado tomar algumas iniciativas visando ao polimento de seus efluentes antes do lançamento nos corpos receptores. (SENAI, 1991)

Neste sentido, com o âmbito de melhorar a qualidade do efluente final, muitos curtumes vêm adotando soluções alternativas de pós-tratamento de seus efluentes, já empregados em outras industrias oferecendo resultados satisfatórios.

3. METODOLOGIA (Material e Métodos)

A pesquisa foi realizada entre os meses de fevereiro a maio de 2006 na UNIOESTE/*Campus* de Toledo, com o auxílio do Grupo de Monitoramento e Controle Ambiental do Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ. O cultivo das macrófitas foi feito em estufa - ambiente protegido livre da influência da água de chuva.

Para as análises dos traços de metais a pesquisa contou com a parceria dos pesquisadores do Grupo de Física Aplicada e da equipe de técnicos do Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico - LAMFI do Instituto de Física da USP/SP na realização das medidas pela técnica PIXE (próton induced x-ray emission).

3.1. Efluente utilizado

O efluente utilizado para o pós-tratamento no sistema wetland foi proveniente de um curtume de acabamento de couro localizado no município de Toledo - PR, que utiliza como matéria prima o couro wet-blue, e tem como tratamento de seus efluentes líquidos as seguintes etapas (Figura 5): Peneira rotativa (1), Tanque de Equalização (2), Tanque de Coagulação e Floculação(3), Filtro Prensa (3), Decantador Físico-Químico (4) e 2 Lagoas Aeradas em série (5). Para realização deste trabalho utilizou-se o efluente da segunda lagoa aerada.



Figura 5. Sistema de tratamento de águas residuárias empregado no curtume estudado.

3.2. Manejo das macrófitas

As macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* e *Salvinia sp.* foram coletadas de um tanque de piscicultura do Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura – CCAA e depositadas em caixas de 310 litros, 30 dias antes da instalação do sistema. Período este destinado à adaptação biológica das plantas ao novo ambiente (Espinoza-Quinoñes *et. al*, 2005). Este procedimento foi utilizado, antecedendo cada tempo de detenção hidráulica estudado, em que as macrófitas permaneceram no sistema por um período similar ao tempo avaliado para que ocorresse adaptação ao ambiente.

3.3. Testes de Resistência

Para melhor condução dos trabalhos foram realizados testes de resistência com as macrófitas escolhidas, através da diluição do efluente bruto (obtido na

segunda lagoa do sistema de tratamento utilizado pelo curtume), com o intuito de verificar a melhor operacionalização do sistema de tratamento proposto (Espinoza *et. al*, 2005).

Os testes foram realizados em ambiente protegido, utilizando-se de baldes com volume útil de 10 litros com diluições do efluente em água nas seguintes proporções: Efluente bruto (segunda lagoa aerada), 3/4 (75%), 1/2 (50%), 1/5 (20%) e 1/10 (10%). (Figuras, 6 e 7). Para cada macrófita foram avaliadas 3 repetições para cada diluição no período de 7 dias. Cada balde recebeu o mesmo número de plantas para realização do teste.

O delineamento utilizado nos testes foi inteiramente casualizado (DIC), em que foi avaliada a sobrevivência das macrófitas ao final de 7 dias, submetendo à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.



Figura 6. Testes de resistência – *Salvinia sp.*.



Figura 7. Testes de resistência – aguapé (*Eicchornia crassipes*).

3.4. Caracterização dos sistemas wetland e operacionalização

Os sistemas foram baseados em wetlands de fluxo contínuo construídos conforme proposto por Anjos (2003). Cada um foi composto por uma bateria de quatro tanques em forma de calha de PVC apresentando as seguintes características conforme Figuras 8 e 9:

Sistema I – Macrófita utilizada: *Eicchornia crassipes*

Dimensões: 3m de comprimento; 0,40m de largura e 0,20m de profundidade. Volume útil: 215L cada calha.

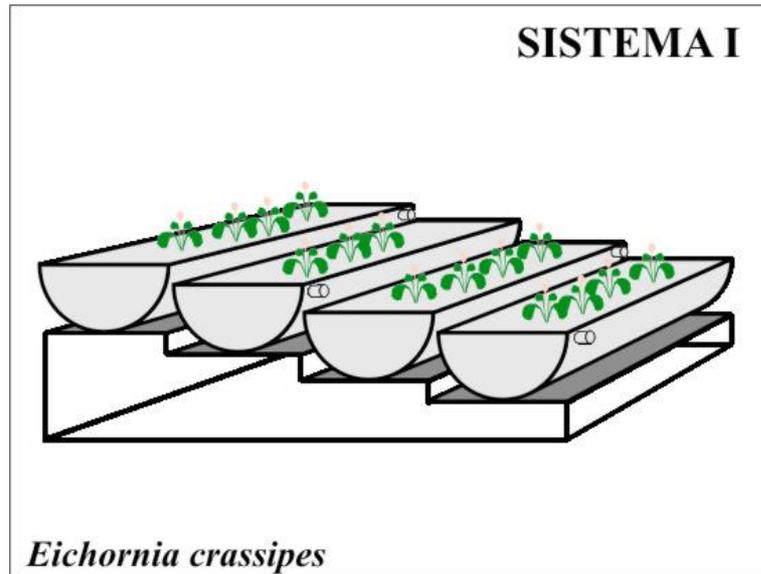


Figura 8. Ilustração do sistema wetland construído – *Eichhornia crassipes*.

Sistema II – Macrófita utilizada: *Salvinia sp.*

Dimensões: 3m de comprimento; 0,25m de largura e 0,125m de profundidade.

Volume útil: 66L cada calha.

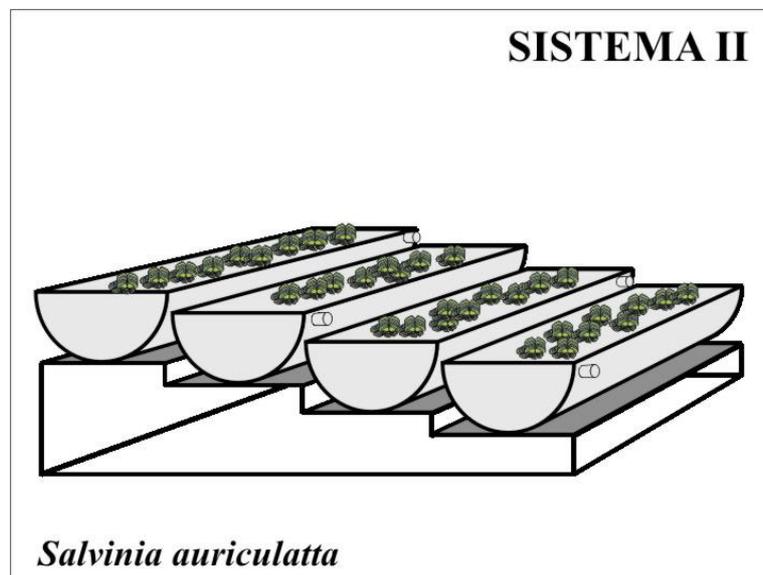


Figura 9. Ilustração do sistema wetland construído – *Salvinia sp.*

As Figuras 10 e 11 detalham os sistemas empregados, o fluxo do efluente e ilustra os pontos amostrais tomados ao final de cada calha, sendo um deles tomado na alimentação perfazendo o total de nove pontos amostrais. As coletas foram realizadas em triplicatas para o tratamento estatístico.

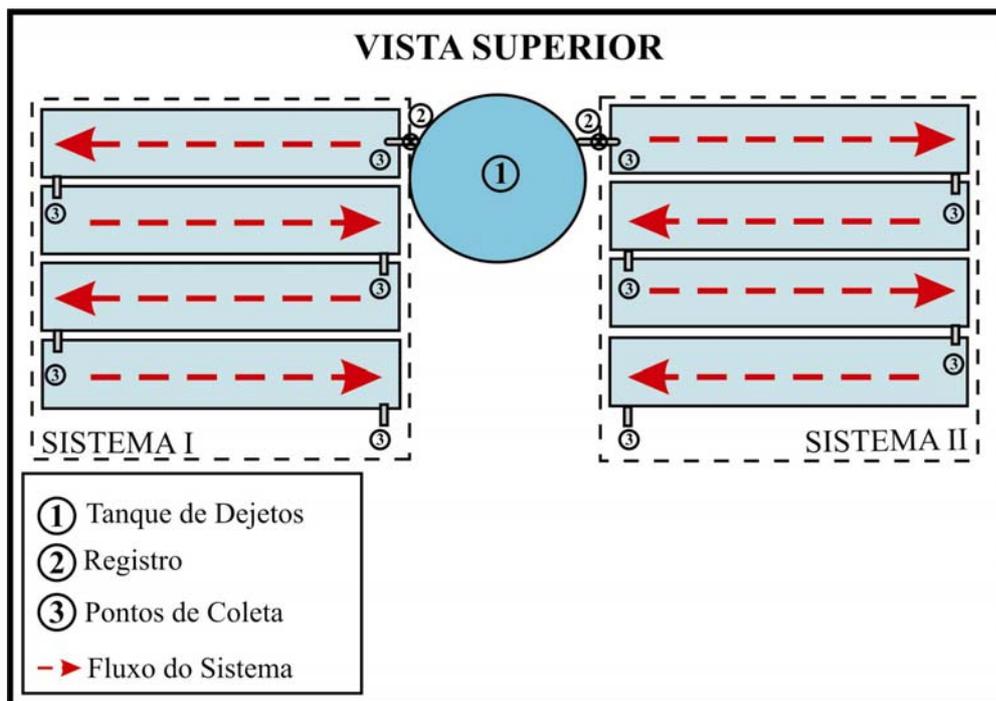


Figura 10. Detalhamento do sistema de operação empregado.



Figura 11. Foto do sistema de tratamento empregado.

A escolha das macrófitas a serem utilizadas foi baseada nas bibliografias consultadas em trabalhos realizados anteriormente, avaliando-se o nível de absorção e o crescimento apresentado pelas mesmas (Espinoza-Quinoñes *et. al*,

2005; Reidel, 2004; Oliveira *et. al*, 2001; Petrucio & Esteves, 2000; Denículi *et. al*, 2000; Romitelli, 1983).

Os tempos de detenção hidráulicas adotados nos sistemas de tratamento foram 8, 6 e 4 dias, operados nesta ordem, em que para cada tempo avaliado empregou-se o mesmo TDH de adaptação das macrófitas, antecedendo o início da tomada de dados para tempo.

A avaliação do sistema ocorreu em 3 amostragens para cada tempo estudado, onde as coletas eram realizadas de acordo com o tempo avaliado, ou seja, a cada 4 dias para o TDH 4, assim sucessivamente, de acordo com Costa, (2004) e Arantes *et. al*, (2002), empregando sistemas semelhantes para o tratamento de efluentes de agroindústria e esgoto doméstico.

No ato da instalação do sistema, as macrófitas aquáticas foram retiradas das caixas, deixadas sobre uma estrutura de tela até que a água em excesso fosse drenada, sendo estas submetidas à pesagem e acondicionamento na densidade de 5,9 kg de plantas por metro quadrado de superfície líquida (Denículi *et. al*, 2000).

Ao final de cada tempo de detenção, as mesmas foram retiradas por estimativa, na qual media-se uma área (um m²) e pesavam-se as plantas existentes na mesma para se saber o quanto as plantas cresceram. Este dado serviu de cálculo para o peso total encontrado na calha e retirar o excesso de plantas para TDH consecutivo, para que a densidade de 5,9 kg de plantas por metro quadrado de superfície líquida fosse mantida (Reidel, 2004).

3.5. Parâmetros Avaliados e seus Métodos de Análises Laboratoriais

Os parâmetros determinados no efluente durante a operação do experimento, bem como os métodos de análises empregados estão descritos a seguir:

- DQO: Método proposto pela CETESB é uma adaptação do método clássico, onde a matéria orgânica é oxidada pelo dicromato, transformado em ácido crômico através do aquecimento em banho de areia, seguida de determinação colorimétrica espectro colorímetro coleman jr. O valor é expresso em termos de equivalente de oxigênio (mg.L⁻¹). A metodologia foi adaptada através do método descrito pela CETESB.

- Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK: análise realizada pelo método do fenato, com digestão da amostra e leitura em espectrofotômetro UV – VIS para uso em 635 nm. Com Concentrações expressas em mg/L de nitrogênio, com 2 algarismos significativos e limite de detecção mínimo de 0,020 ppm de nitrogênio. Os procedimentos experimentais estão descritos segundo Standard Methods (APHA,1995).

- Fosfato Total – análise realizada pela digestão das soluções padrão de fósforo total [0,1, 0,5, 1,0 e 250 mg/L de $P(PO_4)^{-3}$], que fornece leituras espectrofotômetro UV-VIS para uso em 880 nm. Concentrações expressas em mg/L de fósforo de fosfato. Com limite de detecção mínimo de 0,005 ppm de $P(PO_4)^{-3}$. Os procedimentos experimentais estão descritos segundo Standard Methods (APHA,1995).

- pH – medição realizada com medidor de pH Orion de bancada. Método eletrométrico segundo Standard Methods (APHA, 1995);

- O_2 Dissolvido – medição realizada com oxímetro de campo (eletrodo de platina). Método eletrométrico segundo Standard Methods (APHA, 1995);

- A temperatura foi determinada por termômetro digital.

- Metais Pesados: análises realizadas pela técnica de PIXE, onde se induz a emissão de raios-X característicos de uma determinada amostra, irradiando-a com um feixe de íons (prótons ou alfas) com alguns MeV de energia. Os raios-X são detectados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido e o sinal armazenado em um analisador multicanal. A análises dos espectros de raios-X detectados identifica e quantifica os elementos constituintes na amostra. Limitado pela absorção na janela do detector, o método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com $Z>10$, com limite de detecção de 10^{-6} g/g (ppm), ou 10^{14} at/cm² no caso de filmes finos, e precisão absoluta de 5 a 30%. As amostras podem ser pequenas, até o limite inferior de aproximadamente $1\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ de massa.
Preparação dos Alvos Finos: Coloca-se em tubo de ensaio 2 ml de amostra previamente homogeneizada e 20 μl de Ga (solução padrão de 1000 ppm de Gálio), retira-se uma alíquota de 5 μl da mistura pingando sobre um filme de

kimfol, de 0,2 μm , esticado e suportado num anel de PVC de 2,5 cm de diâmetro, e logo secos a temperatura ambiente para serem posteriormente irradiados pela técnica de PIXE. Esquema de montagem dos alvos finos: Na Figura 12, mostra o esquema de montagem das amostras para a técnica PIXE. Curva de calibração do sistema PIXE: Na Figura 13, mostram-se as curvas de rendimento efetivo do sistema PIXE, relativo ao padrão interno Gálio, para raios X das séries K e L, correspondentes para elementos químicos leves ($Z < 40$) ou pesados ($Z > 40$), respectivamente. Cálculo da concentração por PIXE: Pela suas características, o método PIXE permite fazer a quantificação multielementar em cada amostra, através do conhecimento da intensidade fluorescente de cada elemento – área do pico de cada elemento identificado no espectro PIXE -, dos valores do rendimento PIXE de cada elemento – exibido na curva de calibração do sistema, Figura 14, e da concentração do padrão interno adicionado a cada amostra: 10 ppm de Ga. A equação 1 foi utilizada no cálculo das concentrações de cada elemento químico na amostra. Onde A_Z e A_{Ga} são as áreas dos picos fluorescentes do elemento de interesse e do Gálio, respectivamente, $Rend$ é o rendimento PIXE do elemento de interesse relativo ao padrão interno, e C_{Ga} é a concentração de 10 ppm adicionada a cada amostra.

$$C_Z (\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{A_Z}{A_{Ga}} \frac{C_{Ga}}{Rend} \quad (1)$$

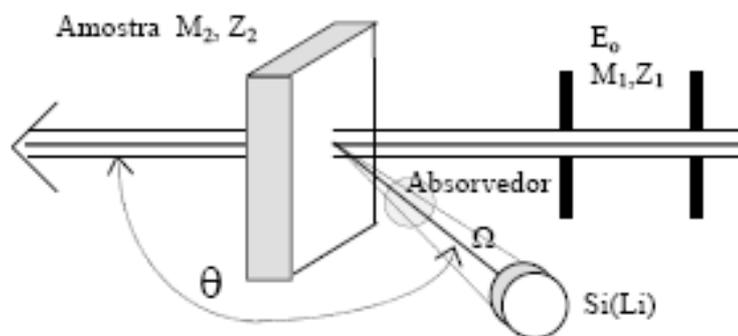


Figura 12. Esquema de montagem das amostras para a técnica PIXE na linha do feixe de prótons provindo do acelerador do LAMFI.

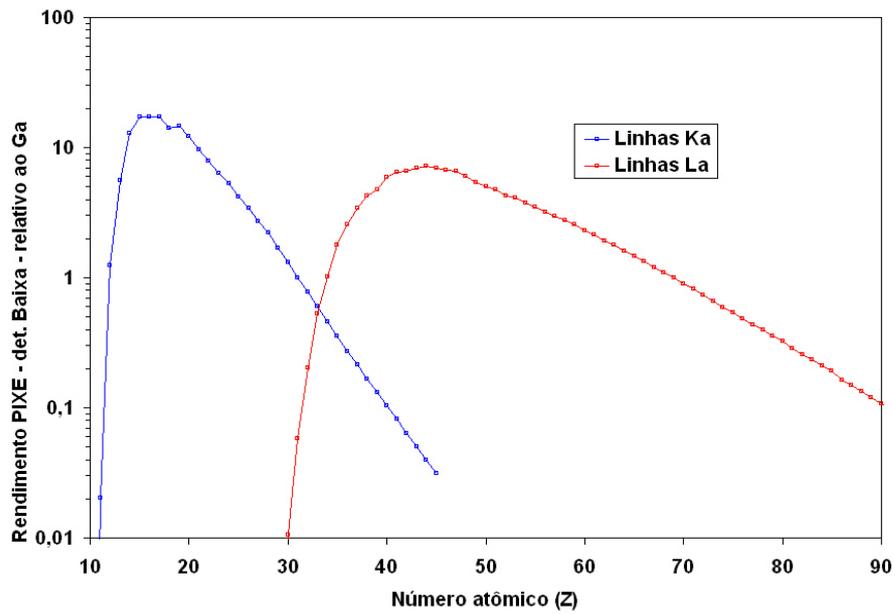


Figura 13. Curvas de calibração do sistema PIXE para raios X das linhas K e L, relativas ao padrão interno de Gálio.

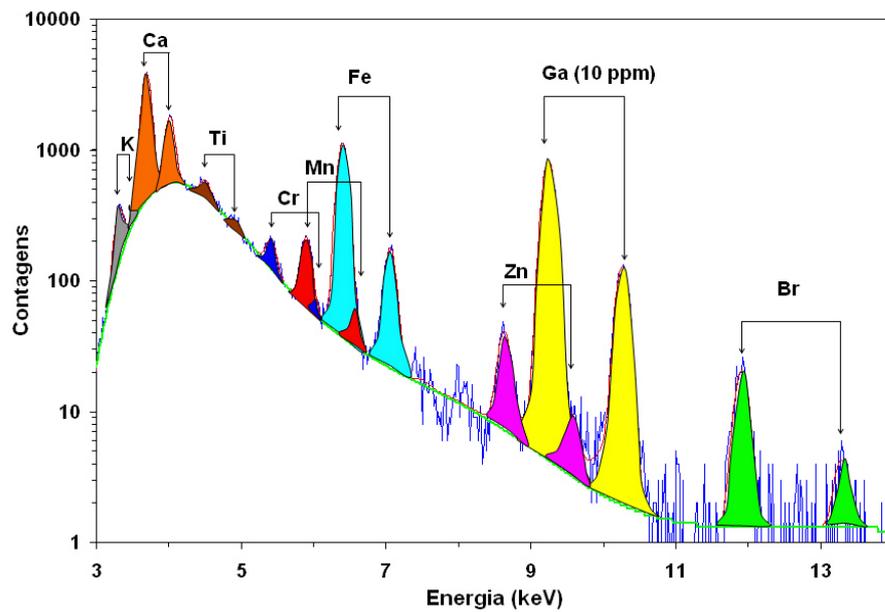


Figura 14. Ajuste do espectro típico de PIXE das amostras aquosas, usando o programa AXIL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização no efluente

A Tabela 6 apresenta os valores médios de concentração dos parâmetros analisados no efluente do sistema de tratamento de águas residuais empregado no curtume, utilizado no durante a realização do experimento.

Tabela 6. Caracterização do efluente trabalhado pós-processo de tratamento de águas residuais empregado no curtume estudado. Valores médios em mg.L^{-1} amostrados durante os TDH avaliados.

* Parâmetro	TDH 4 dias	TDH 6 dias	TDH 8 dias	Média
DQO	1010 \pm 464	618 \pm 597	868 \pm 378	832 \pm 198
N- Total	1,17 \pm 0,14	0,57 \pm 0,16	0,66 \pm 0,04	0,80 \pm 0,32
Fósforo Total	1,47 \pm 0,58	0,34 \pm 0,10	0,48 \pm 0,22	0,76 \pm 0,62
O ₂ Dissolvido	5,40 \pm 1,80	2,87 \pm 2,11	4,53 \pm 3,46	4,27 \pm 1,29
pH	6,53 \pm 0,06	6,21 \pm 0,14	7,10 \pm 0,07	6,61 \pm 0,09
Cromo (Cr)	0,47 \pm 0,07	0,54 \pm 0,21	1,24 \pm 0,23	0,74 \pm 0,42
Ferro (Fe)	2,06 \pm 0,50	2,45 \pm 0,72	3,81 \pm 2,16	2,77 \pm 0,92
Alumínio (Al)	9,46 \pm 1,50	11,15 \pm 0,30	11,62 \pm 4,38	10,74 \pm 1,12
Enxofre (S)	733 \pm 102	1113 \pm 501	937 \pm 75	928 \pm 190

Como se pode observar, ao longo das semanas avaliadas alguns parâmetros analisados apresentaram grandes variações na concentração de nutrientes. Esta variação pode ser percebida ao avaliar os desvios padrões obtidos pelas médias de cada parâmetro nos tempos de detenção hidráulica estudados.

Ao analisar a Demanda Química de Oxigênio se percebe que a carga do sistema dobrou e até quadruplicou em relação às demais amostragens. Para o TDH de 6 dias por exemplo, a relação (maior bruto amostrado / menor bruto amostrado) foi de 4,71 enquanto para os TDH 4 e 8 dias foi de 2,6 e 2,26, respectivamente.

Quanto ao Enxofre a relação (maior bruto amostrado/menor bruto amostrado) foi de 2,5. Em termos de efluente em si, as concentrações brutas de enxofre superaram em muito os padrões médios nacionais para emissões de

efluentes de curtume obtidos por Class & Maia (2004) que fica em torno de 45-110 mg.L⁻¹.

Estas constantes variações nas características do efluente bruto representaram algumas conseqüências no desempenho dos sistemas como por exemplo a mortes das plantas.

4.2. Desempenho dos sistemas

Durante os testes de resistência trabalhados, foram testadas diversas concentrações (vide material e métodos) que, entre elas, optou-se em operar com efluente na diluição $\frac{1}{2}$ (50%) por ter apresentado melhores condições de sobrevivência e tolerância à carga exposta, não apresentando diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostragens.

Nas concentrações superiores à diluição de $\frac{1}{2}$ (50%) as macrófitas apresentaram alta mortalidade apresentando diferença significativa ($p > 0,05$), segundo teste de tukey.

Contudo, conforme observado houve uma elevada variação nas características do efluente, que sofria mudanças bruscas nas concentrações de nutrientes variando entre 2 a 4 vezes sua concentração de uma amostragem para outra. Com isso, os sistemas apresentaram baixo desempenho em relação aos tempos trabalhados e crescimento praticamente nulo.

