



MBBR ACOPLADO A FILTRO LENTO DE AREIA E A OSMOSE INVERSA PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO VISANDO  
REUSO

Isabelli do Nascimento Dias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho  
Dezotti

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2011

MBBR ACOPLADO A FILTRO LENTO DE AREIA E A OSMOSE INVERSA PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO VISANDO  
REUSO

Isabelli do Nascimento Dias

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Lídia Yokoyama, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2011

Dias, Isabelli do Nascimento

MBBR Acoplado a Filtro Lento de Areia e a Osmose Inversa para Tratamento de Efluente da Indústria de Petróleo Visando Reuso/ Isabelli do Nascimento Dias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XX, 153 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 138-153.

1. Reuso. 2. Efluente da Indústria do Petróleo. 3. Reator de Leito Móvel com Biofilme. 4. Filtro Lento de Areia. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A **Deus**, que me deu fortaleza e abriu todas as portas para que eu alcançasse essa vitória. A **Nossa Senhora**, que sempre foi minha intercessora, exemplo de fé e perseverança.*

*Aos meus **pais** que sempre foram meu porto seguro, me apoiaram em minhas escolhas e fizeram parte, ativamente, de todas as minhas conquistas.*

*Ao meu **irmão**, que mesmo de longe, sempre me apoiou e me incentivou.*

*A minha prima **Jana**, que sempre foi exemplo de força e dedicação, e que hoje se encontra na presença de Deus.*

*“Suba o primeiro degrau com fé.  
Não é necessário que você veja toda a  
escada. Apenas dê o primeiro passo.”*

Martin Luther King

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de compartilhar esse título com muitas pessoas. Agradecer pelo incentivo e apoio que me foi oferecido durante esses dois anos de caminhada, e que com certeza teve um papel de suma importância para que eu conseguisse atingir meus objetivos.

Primeiramente, agradeço a Deus que me deu de presente esse mestrado. Agradeço pela força, pelo amor, por se fazer presente em minha vida e por ter colocado tantas pessoas maravilhosas no meu caminho. A Sua presença foi evidenciada em muitos momentos durante a minha caminhada, nas escolhas difíceis, em algumas dificuldades e principalmente, nos momentos de alegrias, conquistas, êxitos. Obrigada Senhor.

Aos meus pais, Angélica e Batista, obrigada por terem despertado em mim o gosto pelo estudo e o anseio de buscar sempre mais. Obrigada por me ensinarem a buscar a Deus em todos os momentos, seja nas dificuldades ou nas alegrias. Obrigada pela paciência e amor de vocês por mim.

Ao meu irmão, Romeu, obrigada por se fazer presente na minha vida, mesmo separados pela distância, obrigada pelas orações e incentivo.

Aos meus irmãos de coração, Jai e Zoião, que fazem parte da minha vida, obrigada pelo carinho, pelas palavras de apoio e pela ajuda na elaboração da dissertação.

À tia Almerita, tio Carlos e Karita, que foram minha família no Rio de Janeiro por 9 meses, obrigada por tudo que vocês fizeram por mim, por toda dedicação, amor e carinho.

À toda minha família, que direta ou indiretamente, fizeram parte da minha conquista, obrigada pelo carinho e incentivo.

Às minhas amigas, Milene, Samanta e Alice, com quem passei e passo a maior parte do meu tempo, obrigada pela amizade, compreensão e paciência. Morar com vocês foi e é muito bom, dividimos não só a casa, mas também as alegrias, dificuldades, segredos, risadas.

Aos meus queridos amigos do Encontro de Jovens com Cristo (EJC-NSDP), obrigada pela oportunidade de fazer parte desse movimento, em especial Bel, Eduardo (Batata), Felipe (Biba), Fêr, Kamila, Marcus, Marcela, Paulinha, tio Arthur, tia Beta, tia

Bruna, tia Mari, Rodrigo Biá, Ricardo, obrigada pela amizade, pelo carinho e pelos momentos de descontração e alegria que vocês me proporcionaram.

À minha orientadora e amiga, Márcia, pelo exemplo de dedicação, competência, profissionalismo e firmeza com que conduziu o trabalho, obrigada por sempre se preocupar comigo, como uma mãe, e pelos ensinamentos passados durante esse período.

Aos meus amigos do LabPol, Bárbara, Bianca, Bruno, Cláudia, Elis, Felipe, João Paulo, Marco, Milene, Rafael, Samanta e Thiago, aos técnicos do laboratório, Antônio, Bruna e Elisângela, aos alunos de iniciação científica e estagiários, Andrei, Bruna, Cláudia, Gabriel, João, Marcela, Wallace, à secretária Marcela, obrigada pelos momentos maravilhosos que passamos juntos, pelo apoio, pelos ensinamentos e pela amizade. Agradeço também à Maria e Cátia que sempre se fizeram presentes no laboratório, deixando-o limpinho para que pudéssemos utilizá-lo.

À todos os meus amigos da turma de mestrado 2009, em especial Estevão, Maíra, Milene, Robert, Thiago e Xico, obrigada pela amizade, companheirismo, ensinamentos e pelo auxílio em todas as horas difíceis.

Aos professores Cristiano e Zé Carlos, pela participação nas bancas de seminário de acompanhamento, obrigada pelas orientações oportunas transmitidas durante os seminários.

Aos funcionários do Cenpes e REDUC, obrigada pelas inúmeras coletas de efluentes e pela disponibilidade. Agradeço ainda a Ana Cláudia, por ter proporcionado a realização desse trabalho e pelas inúmeras sugestões apresentadas ao longo do mestrado.

À professora Helen, obrigada pela disponibilidade e pelo auxílio na compreensão dos fundamentos de osmose inversa.

Aos amigos do laboratório Bioprocessos, Yumi, Carla e Cândida, pela ajuda na realização do crescimento de microrganismos em placas, e do laboratório PAM, Bob, Carol e Mariana, pela ajuda na operação do sistema de osmose inversa e nas análises de microscopia eletrônica de varredura, obrigada pela ajuda na realização de experimentos, pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e, principalmente, pela alegria e carinho com que sempre me tratavam.

À Lívia, obrigada por toda ajuda nas análises de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura, sem as quais esse trabalho não teria êxito e pelas valiosas sugestões e contribuições para o aperfeiçoamento das análises.

Ao Silas, obrigada pela ajuda nas confecções dos desenhos para a elaboração da dissertação.

Aos meus amigos, que por sinal são muitos, alguns estiveram presentes diariamente, outros apenas pela internet ou telefone, mas todos, absolutamente todos, contribuíram positivamente para essa conquista.

Aos meus queridos professores da graduação, Flávia, Marcão, Marquinhos, Mazza, Mônica, Moisés, Robson, entre outros, obrigada pelo incentivo e motivação para fazer o mestrado, pelas opiniões e pontos de vista apresentados, que foi de suma importância para a minha decisão.

Aos funcionários da secretaria, prédio anexo da COPPE e da fundação COPPETEC.

Ao CNPq, obrigada pelo apoio financeiro.

Aos membros da minha banca, Ana Cláudia, Helen e Lídia, obrigada pela disponibilidade e por todas as contribuições apresentadas.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, muito obrigada!



Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MBBR ACOPLADO A FILTRO LENTO DE AREIA E A OSMOSE INVERSA PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO VISANDO  
REUSO

Isabelli do Nascimento Dias

Fevereiro/2011

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

O aumento do parque de refino de petróleo no Brasil, o volume de água utilizado nesse setor e a preocupação com os recursos hídricos, tem sido os motivos para se buscar práticas de reuso, visando à adequação dessas indústrias com a regulação ambiental. O objetivo do trabalho foi avaliar o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo, propondo uma nova combinação de processos: tratamento biológico (MBBR), seguido de filtro lento de areia (FLA) e osmose inversa, visando reuso. Foi avaliado o desempenho do MBBR em termos de remoção de matéria orgânica e nitrogenada e fenóis totais, sendo que a remoção para DQO foi 98%, para amônia, 75% e 95% para fenóis totais, apresentando uma ótima eficiência de remoção desses parâmetros. Após o MBBR, o efluente seguiu para um FLA operado com duas taxas e removeu entre 15 e 40% de DQO e 30 e 60% de  $\text{NH}_4^+$ . A remoção de microrganismos foi significativa para ambas as taxas. Entretanto, para menores fluxos, o filtro apresentou maiores remoções de  $\text{NH}_4^+$  e microrganismos, além de apresentar uma carreira de filtração maior. Após essa etapa, o efluente já estaria apto para reuso em torres de resfriamento, já para reuso em caldeira foi necessário o uso da OI para redução da condutividade e DQO. Para o uso da OI, realizou-se a análise do SDI, que apresentou valor igual a 5, estando dentro da faixa exigida para processo com membrana.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MBBR COUPLED TO SLOW SAND FILTER AND REVERSE OSMOSIS FOR  
TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE OIL INDUSTRY SEEKING  
WATER REUSE

Isabelli do Nascimento Dias

February/2011

Advisor: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

The increase of the refining of petroleum in Brazil, the volume of water used by this sector and the concern with water resources has been the motives for seeking practices of reuse, aiming adapting these industries with environmental regulation. The objective of this work was to evaluate a new combination of processes for treatment of effluent from an oil refinery: biological treatment (MBBR), followed by slow sand filter (SSF) and reverse osmosis in order to obtain water for reuse. MBBR removed 98% of COD, 75% of  $\text{NH}_4^+$  and 95% of total phenols, After MBBR, the treated effluent followed to a SSF operated with two filtration rates and removed between 15 and 40% of COD and 30 and 60% of  $\text{NH}_4^+$ . The removal of microorganisms was significant for both filtration rates. However, for smaller filtration rate, the filter showed higher removals of  $\text{NH}_4^+$  and microorganisms and presented a greater career filtration. After this step, the effluent could be reused in cooling towers, but for reuse in the boiler it is necessary to use the RO process in order to reduce conductivity and COD. Analysis of SDI was equal to 5, being within the range required for process with membranes (reverse osmosis).

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	5
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	5
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
<b>3.1. Indústria de Petróleo e seus Efluentes</b> .....	6
<b>3.2. Refinaria Duque de Caxias – REDUC</b> .....	7
<b>3.3. Estação de Tratamento de Efluente da REDUC</b> .....	9
<b>3.4. Reuso de Água na Indústria</b> .....	11
3.4.1. Considerações Iniciais .....	11
3.4.2. Reuso de Água em Refinarias de Petróleo .....	12
<b>3.5. Tratamento de Efluente para o Reuso em Refinaria</b> .....	15
<b>3.6. Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR</b> .....	18
3.6.1. Considerações Iniciais .....	18
3.6.2. Histórico da Tecnologia MBBR .....	18
3.6.3. Princípio de Funcionamento .....	19
3.6.4. Biofilme – Formação e Características .....	21
3.6.5. Características do Meio Suporte .....	25
3.6.6. Aspectos Operacionais .....	26
3.6.7. Estudos Realizados com MBBR .....	28
<b>3.7. Filtração Lenta</b> .....	31
3.7.1. Considerações Iniciais .....	31
3.7.2. Histórico da Filtração .....	31
3.7.3. Filtro Lento de Areia .....	33
3.7.4. Aplicabilidade .....	39
3.7.5. Filtros Lentos e sua Eficiência de Remoção de Microrganismos .....	40