Como pode ser observado nas Figuras 15 e 16, durante a primeira semana do primeiro tempo de detenção hidráulico avaliado (8 dias), as macrófitas apresentaram bom desempenho e floração.



Figura 15. Sistema Wetland I – Aguapé (*Eicchornia crassipes*).



Figura 16. Sistema Wetland II – *Salvinia* sp..

Conforme Granato (1995) o aguapé possui elevada capacidade de reprodução que ocorre de forma primária por processos vegetativos. Se reproduz por estolões, com o crescimento lateral a partir de rizoma, dando origem a um entrelaçamento que gera a formação de espessas camadas de vegetação (ilhas) e

por reprodução sexuada por auto polinização (Figura 17). Apesar de a planta florescer durante quase o ano inteiro, a liberação das sementes dentro d'água pelo rompimento do fruto maduro só ocorre no início da estação fria ou por falta de nutrientes.

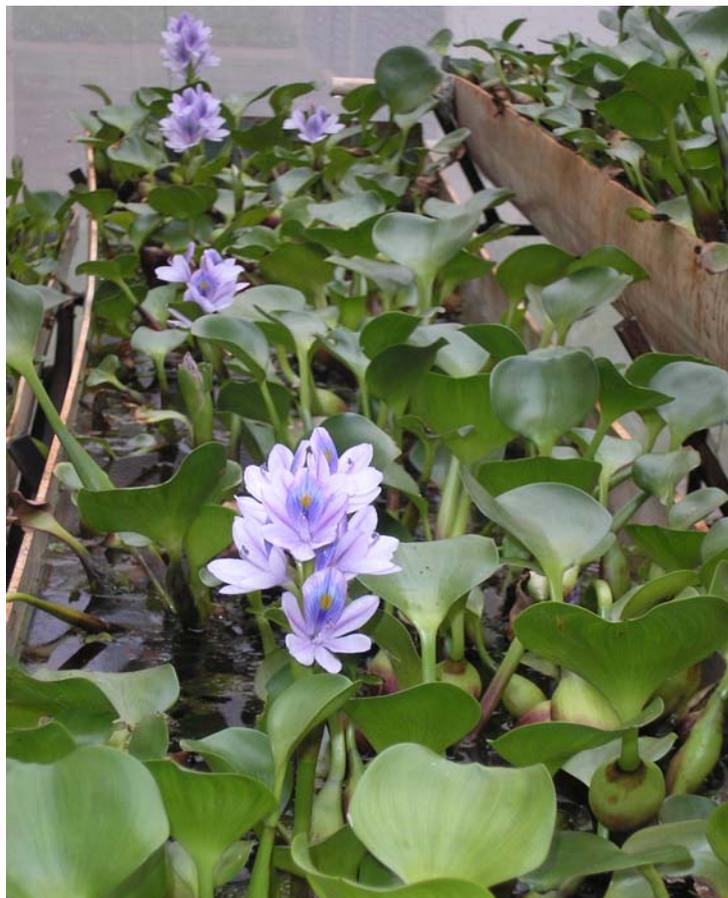


Figura 17. Detalhe do florescimento da planta – Aguapé (*Eicchornia crassipes*).

A partir da segunda semana trabalhada, ocasião da segunda amostragem (TDH 8), foi observada então variações na concentração de alguns nutrientes, onde a carga orgânica (DQO) por exemplo, dobrou em relação à carga operada na primeira semana, enquanto alguns parâmetros como o enxofre (S) se mantiveram extremamente altos em relação aos teores aceitáveis pela legislação vigente. Com isso, o Sistema II (operado com *Salvinia sp.*) não suportou e as macrófitas morreram conforme expresso na Figura 18.

Com a morte das macrófitas no sistema II, optou-se em seguir o experimento com o sistema I, operado com Aguapé (*Eicchornia crassipes*) que tolerou a variação e suportou a alta carga de nutrientes aplicada.



Figura 18. Morte das macrófitas – Sistema II - *Salvinia* sp..

4.3. Comportamento do Sistema I – Aguapé (*Eichhornia crassipes*)

Apesar do Sistema I, operado com aguapé, tolerar as bruscas variações de nutrientes, foi observado um stress nas primeiras calhas levando a uma mortalidade maior que o crescimento da planta (Figura 19). Essa mortalidade foi intensificada com a seqüência dos tempos de detenção hidráulica seis e quatro dias (último) (Figuras 20).

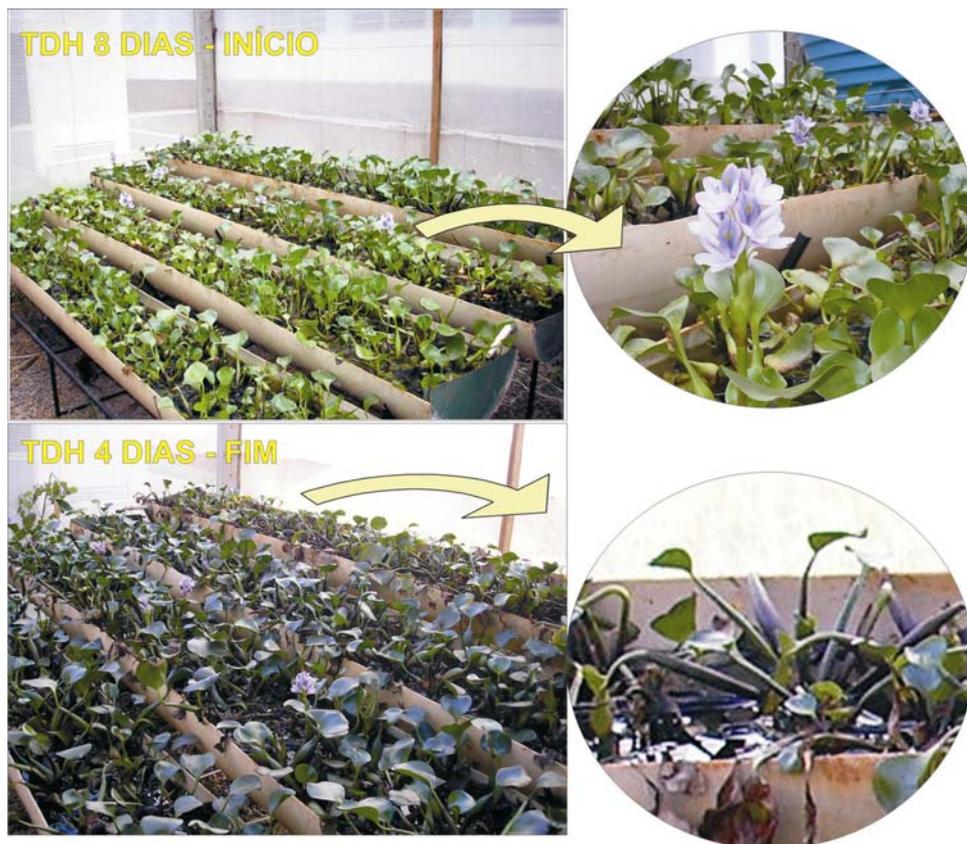


Figura 19. Aparência das plantas do Sistema Wetland I – Aguapé (*Eicchornia crassipes*).

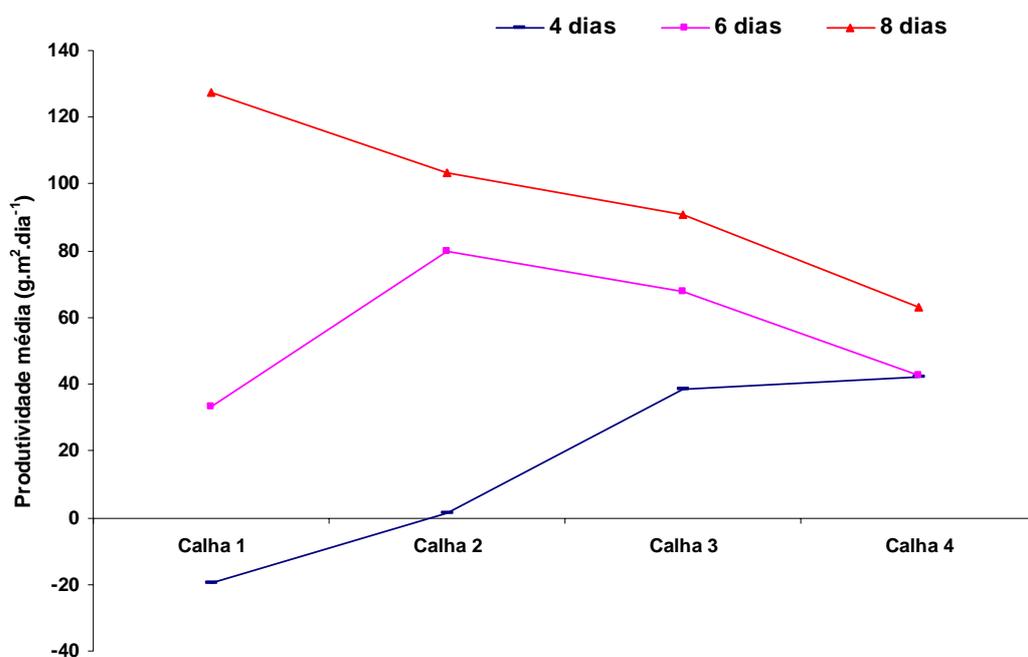


Figura 20. Produtividade média em biomassa (g.m⁻².dia⁻¹) ao longo do sistema de tratamento – Aguapé (*Eicchornia crassipes*).

Observa-se que produtividade das calhas um e dois diminuiu conforme se reduziu o Tempo de Detenção Hidráulica, o que pode ser devido ao menor tempo de crescimento. Entretanto, como se observa para o TDH de 4 dias, o rendimento da primeira calha foi negativo, aumentado nas calhas subseqüentes. Esta queda de produtividade na calha 1, foi observada no TDH de 6 dias aumentando o rendimento nas calhas seguintes.

Esta produtividade negativa ou baixa na calha 1, pode ser explicada pela hipótese de stress, ou excesso de nutrientes na entrada do sistema de tratamento conforme visto item 4.1, que através da diluição do efluente no decorrer das outras calhas tem-se, conseqüentemente, a redução da disponibilidade de nutrientes chegando a níveis aceitáveis pela planta. Este fato, pode ser percebido pelas melhores produtividades nas calhas 2 e 3, onde finalmente, na calha 4, já com efluente apresentando baixas concentrações, a produtividade da planta foi menor.

Reidel, (2004) obteve uma produtividade de até $279,47 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, operando sistema wetland similar, utilizando-se *Eichhornia crassipes* com efluente de frigorífico, enquanto Pedralli (1996), avaliando a produtividade do aguapé em ambientes naturais obteve resultado de $110\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$.

4.4. Temperatura

A avaliação dos perfis da temperatura nos diferentes tempos de detenção, e nos diferentes pontos de coleta permite observar que a temperatura média manteve-se entre 25 a 27 °C. Entretanto, alguns pontos amostrais (TDH) apresentaram elevadas temperaturas, ilustradas pelo desvio padrão elevado, conforme expresso na Tabela 7.

A temperatura média observada foi considerada como a ideal para o desenvolvimento do aguapé, que segundo Pedralli (1996), possui temperatura ótima para desenvolvimento entre 25 a 31° C.

Tabela 7. Temperatura média nos pontos de coleta (°C).

TDH	Temperatura média em °C nos pontos de coleta (°C)						
	Bruto	Calha 1	Calha 2	Calha 3	Calha 4	Média	Amb.
4 DIAS	28 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 3	27	28 ± 1
6 DIAS	25 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	26	30 ± 2
8 DIAS	26 ± 3	25 ± 2	25 ± 1	25 ± 2	24,83 ± 2	25	30 ± 2

De um tempo de detenção para o outro a temperatura das calhas manteve-se semelhante e estável, sofrendo pouca variação de uma calha para outra apesar de serem rasas (0,20 m de profundidade). A temperatura máxima verificada no decorrer do experimento foi de 35° C enquanto a mínima foi de 21°C.