3.7.6.	Estudos Realizados com FLA .....	42
<b>3.8.</b>	<b>Osmose Inversa .....</b>	<b>45</b>
3.8.1.	Considerações Iniciais .....	45
3.8.2.	Processo de Separação por Membranas.....	46
3.8.3.	Osmose Inversa - OI.....	51
3.8.4.	Fatores que Afetam a Eficiência da OI.....	55
3.8.5.	Pré-tratamento .....	62
3.8.6.	Estudos realizados .....	63
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
<b>4.1.</b>	<b>Efluente .....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.</b>	<b>Unidade Experimental Proposta .....</b>	<b>66</b>
<b>4.3.</b>	<b>MBBR- Unidade Experimental .....</b>	<b>67</b>
4.3.1.	Parâmetros Avaliados e Frequência .....	69
<b>4.4.</b>	<b>Filtro Lento de Areia – Unidade Experimental .....</b>	<b>70</b>
4.4.1.	Características do Meio Filtrante.....	73
4.4.2.	Montagem do Sistema de Filtração .....	74
4.4.3.	Determinação da Massa Necessária .....	75
4.4.4.	Amadurecimento do FLA.....	75
4.4.5.	Condição Operacional .....	76
4.4.6.	Parâmetros Avaliados e Frequência .....	77
<b>4.5.</b>	<b>Osmose Inversa- Unidade Experimental .....</b>	<b>78</b>
4.5.1.	Índice de Densidade de Sedimentos - SDI .....	80
4.5.2.	Testes Realizados e Condições Operacionais.....	82
4.5.3.	Características das Membranas .....	85
<b>4.6.</b>	<b>Metodologia Analítica.....</b>	<b>86</b>
4.6.1.	Análise de Microscopia Óptica do Biofilme .....	86
4.6.2.	Carbono Orgânico Total (COT) e Dissolvido (COD).....	86

4.6.3.	Condutividade.....	87
4.6.4.	Contagem de Microorganismos por Plaqueamento.....	88
4.6.5.	Demanda Química de Oxigênio – DQO.....	89
4.6.6.	Fenóis Totais .....	89
4.6.7.	Nitrogênio Amoniacal .....	90
4.6.8.	pH e Temperatura .....	91
4.6.9.	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV).....	91
4.6.10.	Turbidez .....	91
<b>4.7.</b>	<b>Cálculo da Eficiência de Remoção .....</b>	<b>92</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização do Efluente Industrial.....</b>	<b>93</b>
<b>5.2.</b>	<b>Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR.....</b>	<b>94</b>
5.2.1.	Remoção de Matéria Orgânica .....	94
5.2.2.	Remoção de Nitrogênio Amoniacal .....	98
5.2.3.	Remoção de Compostos Fenólicos.....	99
5.2.4.	Monitoramento da Temperatura e pH .....	100
5.2.5.	Monitoramento da Condutividade Elétrica.....	101
5.2.6.	Teor de Sólidos Suspensos Totais e Voláteis .....	102
5.2.7.	Caracterização do Biofilme por Microscopia Óptica .....	104
5.2.8.	Síntese dos Resultados Obtidos no MBBR .....	106
<b>5.3.</b>	<b>Filtro Lento de Areia – FLA .....</b>	<b>107</b>
5.3.1.	Amadurecimento dos Filtros Lentos de Areia.....	107
5.3.2.	Remoção de Matéria Orgânica .....	109
5.3.3.	Remoção de Nitrogênio Amoniacal .....	112
5.3.4.	Remoção de Microrganismos .....	114
5.3.5.	Monitoramento da Temperatura e pH .....	116
5.3.6.	Monitoramento da Turbidez .....	117

5.3.7.	Monitoramento da Condutividade Elétrica.....	117
5.3.8.	Monitoramento da Carreira de Filtração .....	118
5.3.9.	Análise Estatística de Dados .....	119
5.3.10.	Síntese dos Resultados Obtidos no FLA.....	120
<b>5.4.</b>	<b>Osiose Inversa – OI.....</b>	<b>122</b>
5.4.1.	Índice de Densidade de Sedimentos – SDI.....	122
5.4.2.	Permeabilidade Hidráulica e Rejeição Salina.....	123
5.4.3.	Teste de Permeação .....	124
5.4.4.	Teste de Permeação de Longa Duração.....	126
5.4.5.	Microscopia de Epifluorescência.....	128
5.4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	129
<b>5.5.</b>	<b>Considerações Finais .....</b>	<b>132</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>134</b>
<b>6.1.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>134</b>
<b>6.2.</b>	<b>Sugestões .....</b>	<b>137</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>138</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Consumo de água em uma refinaria (Adaptado de MONTEIRO, et al. 2004). .....	13
Figura 3.2 Funcionamento do MBBR, (a) aeróbio e (b) anaeróbio (RUSTEN <i>et al.</i> , 1994).....	20
Figura 3.3 Desenvolvimento do biofilme. 1-Adesão inicial das células à superfície; 2- produção dos exopolímeros; 3 e 4- desenvolvimento do biofilme; 5- dispersão das células do biofilme (Adaptado de SAUER, 2003). ....	22
Figura 3.4 Representação de uma seção de biofilme (Adaptado de METCALF & EDDY, 2003).....	24
Figura 3.5 Suporte com biofilme.....	24
Figura 3.6 Etapas do processo de filtração em um filtro lento (Adaptado de Abreu, 2009).....	38
Figura 3.7 Representação esquemática do processo de separação por membrana (Adaptado de Mulder, 1996). ....	47
Figura 3.8 Comparação entre filtração frontal e tangencial. ....	49
Figura 3.9 Representação esquemática do fluxo osmótico (a), equilíbrio osmótico (b) e OI (c) (Adaptado de SILVA, 2005).....	52
Figura 3.10 Fotomicrografia de uma membrana de OI com depósito biológico e de sais. .....	58
Figura 3.11 Fotomicrografia da superfície de uma membrana com biofilme desenvolvido (IVNITSKY <i>et al.</i> ,2005). ....	61
Figura 4.1 Seqüência de processos avaliados.....	66
Figura 4.2 Suporte K1 da Kaldnes®. ....	67

Figura 4.3 Diagrama esquemático do sistema: 1-efluente, 2- bomba, 3- reator MBBR, 4- ar comprimido, 5- Rotametro, 6- decantador, 7- ponto de coleta de amostra. ....	68
Figura 4.4 Sistema MBBR estudado. ....	69
Figura 4.5 Diagrama esquemático do sistema: 1- efluente, 2- bomba, 3- filtro lento de areia, 4- suporte para mangueira, 5- tanque de armazenamento do efluente tratado. ....	71
Figura 4.6 Sistema de filtração lenta avaliado.....	72
Figura 4.7 Curva de distribuição granulométrica da areia utilizada.....	73
Figura 4.8 Sistema de osmose inversa- escala de bancada.....	79
Figura 4.9 Diagrama esquemático do sistema: 1- tanque de alimentação, 2- acumulador de pressão, 3- célula de permeação, 4- manômetro, 5- válvula de controle da pressão, 6- termômetro, 7- rotâmetro.....	79
Figura 4.10 Sistema de SDI.....	81
Figura 5.1 Variação do efluente em termos de DQO (a), amônia e fenol(b). ....	94
Figura 5.2 Concentração de DQO na entrada e saída do reator MBBR.....	95
Figura 5.3 Eficiência de remoção de DQO pelo MBBR. ....	95
Figura 5.4 Concentração de DQO filtrada da entrada e saída do reator MBBR. ....	96
Figura 5.5 Concentração de COD na entrada e saída do reator MBBR.....	97
Figura 5.6 Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator MBBR.	98
Figura 5.7 Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal pelo MBBR.....	98
Figura 5.8 Concentração de fenóis totais na entrada e saída do reator MBBR. ....	100
Figura 5.9 Variação de pH na entrada e saída do reator.....	101
Figura 5.10 Perfil de condutividade para entrada e saída do reator. ....	102