As variações de temperatura também afetam o desempenho de sistemas wetlands, mas não é uma regra para todos os constituintes da água residuária. A capacidade de tratamento tende a decair com a redução da temperatura, mas MO e SST que são removidos também por mecanismos físicos como floculação, precipitação e filtração são menos afetados (USEPA, 1999). Isto pôde ser confirmado por Vymazal (1998) que, avaliando vários resultados experimentais obtidos para leitos cultivados (wetlands) instalados na República Tcheca, verificou que a remoção de DBO₅ não foi dependente da temperatura. Estes resultados também demonstraram que a concentração efluente não apresentou muita variação ao longo do ano, demonstrando a não dependência da temperatura no desempenho de tratamento.

Segundo Valentin (2003), a temperatura do efluente a ser tratado é aproximadamente igual à média diária da temperatura do ar devido às formas dominantes de transferência de energia: ganho pela radiação solar, perda por irradiação, condução, evaporação (predominante em lagoas e em leitos cultivados de fluxo superficial - LCFS) e evapotranspiração (LCFS). Ela influencia a atividade microbiana e a solubilidade do oxigênio na água.

4.5. Oxigênio Dissolvido

Entre os mecanismos de transporte de oxigênio em wetlands estão a difusão atmosférica e a transferência via macrófitas (Platzer, 1999; IWA, 2000; Cooper, 2005; Kayser & Kunst, 2005; Vymazal, 2005).

A difusão ocorre segundo a 1ª Lei de Fick, dado a existência de um ambiente com elevada concentração de O_2 , tal como o ar atmosférico (estimado em $300\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, Platzer, 1999), em relação a um ambiente com menor concentração como os poros do material filtrante, criando-se assim um gradiente de transferência. Kayser & Kunst (2005) reforçam a teoria na qual a difusão de O_2 na água é muito menor do que no ar (cerca de 10^4 vezes menor), sendo necessário, portanto, levar em conta a quantidade de água (ou esgoto) existentes nos poros do maciço.

A transferência de O_2 via macrófitas ocorre, pois estes organismos possuem a habilidade de transportar gases atmosféricos da sua parte aérea até as raízes. Contudo, a maior parte de oxigênio transportado é utilizado pelas raízes e rizomas para a sua respiração, liberando apenas o excedente (Brix, 1997; Cooper *et. al*, 1996; Vymazal, 2005).

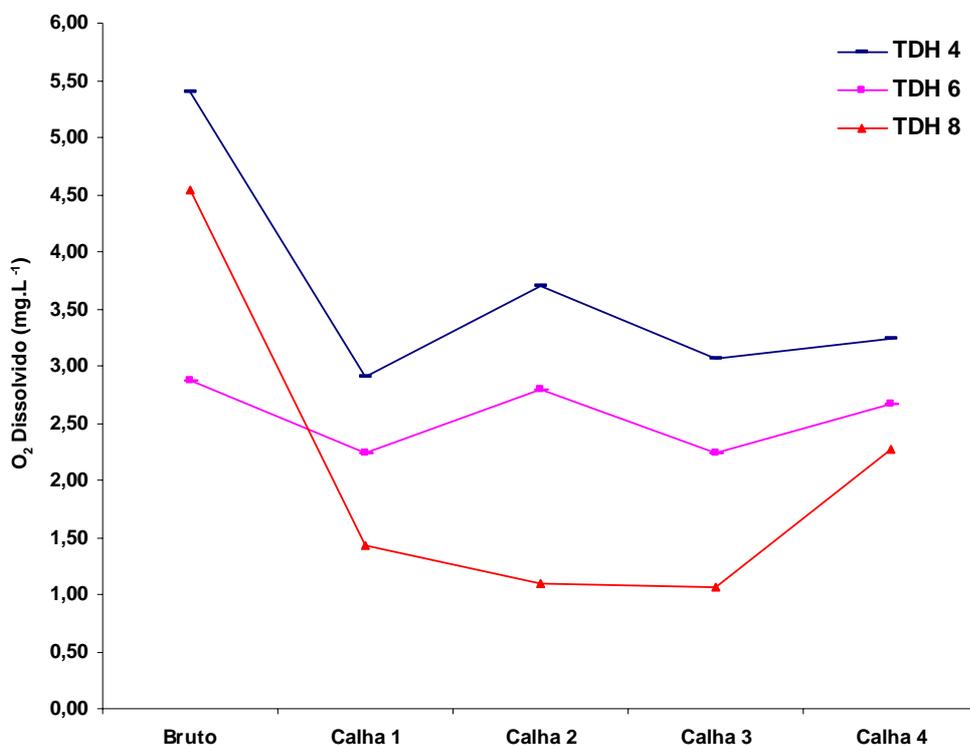


Figura 21. Variações de O_2 dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Conforme observado na Figura 21, percebe-se a clara distinção na concentração de O₂ dissolvido nos três TDH realizados. Percebe-se, entretanto, uma semelhança no comportamento dos tempos 4 e 6 onde a concentração inicial (bruto) é maior que as demais decaindo a partir da primeira calha, ascendendo em seguida, decaindo na calha subsequente. A concentração inicial mais elevada pode ser explicada devido ao maior volume que conseqüentemente apresentou temperatura inferior às demais e/ou pode estar relacionada à falta de macrófitas, onde as mesmas podem afetar diretamente no consumo devido à morte, transferência de O₂ e ao processo de nitrificação (devido ao consumo de bactérias fixadas em suas raízes).

Observa-se que para todos os tempos de detenção, houve aumento na concentração de oxigênio dissolvido na 4^a calha em praticamente todas as amostragens, podendo ser explicada pela redução de nutrientes no sistema como o N, S e P, onde estes interferem diretamente na disponibilidade de O₂ no sistema.

Segundo Esteves (1988), dentre as variáveis limnológicas que apresentam maiores variações diárias, destaca-se o oxigênio dissolvido. As grandes variações diárias das concentrações de oxigênio ocorrem por este gás estar diretamente envolvido com o processo de fotossíntese e respiração e/ou decomposição que, por sua vez, estão diretamente relacionados com o fotoperíodo, a intensidade luminosa, quantidade de material orgânica e temperatura.

A depleção dos níveis de oxigênio dissolvido nos corpos d'água receptores de efluentes orgânicos pode ser atribuída tanto a uma forma direta como indireta. A forma direta de depleção do oxigênio está relacionada com a nitrificação, enquanto a forma indireta está vinculada a bioestimulação de macrófitas aquáticas – plantas no seu máximo estágio de desenvolvimento quando morrem, tornam-se fontes de matéria orgânica para os microrganismos existentes no meio, os quais irão utilizar esta matéria orgânica para sua síntese metabólica tendo o oxigênio como acceptor de elétrons (Sezerino, 2006).

4.6. Demanda Química de Oxigênio - DQO

Os resultados relativos ao cultivo da macrófita aguapé estão expressos na Figura 22 para os tempos de detenção 4, 6 e 8 dias respectivamente.

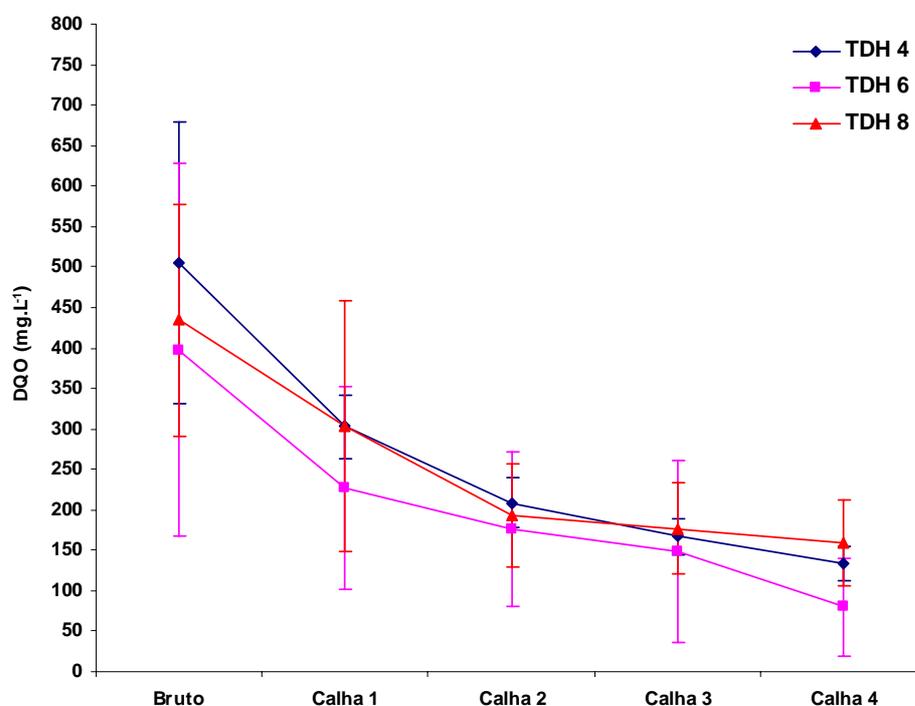


Figura 22. Concentração de DQO ao longo do sistema com aguapé (*Eicchornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias.

A Figura 22 expressa o desempenho do sistema em relação à redução de DQO. Percebe-se que a remoção obtida foi similar para ambos os tempos de detenção, com reduções de 73,41%, 79,91% e 63,46% para os TDH 4, 6 e 8 dias respectivamente. A maior redução foi observada no TDH 6 dias, sendo o que apresentou efluente bruto menor entre os tempos amostrados.

Resultados semelhantes foram obtidos por Sousa *et. al*, (2004) observando que a eficiência da remoção da matéria carbonácea expressa como DQO, variou de 70 a 86% em três sistemas wetland, sendo que os valores médios da concentração da demanda química de oxigênio dos efluentes nos três sistemas, durante os três anos de monitoramento, não mostraram diferenças significativas ($p > 0,05$) entre eles, tendo sido operados com a mesma taxa de aplicação hidráulica (23 mm. dia^{-1}).

Quanto ao comportamento do sistema em si, observa-se que para o três tempos de detenção o desempenho foi semelhante, havendo expressiva redução na primeira e segunda calha (> 50%), com pequena remoção subsequente.

Embora o sistema tenha apresentado reduções de até 79%, cabe ressaltar que o foi operado na diluição de ½ (50%), onde a carga orgânica final manteve-se entre 80 – 158 mg.L⁻¹ DQO, portanto dentro teores aceitáveis pela legislação vigente. Contudo, o efluente bruto (sem diluição) atingiu parâmetros de lançamento de 1725 mg.L⁻¹, muito acima da média nacional de lançamentos de efluentes brutos de curtume obtidos por Pacheco, (2005) e Class & Maia, (2004) que é de 145-230 mg.L⁻¹ DQO.

Souza *et. al*(2000), avaliaram sistemas “wetlands”, em escala piloto, sendo cultivados com macrófitas emergentes (*Juncus* sp) utilizando diferentes cargas hidráulicas, durante as vinte e seis semanas observaram eficiências médias de remoção de matéria orgânica (DQO) entre 76 e 84%, para cargas aplicadas variando de 6,58 a 14,2 g DQO.m².dia⁻¹.

A combinação lagoas de estabilização e os constructed wetlands (sob as mais diferentes formas e arranjos), aplicáveis ao tratamento de esgotos domésticos, promovem elevada qualidade de tratamento, apresentando eficiências de remoção superiores a 90% tanto para a fração carbonácea – DQO e DBO₅, como para a fração nitrogenada – NTK presentes nos esgotos (Kayser *et. al*, 2003; Steinmann *et. al*, 2003).

4.7. Fósforo Total

O fósforo não apresenta problemas de ordem sanitária nas águas de abastecimento, mas é o constituinte do efluente que mais está associado a eutrofização das águas superficiais, pois o fósforo é um nutriente essencial para o crescimento de algas, podendo em certas ocasiões conduzir a eutrofização dos corpos d’água, sendo limitado seu lançamento a 0,1 mg.L⁻¹ de fósforo total para lançamentos em ambientes lótico e tributários de ambientes intermediários. (Von Sperling, 1996; CONAMA, 2005).

O fósforo presente nas águas residuárias, quer seja na forma iônica ou complexada, encontra-se geralmente, como fosfato e sua remoção por disposição

dos esgotos em “wetlands” é controlada por processos bióticos e abióticos (Reddy & D’Angelo,1997).

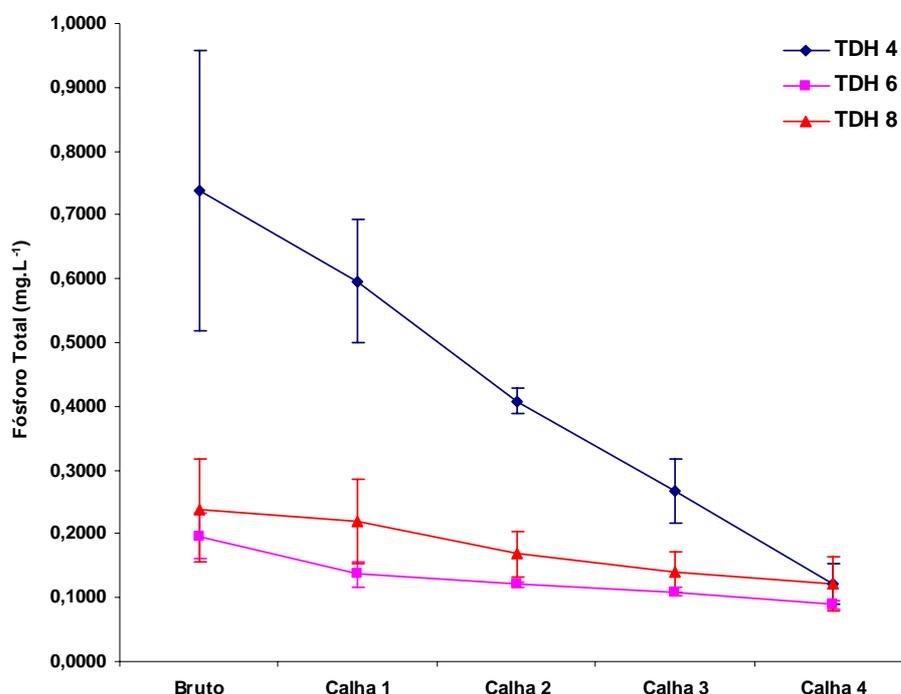


Figura 23. Concentração de Fósforo ao longo do sistema com aguapé (*Eicchornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias.

A Figura 23 demonstra o desempenho obtido pelo sistema wetland para remoção de Fósforo total para os tempos de detenção hidráulica de 4, 6 e 8 dias. Conforme observado, os tempos de detenção 4 e 8 dias apresentaram concentrações iniciais de efluente (bruto) maiores que o tempo de detenção de 6 dias, apresentando também as maiores variações entre as amostragens durante a operação do sistema (calhas 1, 2, 3 e 4), sendo observadas pelos desvios padrões elevados.

Em relação ao comportamento do sistema de tratamento nos tempos avaliados, percebe-se que apesar das grandes variações observadas no tempo de 8 dias, este foi similar ao observado no TDH de 6 dias, apresentando concentrações iniciais (bruto) e finais semelhantes. O tempo de detenção de 4 dias apresentou comportamento distinto aos demais tempos.

Quanto ao desempenho, da mesma forma que o comportamento, o sistema apresentou eficiência na remoção de Fósforo total semelhante para os tempos de 6

e 8 dias com reduções de 54,99% e 48,94% da concentração inicial, chegando a 83,51% com o tempo de 4 dias.

Entretanto, apesar das constantes variações nas concentrações do efluente e porcentagens de reduções diferenciadas entre os tempos avaliados, a concentração final do efluente (calha 4) apresentou resultados semelhantes nos três tempos estudados.

Souza & Bernardes (1996) tratando esgoto doméstico de uma comunidade próxima a Brasília (DF) por uma combinação de reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) com pós-tratamento com leitos cultivados de fluxo superficial (wetland) com *Typha latifolia*, obtiveram remoção de 40% para fósforo total operando com tempo de detenção hidráulica de 65,4 horas.

Apesar dos resultados de reduções apresentarem-se satisfatórios, atingindo concentrações abaixo do exigido pela legislação vigente, cabe ressaltar que o sistema operou com diluição de $\frac{1}{2}$, não apresentando assim condições de lançamento. (CONAMA, 2005).

Quanto ao consumo de fósforo pelas plantas, este ocorre durante a fase de crescimento e principalmente na época de floração. A retirada pode ser significativa em sistemas de baixa taxa quando a colheita da vegetação é praticada rotineiramente. Nestes casos esta pode representar de 20 a 30% da remoção total de fósforo, porém a vegetação usada nos wetlands não é considerada um fator significativo na remoção deste elemento. Se não for realizada a colheita periódica o fósforo volta para o sistema aquático devido ao decaimento natural da vegetação devido à morte (Valentin, 2003).

Como se pode observar, na avaliação geral do sistema para o fósforo total, a remoção ficou entre 50-80%, se enquadrando na bibliografia avaliada que, segundo Reed *et. al* (1995), a remoção de fósforo por aguapés e outras plantas aquáticas fica limitado às necessidades das plantas não excedendo 50-70% do fósforo presente no afluente.

4.8. Nitrogênio Total

A forma de incorporação do nitrogênio na biomassa das macrófitas é a assimilação. Este processo refere-se a uma variedade de processos biológicos que

convertem formas inorgânicas do nitrogênio para compostos orgânicos que servem de reserva para as células e os tecidos das plantas (Kadlec & Knight, 1996).

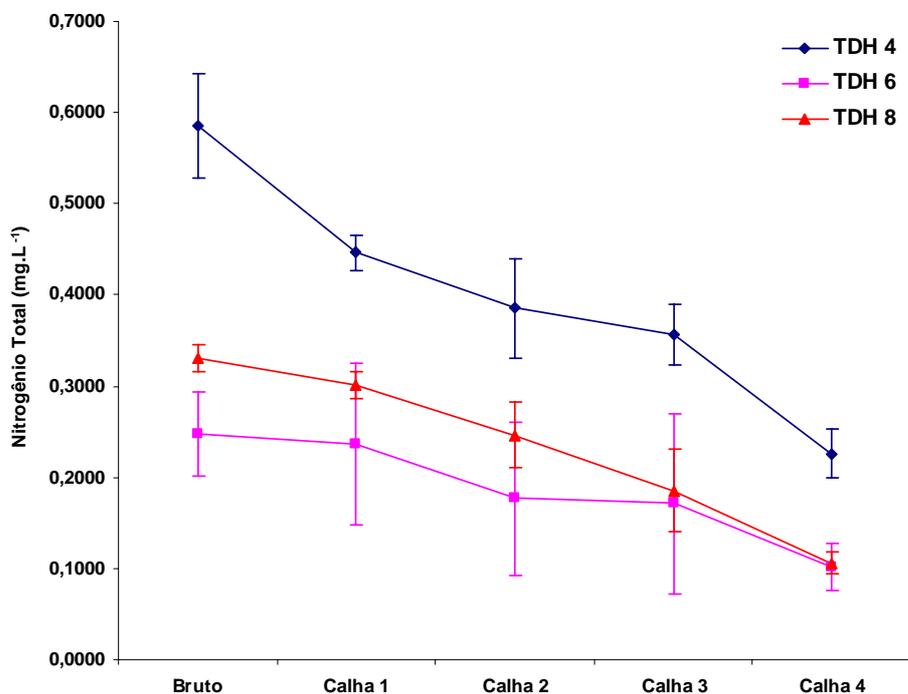


Figura 24. Concentração de Nitrogênio total (NKT) ao longo do sistema com aguapé (*Eichhornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias..

Conforme expresso na Figura 24, a redução porcentual de Nitrogênio Total para os Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias foi de 61,39%, 59,24% e 67,93%, respectivamente. Nota-se que apesar do TDH de 4 dias apresentar concentrações superiores entre as amostragens, o desempenho na redução do Nitrogênio entre os tempos foi semelhante, onde na primeira e segunda calha obteve redução superior a 50%.

Camargo *et. al* (2004) apud Reidel, (2004) compararam a eficiência de três espécies de macrófitas aquáticas na remoção de nutrientes de efluentes de aquicultura e observaram que a macrófita aquática *Eichhornia crassipes* apresentou a melhor eficiência média na remoção de N-total (85,2%).

O nitrogênio é um elemento chave nos ciclos biogeoquímicos existentes nos wetlands construídos. A capacidade de retirada de nitrogênio assimilação pelas macrófitas, e desta forma a quantidade que pode ser removida se a planta for

podada, é aproximadamente, segundo Brix (1997), na faixa de 200 a 2500 kg.ha⁻¹.ano N (0,05 a 0,68g.m².d⁻¹), sob condições de clima temperado. O mesmo autor indica que se as plantas não forem podadas, uma grande quantidade de nitrogênio que fora incorporado à biomassa retornará ao meio devido à morte e decomposição dos seus tecidos.

O sistema apresentou melhores resultados na remoção de Nitrogênio Total nos TDH de 6 e 8 dias. Contudo, foram observadas concentrações finais do efluente (calha 4) entre 0,10-0,22 mg.L⁻¹ N-Total entre dos tempos avaliados, estando entre às concentrações médias nacionais de N-Total para emissões brutas de efluentes da indústria de processamento do couro, obtidas por Pacheco (2005) entre 0,1-0,2 mg.L⁻¹ N-Total para curtumes de couro semi-acabado.

Conforme dito anteriormente, estes resultados expressam a diluição de operação de ½ e, portanto, os resultados obtidos não refletem a real condição do efluente. Contudo, os mesmos se enquadram nos parâmetros de lançamentos exigidos pela legislação vigente fixados em 20 mg.L⁻¹ N-Total (CONAMA, 2005).

Dentre os distúrbios mais agravantes promovidos pelo excesso de N nos corpos d'água, destacam-se: (I) a depleção dos níveis de oxigênio dissolvido na massa líquida; (II) a proliferação de macrófitas aquáticas e algas; (III) a toxicidade aos organismos aquáticos e (IV) os riscos à saúde pública (USEPA, 1993).

4.9. Parâmetros inorgânicos

Na literatura encontram-se inúmeras definições para o termo "metal pesado". Algumas delas baseiam-se na densidade atômica, outras no peso ou número atômico, nas propriedades químicas, sendo que, muitas vezes, este termo é empregado a um grupo de elementos como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) entre outros, que estão normalmente associados a problemas de poluição e toxicidade.

Conforme visto, o processo de curtimento evolve uma série de etapas que consistem na transformação das peles em material estável e imputrescível, o couro, utilizando-se de uma série de íons inorgânicos como metais Cr⁺³, Mn⁺², Fe⁺², e Fe⁺³,

Al³⁺, pigmentos e uma série de outros compostos, em menor concentração. (CETESB, 2001)

Cromo

O cromo é o principal problema dos curtumes e é o insumo utilizado pela maioria das empresas no processo de curtimento. Os resíduos com a presença de metal cromo, segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT, são classificados como resíduos classe I – perigosos, necessitando de tratamento e disposição específica. Tem seu lançamento limitado a 0,5 mg.L⁻¹ de Cr para emissões de efluentes de qualquer tipo de fonte em corpos d'água (CONAMA, 2005).