Figura 5.11 Concentração de sólidos suspensos totais nos efluentes na entrada e saída do reator MBBR. ....	102
Figura 5.12 Concentração de sólidos suspensos voláteis nos efluentes na entrada e saída do reator MBBR. ....	103
Figura 5.13 Microfotografias da biomassa aderida, aumento de 400X.....	105
Figura 5.14 Amadurecimento dos filtros lentos de areia.....	108
Figura 5.15 Concentração de DQO na entrada e saída dos filtros lentos de areia.....	109
Figura 5.16 Eficiência de remoção de DQO pelos filtros lentos de areia. ....	110
Figura 5.17 Concentração de carbono orgânico na entrada e saída dos filtros lentos de areia. ....	111
Figura 5.18 Eficiência de remoção de carbono orgânico pelos filtros lentos de areia. ....	111
Figura 5.19 Concentração de amônia na entrada e saída dos filtros lentos de areia. ...	112
Figura 5.20 Eficiência de remoção de amônia pelos filtros lentos de areia. ....	113
Figura 5.21 Fotos do plaqueamento para o efluente de entrada (A) e saída (B) do filtro lento de areia, para a taxa de $6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ .....	115
Figura 5.22 Variação de pH na entrada e saída dos filtros lentos de areia.....	116
Figura 5.23 Perfil de condutividade para entrada e saída dos filtros lentos de areia....	118
Figura 5.24 Membranas de $0,45 \mu\text{m}$ nova (A) e utilizadas no procedimento de SDI com efluente pós filtros (B) e pré filtro(C).....	122
Figura 5.25 Fluxo de água em função da diferença de pressão através da membrana de poliamida. ....	123
Figura 5.26 Fluxo permeado em função do tempo.....	126

Figura 5.27 Análise da queda do fluxo na membrana para o efluente antes e após o FLA.....	127
Figura 5.28 Imagens da membrana nova (a) e após o uso, (b) efluente antes do FLA e (c) efluente tratado pelo FLA. ....	127
Figura 5.29 Resultados obtidos na microscopia de epifluorescência para o efluente sem pré-tratamento, ou seja, apenas com tratamento biológico. ....	128
Figura 5.30 Resultados obtidos na microscopia de epifluorescência para o efluente após pré-tratamento, ou seja, após filtro lento de areia. ....	129
Figura 5.31 Fotomicrografia das membranas onde permeou-se efluente sem pré-tratamento, aumento de 5000X (A), e 10000X(B, C, D).....	130
Figura 5.32 Fotomicrografia das membranas onde permeou-se efluente pré tratado pelo FLA, aumento de 5000X (A,B,C,D). ....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Consumo de água nas refinarias da Petrobras em 2004 (Adaptado de 1- ANP (2004), 2- AMORIM (2005)).	8
Tabela 3.2 Geração de efluentes das refinarias da Petrobras em 2004 (Adaptado de ANP (2004); AMORIM (2005)).	9
Tabela 3.3 Características das unidades de tratamento de efluente da REDUC (Adaptado de COLLARES, 2004).	10
Tabela 3.4 Demanda total de água e efluente líquido gerado em uma refinaria (Adaptado de SZKLO,2005; MARIANO, 2001).	13
Tabela 3.5 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007; * KURITA).	15
Tabela 3.6 Características de alguns suportes para MBBR da AnoxKaldnes® (adaptado de <a href="http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prod1/mbbr.htm">http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prod1/mbbr.htm</a> ).	26
Tabela 3.7 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de MBBR.	29
Tabela 3.8 Critérios para o dimensionamento de filtro lento de areia (NBR 13.969, 1997).	34
Tabela 3.9 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre FLA.	42
Tabela 3.10 Principais processos de separação por membranas (Adaptado de HABERT <i>et al.</i> 2006).	48
Tabela 3.11 Características típicas das tecnologias de separação por membranas usadas para tratamento de efluentes (Adaptado de METCALF & EDDY, 2003).	51
Tabela 3.12 Estratégias de pré-tratamento (WAGNER, 2001).	63
Tabela 3.13 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre OI.	63