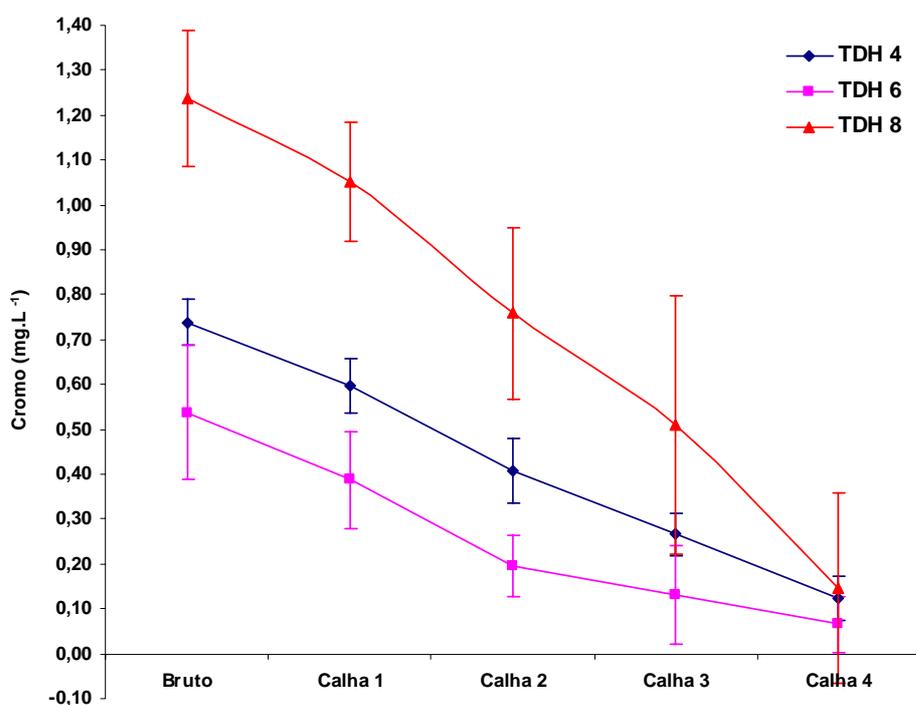


Figura 25. Concentração de Cromo (Cr) ao longo do sistema com aguapé (*Eichhornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias.

Conforme expressa a Figura 25 ao final de todos os tempos de detenção avaliados o cromo apresentou resultados dentro dos padrões de emissões de efluentes pela legislação vigente.

O sistema apresentou comportamento semelhante para todos os tempos de detenção avaliados, mesmo operando com diferentes concentrações brutas de

cromo ($0,47 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr para TDH 6 dias e $1,24 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr para TDH 8 dias), alcançou reduções na ordem de 73,6% 87,7% e 87,2% para os TDH 4, 6 e 8 dias respectivamente.

O sistema alcançou lançamentos finais de efluente (calha 4) entre $0,065$ a $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr, estando entre a média nacional de lançamentos de efluentes brutos obtidos por Pacheco, (2005) e Class & Maia, (2004) foi de $0,1$ a $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr e dentre dos parâmetros exigidos pela legislação vigente (CONAMA, 2005).

Conforme Jordão *et. al* (1999), a toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr^{+6} , e outras sobre a possibilidade de íons Cr^{+5} também o serem; os íons Cr^{+3} , entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas. Entretanto, apesar do Cr^{+3} não se apresentar na forma oxidada, o seu acúmulo constante, associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas, baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, podem promover a sua oxidação para formas hexavalentes (Cr^{+6}) de alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos (Castilhos *et. al*,1999).

Enxofre

Como visto, o tratamento primário de um curtume propicia uma grande redução da toxidez que caracteriza o efluente bruto homogeneizado, permitindo ao tratamento biológico operar em condições mais favoráveis ao desenvolvimento de microrganismo depuradores da matéria orgânica resultante. Entretanto, o mau funcionamento ou erro operacional neste processo irá se refletir ao longo de todo o sistema depurador podendo ocasionar morte de microrganismos e até o colapso das unidades de tratamento biológico.

Como exemplo, podemos citar casos em que a oxidação do sulfeto residual no tratamento físico-químico não ocorre eficientemente, e, como consequência, uma oferta muito grande de sulfeto chegará até o tratamento biológico que, além de seqüestrar o oxigênio livre necessário aos processos biológicos de depuração, acarretará problemas de desprendimento de H_2S ao longo da planta depuradora, originando a formação de maus odores.

O enxofre na forma de sulfeto presente nos despejos de curtume é o composto de alta toxidez que gera desconforto nas instalações de tratamento. Solúvel em soluções aquosas alcalinas, com o aumento do potencial hidrogeniônico (abaixamento dos valores de pH), o íon sulfeto acaba ligando-se ao íon hidrogênio presente na solução, formando H_2S , sulfeto de hidrogênio, ácido sulfídrico ou gás sulfídrico (Class & Maia, 2004).

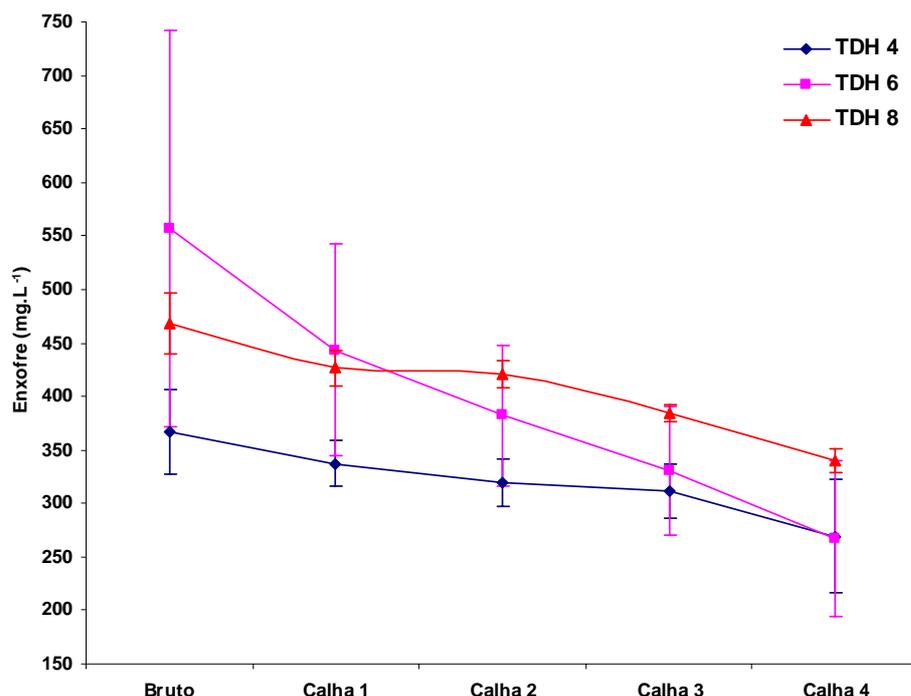


Figura 26. Concentração de Enxofre (S) ao longo do sistema com aguapé (*Eichhornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias..

A Figura 26 expressa o desempenho obtido, bem como, a remoção conseguida pelo sistema wetland para o íon enxofre nos tempos de detenção 4, 6 e 8 dias.

Conforme verificado no efluente em estudo, percebe-se um alto teor residual de sulfeto no sistema de tratamento empregado pelo curtume, podendo este ser o fator limitante encontrado para desenvolvimento adequado do sistema de pós-tratamento proposto em concentrações totais (utilizando-se do efluente bruto).

As concentrações iniciais de operação do sistema (bruto) nos três tempos de detenção hidráulica avaliados foram 366,6, 557 e 469 $mg.L^{-1}$ de S para os TDH 4, 6 e 8 respectivamente, ou seja, muito além dos teores médios de lançamentos

nacionais que giram em torno de 2-9 mg.L⁻¹ de sulfeto e 45-110 mg.L⁻¹ de sulfato. Se desconsiderarmos a diluição ½ foram observadas concentrações de até 1670 mg.L⁻¹ de S. Segundo resolução do CONAMA, (2005), o sulfeto tem seu lançamento limitado a 1,0 mg.L⁻¹ de S para emissões de efluentes de qualquer tipo de fonte em corpos d'água.

Quanto ao desempenho do sistema em si, observa-se que entre os parâmetros avaliados no experimento, o íon sulfeto foi o que apresentou menor taxa de redução, podendo ser explicado pela alta concentração do nutriente no sistema. Apresentou concentrações finais (calha 4) de 269,51, 267,30 e 339,58 mg.L⁻¹ S para os TDH 4, 6 e 8 dias respectivamente, onde o TDH de 6 dias expressou melhores resultados entre os três, porcentagem de redução de 52%, enquanto os tempos 4 e 8 apresentaram 26,5 e 27,6% respectivamente.

A melhor forma de eliminação de sulfeto do efluente consiste na utilização de sistemas de reciclagem do banho de depilação e caleiro principal, pois desta forma, apenas banhos com contribuições secundárias de sulfeto sofreriam a oxidação catalítica, reduzindo as quantidades de catalizador e oxigênio, ou seja, reduzindo também os custos de operação. (Pacheco, 2005)

Ferro

A Figura 27, expressa os resultados obtidos na remoção de ferro nos tempos de detenção avaliados no experimento. Percebe-se que mesmo com variações na concentração do elemento para na entrada do sistema (bruto) nos três tempos avaliados, que a carga operada de Fe esteve dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente fixada em 15,0 mg.L⁻¹ de Fe para emissões de efluentes de qualquer tipo de fonte em corpos d'água (CONAMA, 2005).

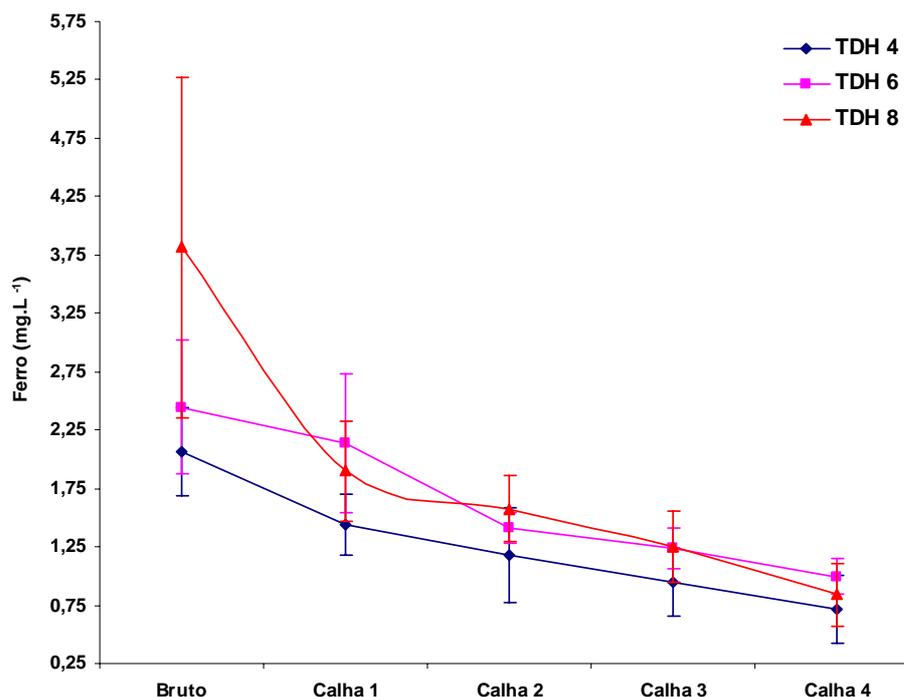


Figura 27. Concentração de Ferro ao longo do sistema com aguapé (*Eicchornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias.

Quanto ao desempenho, o sistema apresentou reduções de 65, 60 e 78% para os tempos 4, 6 e 8 dias respectivamente.

O ferro é utilizado na indústria de curtimento como o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e o cloreto férrico (FeCl_3), utilizados como agente coagulante na operação que prepara o efluente homogeneizado para as etapas posteriores do tratamento físico-químico (coagulação e floculação) (Pacheco, 2005).

Em wetlands naturais, basicamente, o ferro pode estar presente nas águas superficiais no estado de oxidado como Fe^{+2} (íon ferroso) ou reduzido para Fe^{+3} (íon férrico). A oxidação e redução do ferro nas wetlands dependem das condições do potencial de oxi-redução. O íon férrico forma estados complexos com uma variedade de ligantes com o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), fosfato férrico (FePO_4) ou insolúveis adsorvidos pela matéria orgânica (Kadlec & Knight, 1996).

Segundo Souza *et. al*, (2000) a mais importante alteração química que ocorre em wetlands é a redução dos óxidos férricos (Fe^{+3}) a óxidos ferrosos (Fe^{+2}) provocando o aumento da solubilidade deste elemento. Em wetlands construídos para sistemas de abastecimento demonstraram que o ferro pode ser removido de 84,6 até 100% (Lewis, *et. al*, 1999)

Alumínio

O Alumínio tem seu lançamento limitado a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al em ambientes lótico e tributários de ambientes intermediários para emissões de efluentes de qualquer tipo de fonte em corpos d'água (CONAMA, 2005).