Tabela 4.1 Relação e frequência das análises realizadas no MBBR. ....	70
Tabela 4.2 Características do meio filtrante. ....	74
Tabela 4.3 Condições operacionais avaliadas no filtro lento de areia. ....	76
Tabela 4.4 Relação e frequência das análises realizadas no Filtro Lento de Areia. ....	77
Tabela 5.1 Características do efluente industrial. ....	93
Tabela 5.2 Resultado dos parâmetros avaliados no MBBR. ....	107
Tabela 5.3 Variação da concentração de microrganismos, em termos de unidades formadoras de colônia, na entrada e saída dos filtros. ....	114
Tabela 5.4 Análise estatística de dados para o filtro lento de areia 1. ....	120
Tabela 5.5 Análise estatística de dados para o filtro lento de areia 2. ....	120
Tabela 5.6 Resultado dos parâmetros avaliados nos filtros lentos de areia. ....	121
Tabela 5.7 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007; * KURITA). Destaque para os parâmetros enquadrados pelo tratamento com FLA. ....	121
Tabela 5.8 Rejeição salina após a etapa de compactação. ....	124
Tabela 5.9 Características do permeado e concentrado. ....	125
Tabela 5.10 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007; * KURITA). Destaque para os parâmetros enquadrados pelo tratamento com OI. ....	125
Tabela 5.11 Eficiência de remoção para cada processo. ....	132
Tabela 5.12 Resultados alcançados em cada processo. ....	133

# 1. INTRODUÇÃO

A água é o elemento fundamental para a existência da vida na Terra. Entretanto, apesar de toda a sua importância, a água é um recurso que pode acabar e, por isso, exige cuidados em relação à quantidade de uso, à sua qualidade, às suas fontes, à sua distribuição desigual pelo planeta, além de planejamento e custeio de tratamento, de conservação e proteção.

De acordo com MUSTAFA (2005), três quartos da superfície da Terra são recobertos por água. Trata-se de quase 1,5 bilhões de km<sup>3</sup> de água em todo o planeta, contando oceanos, rios, lagos, lençóis freáticos e geleiras. Mesmo com essa quantidade de água, o mundo está prestes a enfrentar uma crise de abastecimento, pois apenas uma pequena parte pode ser usada pela população. Hoje, vinte nove países já passam por problemas com a falta de água e o quadro tende a piorar. Uma projeção indica que no ano de 2025, dois de cada três habitantes serão afetados de alguma forma pela escassez de água (SCARE, 2003).

Segundo SARTOR (2007), nas últimas décadas a demanda de água cresceu 35 vezes. Esse aumento de consumo deve-se ao crescimento da população humana, o que levou a um aumento do uso de água na agricultura, na criação de animais, nas indústrias, bem como para fins sanitários em áreas urbanas.

Devido à eminente escassez, a água está se tornando um recurso valioso e limitador do desenvolvimento sustentável. Aliada a escassez de água, o crescimento da consciência ambiental e o alto custo do tratamento de efluentes, frente às consequências do descarte dos efluentes nos recursos naturais, fez com que as indústrias adotassem medidas para controlar essa situação.

O aumento da preocupação com a quantidade e qualidade dos recursos hídricos, juntamente com a perspectiva de aumento do parque de refino de petróleo no Brasil e o grande volume de água utilizado nesse setor, tem sido os motivos para se buscar práticas ambientais visando à adequação dessas indústrias com a regulação ambiental.