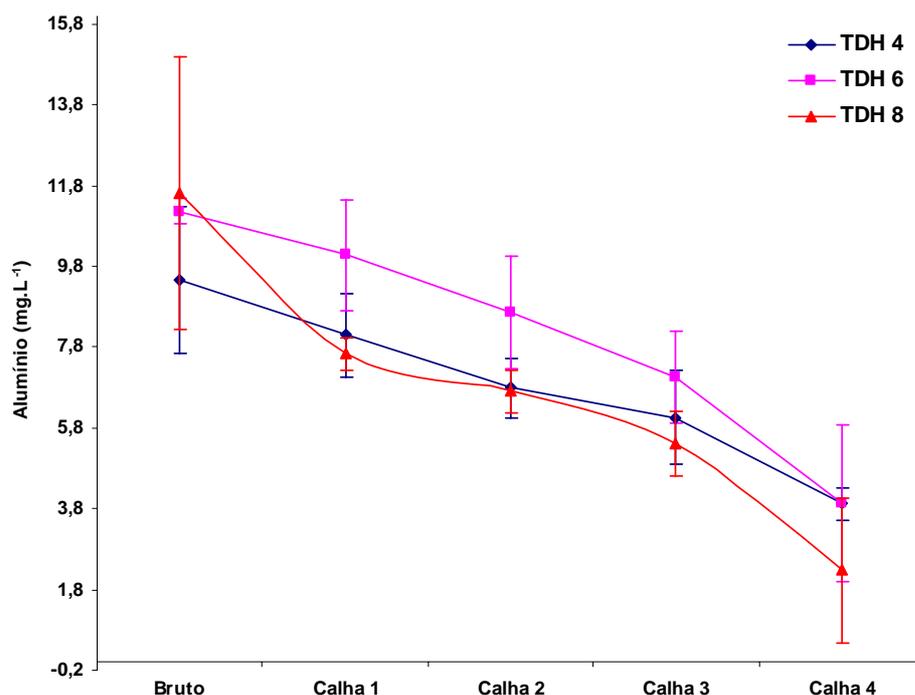


Figura 28. Concentração de Alumínio ao longo do sistema com aguapé (*Eicchornia crassipes*) – Tempos de Detenção Hidráulica de 4, 6 e 8 dias.

Conforme expressa a Figura 28, apesar de apresentar altas concentrações na entrada do sistema wetland, este apresentou boa redução de alumínio com desempenho similar para todos os tempos avaliados verificando reduções de 58,5%, 64,8% e 80,4% para os TDH 4, 6 e 8 dias respectivamente. Embora satisfatórios, as concentrações finais (calha 4) de alumínio apresentaram teores acima dos parâmetros fixados pela legislação vigente.

5. CONCLUSÕES

A partir da operação, ao longo dos tempos de detenção hidráulica de 4, 6 e 8 dias do sistema wetland de fluxo superficial operado com a macrófita aquática *Eicchornia crassipes*, pode-se concluir:

- A produtividade de plantas ($\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) aumentou quando a alta concentração de nutrientes apresentada pelo efluente diminuiu a teores aceitáveis pela planta.
- Com reduções de 73,41% a 79,91% para DQO, 59,24% a 67,93% de Nitrogênio total, 73,6% a 87,7% para Cromo e 60 a 78% de Ferro, o sistema apresentou resultados satisfatórios de remoções, estando entre os limites estabelecidos pela legislação vigente para lançamentos de efluentes para qualquer fonte poluidora.
- Apesar de apresentar remoções de 48,94% a 83,51% para Fósforo total, 26,5% a 52% de Enxofre e 58,5% a 80,4% para o Alumínio, o sistema não conseguiu atingir os padrões mínimos de lançamentos para estes nutrientes.
- O principal limitante do sistema e o provável responsável pela morte das plantas no sistema II foi o Enxofre, na forma de íon sulfeto, onde apresentou concentrações iniciais de operação entre 366 – 557 mg.L^{-1} de S, muito acima dos 0,1 mg.L^{-1} de S estabelecidos pela legislação vigente.
- De modo geral, entre os parâmetros avaliados o tempo de detenção hidráulica de 6 dias foi o que apresentou melhores resultados em porcentagens de remoção.
- Apesar dos resultados promissores em termos de remoção a baixo custo operacional, o sistema apresentou limitações de operação com efluente de curtume trabalhado visto as grandes variações encontradas. Entretanto, sugere-se que o curtume re-avalie o sistema de tratamento primário e secundário empregado no curtume a fim de minimizar as altas concentrações de enxofre encontradas.

6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ANJOS, J. A. S. A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados. São Paulo: Universidade de São Paulo - USP, 2003. (Tese de Doutorado).

ANONYMOUS.. A strategy to stop and reverse wetlands loss and degradation in the mediterranean basin. IWRB and Region Friuli-Venezia Giulia, Italy, p.40, 1992.

APHA. American Public Health Association. Standart methods for the examination of water and wastewater. Washington (DC): APHA; 1992.

ARANTES, L. A. Utilização de lagoas de maturação com aguapé (*Eichhornia crassipes* (Mart. Solms)) no tratamento terciário de efluentes domésticos de uma comunidade rural. Botucatu – SP. 2002. 122 f.. Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, 2002. (Dissertação de Mestrado)

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SEGARRA, V. O processamento de peles. In: BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; GARCIA, P.A (Ed.). Problemas ambientais com soluções catalíticas: I. o cromo no processamento de peles Madrid: Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo, cap. 4, p. 37-63, 2001.

BASSERES, A. Performance des microphytes et des macrophytes dans l'épuration d'effluents organiques à forte charge en ammoniacque. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 1990.

BAVARESCO, A. S. DO L. Lagoas de Aguapés no Tratamento Terciário de Dejetos de Suínos . Florianópolis: UFSC, 1998. (Dissertação de Mestrado).

BNDES Setorial. Panorama do Setor de Couro no Brasil. Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002.

BRAILE, P. M. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 18. ed. São Paulo: CETESB, p.764, 1979.

BRASIL, M. da S; MATOS A. T. de, FIA R. Eficiência e Impactos Ambientais do Tratamento de Águas Residuárias da Lavagem e Despolpa de Frutos do Cafeeiro em Áreas Alagadas naturais. Engenharia na Agricultura, Viçosa, v.11, n.1-4, Jan./Dez., 2003

BRIX, H. Macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? Wat. Sci. Tech., v.35, n.5, p. 11-17, 1997.

BRIX, H.; SCHIERUP, H. H. The use of aquatic macrophytes in water pollution control. Ambio, v. 18, p. 100-107. 1989.

BUHRKE, CREAMY, CROKE, FRET, JENKINS, KANARE, KOSMAN, Book: A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis, Chapter 3: Specimen Preparation in XRF, p. 59-122, 1998.

CAMARGO, A. F. M.; SILVA, G. H. G.; PEZATTO, L. E.; BACARIN, A. E. *et. al*/ Utilização de plantas aquáticas no tratamento de efluentes de aqüicultura. Disponível em: <http://www.unesp.br/propp/dir_proj/UNESP.htm> Acessado em: 15 de jan. de 2004.

CASTILHOS, D. D., VIDOR, C., TEDESCO, M. J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. Rev. Brasileira de AGROCIÊNCIA, v 5 n.3. 228-232. set-dez, 1999.

CEBALHOS, B.S.O.; OLIVEIRA, H.; MEIRA, S.M.B.S.; KONING, A.; GUIMARÃES, A.O.; SOUZA, J.T. River water quality improvement by natural and constructed wetland systems in the tropical semi-arid region of northeastern Brazil. Water Science and Technology, v. 44. n.11/12, p. 599-605, 2001.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. Couro, esse negócio vale ouro e rende muito mais que a carne. Brasília, DF,. p. 4, 2000.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental & SMA-SP – Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Relatório técnico n.º 2 do convênio SMA/MCT n.º 01.0053.00/2001 - efluentes, São Paulo, SP, p.91, 2003.

CHERNICARO, C. A. de L. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Rio de Janeiro: ABES(Projeto PROSAB), p.544, 2001.

CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil. “Brazilian Leather” . (Disponível em http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo/Brasil_producao_couro_cru_imp_exp_de_couros_80_a_2004.xls; http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo/jan_a_dez_2004_Exportacoes_de_Couro_bovino.xls) acesso em 21/02/2005.

CLAAS, I. C; MAIA, R. A. M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre: SENAI/RS, p. 664, 1994.

COLLET, J. J.; MAIA, R. A. M. O mercado brasileiro de couro, Tratamento de efluente de curtume – operação e controle, Tecnologias limpas na indústria do couro. SENAI/RS – Centro Tecnológico do Couro. Curso realizado em Jales – SP, out.2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo, 1999.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2005). Decreto N° 357 de 2005.

COOPER, P. The performance of vertical flow constructed wetland systems with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. Wat. Sci. Tech., v. 51, n. 9, pp. 81-90, 2005

COOPER, P.F.; GREEN, M.D.; SHUTES, R.B.E. Reed beds and constructed “wetlands” for wastewater treatment. Buckinghamshire: WRC Publications, p, 206. 1996.

COSTA, S. M. S. P. da. Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em wetlands construídos. Campinas, Tese de Doutorado, 2004.

DENÍCULI, W.; OLIVEIRA, R. A.; ITABORAHY, C.R.; CECON, P.R. Uso de aguapé na redução de sólidos totais de águas residuárias da suinocultura. Engenharia na Agricultura, v.8, nº1, p.38 – 53, 2000.

DENNY, P.; BAILEY, R., TUKAHIRWA E.; MAFABI, P. Heavy metal contamination of Lake George (Uganda) and its wetlands. *Hydrobiologia* 297, p. 229-239 1995.

DUNBABIN, J. S.; BOWMER, K. H. Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial waste waters containing metals. *Science of the Total Environment* 3, 151-168, 1992.

EGER, P. Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage; The importance of aerobic and anaerobic process. *Water, Science and Technology* 29: 249, 1994.

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência: FINEP, 1988.

FAO. Relatório de Comité de Problemas de Produtos Básicos, Subgrupo sobre Cueros y Pieles, Séptima Reunion, Roma, jun., 2001.

GARDNER, J.L.; AL-HAMDANI, S.H. Interactive effects of aluminum and humic substances on salvinia. *Journal of Aquatic Plant Management*, v.35, p.30-34, 1997.

GRANATO, M. Utilização do aguapé no tratamento de efluentes com cianetos. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Ambiental, n. 5 p. 1-39, 1995.

HARBEL, R.. Constructed wetlands: a chance to solve wastewater problems in developing countries. *Water Science and Technology*, v.40, n.3, p.1- 17, 1999.

HOAGLAND, D.R. & ARNON, D.I. The waterculture method for growing plants without soil. *California Agricultural Experiment Station(Bulletin 347)*,. p. 39, 1950

HUSBAND, J.D.; MARTIN, C.D.; JOHNSON, K.D.. "A review of constructed wetlands treatment technology for industrial wastewater treatment". In: *Proceeding 7th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control*. Lake Buena Vista, Florida, USA, p.1261-1270, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Produção da pecuária municipal 2003*. Rio de Janeiro, v. 31, p. 31, 2003.

IULTCS - INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES. Minutes of the annual meeting of the IUE environment and waste commission – CTC Lyon, França, abril 2002.

IWA – International Water Association. *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*. Scientific and Technical Report No. 8. London, England: IWA Publishing. p. 156, 2000.

JUWARKAR, A.S.; OKE, B.; JUWARKAR, A.; PATNAIK, S.M. Domestic wastewater treatment through constructed wetland in India. *Water Science Technology*, London, v. 32, 3, p.291-294, 1995.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. *Treatment Wetlands*. Boca Raton Lewis Publishes, 1996.

KAYSER, K., KUNST, S. Processes in vertical-flow reed beds: nitrification, oxygen transfer and soil clogging. *Wat.Sci.Tech.*, v.51, n.9, pp. 177-184, 2005.

KAYSER, K., KUNST, S., FEHR, G., VOERMANEK, H. Controlling a combined lagoon/reed bed system using the oxidation-reduction potencial (ORP). *Wat.Sci.Tech.*, v.48, n.5, pp. 167-174, 2003.

KNIGHT, R. L.; KADLEC, R. H. Constructed treatment wetlands: a global technology, In: Water 21 – Magazine of International Water Association. London, IWA p. 57-58, 2000.

KOETZ, P.R.; FARIA, O.L.V.; NUNES, W.A.. Tratamento de efluentes homogêneos de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente. *Agrociência*, v.1, n.1, p.23-29, 1995.

LAUTENSCHLAGER, S. R. Modelagem do desempenho de wetland construídas. São Paulo: USP, 2001. 90 p. (Dissertação de Mestrado)

LENZI, E.; LUCHESE, E. B.; FAVERO, L.O.B.; MALDONADO, G.Z. Níveis de concentração de cobre (Cu) na *Eichhornia crassipes* de ambientes límnicos lênticos e lóticos do rio Paraná, região de Porto Rico. Paraná. Brazil. *Arq. Biol. Tecnol.*, v. 38, nº 2, p. 521 – 531, 1995.

LEWIS, M. A.; MAYER, F. L.; POWELL, R. L.; NESON, M. K.; KLAINÉ, S. J.; HENRY, M. G.; DICKSON, G. W. Ecological functions of wetlands in the landscape. In: *Ecotoxicology and Risk Assessment for Wetland*. Pensacola, SETAC, p. 1-19, 1999.

LEWIS, M.A. Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: a review. *Environmental Pollution*, v.87, p.319-336, 1995.

LOPES-FERREIRA, C. M. O papel de uma região colonizada por macrófitas aquáticas na depuração de efluentes domésticos na lagoa imbuicaca (Macaé-RJ). P. 96, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995. (Dissertação de Mestrado)

MANSOR, M. T. C. Uso de leitos de macrófitas no tratamento de águas residuárias. FEAGRI – Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, Campinas/SP, p.106, 1998. (Dissertação de Mestrado)

MARQUES, D. de M. Terras úmidas construídas de fluxo subsuperficial. In.: CAMPOS, J.R. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e dispersão controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. 405p., cap. 15, p. 409 - 435.

MARTIN, M. A. Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo. Piracicaba: USP, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 62p. 2005. Dissertação de mestrado.

MATAGI, S. V. The effect of pollution on faunal distribution in Bwaise and Nakivubo channels, Kampala. M.Sc.Thesis Makerere University, Kampala. 1993.

MATAGI, S. V.; SWAI, D.; MUGABE, R. A Review of Heavy Metal Removal Mechanisms in Wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.* Vol. 8 : p. 23-35, 1998.

MATOS, A. T., FIA, R. PINTO, A. B., GOMES FILHO, R. R., REZENDE, A. A. P. Qualidade das águas superficial e subterrânea em área alagada usada para tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos de cafeeiro. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Brasília 2002.

MBEIZA, N. Impact of copper mining complex on the soils and some flora on Kahendero swamp, Lake George, western Uganda. M.Sc. Thesis, Makerere University, Kampala, 1993.

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Diagnóstico da Cadeia Produtiva de Couro e Calçados. Brasília, set. 2001.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – Desenvolvimento. Couro e Calçados. Brasil: Desenvolvimento, 2000. (Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br>>). Acesso em: 26 de julho de 2004.

MK QUÍMICA DO BRASIL. Catálogo de produtos 2004/2005. Portão, p.264, 2004.

MOREIRA, I.; MONTEIRO, A.; CATARINO, L.; FERREIRA, T. Gestão das infestantes aquáticas. Estudos e Documentos de Trabalho. Nº 4, p. 58, 1998.

NASCIMENTO, R.A.. Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústrias alimentícias. Campinas. 112p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA Nº 357/2005, "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU: 18/03/2005.

OERTEL, N. Plants and Animals as Biomonitors of heavy metal level in the aquatics ecosystem of the river Danube. Book of abstract – Eurotox 95/Toxicology Letters Supplement 1/78 (), p.9, 1995.

OLIVEIRA, J. A. de; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. R. Bras. Fisiol. Veg., 13(3): 329-341, 2001.

PACHECO, José Wagner Faria Curtumes / José Wagner Faria Pacheco. - - São Paulo : CETESB, 2005. p. 76 - (Série P + L). Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

PADILLA, A.P.; TAVANI, E.L.. Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. Desalination, v.126, p.219-226, 1999.

PEDRALLI, G. Aguapé: biologia, manejo e uso sustentado. Estudos de Biologia, PUC-PR, v.4, nº40, p. 33-53, 1996.

PEIXOTO P. H. P.; PIMENTA D. S.; ANTUNES F. Efeitos do flúor em folhas de plantas aquáticas de *Salvinia auriculata*. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.40, n.8, p.727-734, ago. 2005

PESCOD, M. B. Wastewater treatment and use in agriculture. FAO: Roma, Irrigation and Drainage Paper 47, p.125,1992.

PETRUCIO, M. M.; ESTEVES. F. A. Uptake rates of nitrogen and phosphorus in the water by *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata*. Rev. Brasil. Biol., v. 60 n. 2, p. 229-236. Sao Paulo, 2000.

PLATZER, C. "Development of reed bed systems – a European Perspective". In: Proceeding 7th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Lake Buena Vista, Florida, USA, p.23-28, 2000.

PLATZER, C. Design recommendation for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. Wat.Sci. Tech., v. 40, n. 3, pp. 257-263, 1999.

QUIÑONES, F. R. E.; ZACARKIM, C.; PALÁCIO, S. M.; ZENATTI, D. C. ; OBREGÓN, C. L.; GALANTE, R. M.; ROSSI, N.; ROSSI, F. Removal of heavy metal from polluted river water using aquatic macrophytes *Salvinia* sp. *Brazilian Journal of Physics*, 2005.

REDDY, K. R.; D'ANGELO, E. M. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands, *Water Science Technology*, London, v. 35, n. 5, p. 1 - 10, 1997.

REED, S. C.; CRITES, R. W.; MIDDLEBROOKS, E. J. Natural systems for waste management and treatment. McGraw-Hill, 2 ed.. p. 434, 1995.

REIDEL, A. Tratamento de efluente agroindustrial com aguapé (*Eichhornia crassipes*) e sua utilização na piscicultura. Cascavel, 2004. 76 p. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ROMITELLI, M.S. Remoção de fósforo em efluentes secundários com emprego de macrófitas aquáticas do gênero *Eichhornia*. *Revista DAE*, 133 p. 66-68, 1983.

ROQUETE PINTO, C. L. *et. al* Utilização da planta aquática "*Eichhornia Crassipes*" (Aguapé) para controle da poluição e aproveitamento industrial- Uma tecnologia alternativa. *Informativo INT*, v. 18, n.37, 1986.

ROQUETE PINTO, C.L. *et. al* Utilization of Water Hyacinth for removal and Recovery of silver from Industrial wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, V.19, n.10, p. 89-101, 1987.

ROQUETE PINTO, C.L. Tecnologia inovadora de tratamento de águas através de processo bio-tecnológico utilizando a planta aquática Jacinto d'Água (*Eichhornia Crassipes*). In: 3rd. IAWQ INTERNATIONAL SPECIALIST CONFERENCE AND WORKSHOP. Waste Stabilization ponds: Technology na Aplications. (1995: João Pessoa, Pb). João Pessoa, Pb: IAWQ, 1995.

ROSTON, D. M. Uso de várzeas artificiais para tratamento de efluentes de tanques sépticos. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, nº 94. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Campinas: COMBEA 1994.

SALATI, E.; SALATI, E.; SALATI FILHO, E. Project of wetlands developed in Brasil. In: VI International Conference on wetland systems for water pollution control. águas de São Pedro, Preceedings. IAWQ, p. 39-74, 1998.

SAMECKA-CYMERMAN and A. J.; KEMPERS, J. Biaccumulation of Heavy Metals by Aquatic Macrophytes aroups Wroclaw, Poland, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 35, 242-247, 1996.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57 – 84, set.2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>

SCHNEIDER, I.A.H. Biossorção de Metais Pesados com Biomassa de Macrófitos Aquáticos. Porto Alegre: Escola de Engenharia, (Tese de Doutorado). p.141, 1995.

SEIGNEUR, C.; CONSTANTINOU, E.; *Environ. Sci. Technol.*, 29, p. 222, 1995.

SENAI-RS – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Orientações básicas para o tratamento de efuentes de curtume. Porto Alegre, Centro Tecnológico do Couro. 1991.

SEZERINO, P. H. Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical. Florianópolis: Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, p. 171, 2006. (Tese de Doutorado)

SEZERINO, P.; PHILIPPI, L. S. Utilização de um sistema experimental por meio de "Wetland" construído no tratamento de esgotos domésticos pós tanque séptico. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, IX., 2000, Porto Seguro. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 2000.

SHUTES, R.B.E.; REVITT, D.M.; SCHOLE, L.N.L.; FORSHAM, M.; WINTER, B. "An experimental constructed wetlands systems for treatment of highway runoff in UK". Water Science and Technology, v.44, n.11/12, p.571-578, 2001.

SONG, Z.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, G.J.. Sedimentation of tannery wastewater. Wat. Res, v.34, n.7, p.2171-2176, 2000.

SOUSA J. Ta. de¹; Haandel A. v.; Lima E. P. da C.; Henrique I. N. Utilização de wetland construído no pós-tratamento de esgotos domésticos pré-tratados em reator UASB. Eng. Sanit. Ambient. vol.9 no.4 Rio de Janeiro, 2004.

SOUSA, J. T. de; OLIVEIRA, J.E.G. de; FLORENTINO, E.R.; GUIMARÃES, A. V.A. Remoção de fósforo através de sistema wetland In.: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 26, 1998. CD Rom, Lima: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima - Peru:, p. 1 – 8, 1998.

SOUZA, J. T. DE; HAANDEL, A. C. V., COSENTINO, P. R. DA S.; GUIMARÃES, A. V. A. Pós-Tratamento de Efluente de Reator UASB utilizando Sistemas "Wetlands". Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, Campina Grande, v.4, n.1, p.87-91, 2000.

SOUZA, L. E. L. & BERNARDES, R. S. "Avaliação do desempenho de um RAFA no tratamento de esgotos domésticos, com pós-tratamento através de leitos cultivados". Proceedings: Simpósio Italo-Brasileiro de Ingeniería Sanitaria-Ambientale, Gramado/RS, vol. I, n. 9, 1996.

STEINMANN, C.R., WEINHART, S., MELZER, A. A combined system of lagoon and constructed wetland for an effective wastewater treatment. Water Research, v. 37, pp. 2035-2042, 2003.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Nutrient and Heavy metal retention in mangrove sediments receiving wastewater. Water, Science and Technology. vol. 29, p. 193- 199, 1994.

THOMAS, P.R.; GLOVER, P.; KALAROOPAN, T. An evaluation of pollutant removal from secondary treated sewage effluent using a constructed "wetland" system. Water Science Technology, London, vol. 32, n. 3, p.87 - 93, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Constructed wetlands treatment of municipal wastewater. Washington, EPA, - 625/R-99/010, 1990.

VALENTIM, M. A. A.; ROSTON, D. M. Project of constructed wetland for treating septic tank effluent. In: VI International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, P. 126-129.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte/MG: Depto. Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, ed. 2., vol. 2, p.243, 1996.

VYMAZAL, J. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*. Article in press. p.13, 2005.

WALLACE, S. Putting wetlands to work. *Civil Engineering*, 98-007-0057. American Society of Civil Engineers, New York, 1998.

WETZEL, R. G. Fundamental processes within natural and constructed wetland ecosystems: short-term versus long-term objectives. In: *Water Science & Technology*, London. v. 44, n. 11, p. 1-8, 2001.

WOLVERTON, B. C. and McDONALD, R. The water hyacinth from prolific pest to potential provider. *Ambio*, v. 8, n. 1, p. 2-9, 1979.

ZÀGOVÁ, Z. *et. al*s it realistic to use water hyacinth for wastewater treatment and nutrient removal in Central Europe? *Wat. Sci. Tech.*, v. 30, n. 8, p. 303-311, 1994.