Nesse cenário, o reuso é uma realidade, pois, além de reduzir os custos envolvidos, sendo economicamente vantajoso, reduz o volume de efluente descartado.

Do ponto de vista ambiental, as refinarias são grandes geradoras de poluição. Elas consomem grandes quantidades de água e energia e produzem grandes quantidades de despejos líquidos.

A reutilização de água por uma refinaria é uma ação preventiva de combate a poluição, uma vez que contribui para a diminuição da quantidade de efluentes despejados nos corpos receptores, além de contribuir para a melhoria da qualidade dos mesmos e apresentar vantagens econômicas para a empresa.

O uso da água em uma refinaria é intensivo e se dá, praticamente, em todo processo de refino do petróleo, principalmente nas unidades de geração de vapor e resfriamento de correntes. São utilizados em média 250 a 350 litros de água por barril processado, sendo que a maior parte da água consumida é descartada (MARIANO, 2001).

Segundo a Petrobras, 30% da água é utilizada para reposição em caldeiras, 30% usada em reposição em torre de resfriamento, 28% como água de processo e serviço, 5% como água potável e 7% em outros usos.

Um dos aspectos que justificam o reuso da água numa refinaria reside no fato de que a lei de recursos hídricos delimita outorgas para a retirada da água e a quantidade de efluentes a serem lançados nos corpos hídricos, mas não cobra sobre a água que já se encontra dentro da planta industrial (Política Nacional de Recursos Hídricos- PNRH, Lei nº 9.433 de 1997).

Segundo MARIANO (2001), caso a água seja recirculada para as torres de resfriamento, que são uma das que mais consomem água na refinaria, pode-se reduzir a quantidade de água captada em mais de 90%, reduzindo, também, a quantidade de efluentes produzida.

Além do ponto de vista ambiental e econômico, essa ação tem reflexo direto e potencial na imagem da empresa, demonstrando a crescente conscientização do setor

com relação à preservação ambiental e responsabilidade social, bem como sobre o aumento da competitividade empresarial.

Para a realização do reuso em uma refinaria faz-se necessário a identificação dos locais onde há tal possibilidade, além de requerer uma caracterização da qualidade da água que sai do processo industrial e dos critérios de qualidade necessários para esse processo dentro da refinaria, ou seja, deve haver compatibilidade entre as características do efluente e as exigências para os diversos processos.

Sabe-se que é difícil estabelecer uma composição típica dos efluentes de uma refinaria devido à grande variabilidade, porém, alguns compostos podem ser encontrados, tais como hidrocarbonetos livres emulsionados, fenóis, mercaptanas, sulfetos, amônia, cianuretos. Além disso, esses efluentes apresentam uma grande parcela de contaminantes orgânicos, o que contribui para valores de DQO elevados (MONTEIRO *et al.*, 2004 e CARVALHO,2006).

O desafio para o reuso da água em refinarias é tratar um efluente cada vez mais agressivo e reutilizá-lo nos processos produtivos da indústria, minimizando a necessidade de captação de água do meio ambiente.

O presente trabalho se propõe a avaliar o desenvolvimento de uma nova combinação de processos para o tratamento de água de uma refinaria a fim de proporcionar um efluente apto à reutilização nos pontos da indústria que mais consomem água: sistema de refrigeração e geração de vapor.

A nova combinação proposta se baseia na utilização de um reator híbrido, denominado reator de leito móvel com biofilme, conhecido como MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*) seguido de um filtro lento de areia, com a finalidade de remover microrganismos presentes no efluente além de ser um pré tratamento para a etapa posterior, a osmose inversa. Essa nova rota de tratamento sugerida irá produzir água com ótima qualidade que poderá ser utilizada nos pontos em questão ou até para fins mais nobres.

Para a realização do trabalho foi utilizado efluente proveniente da refinaria de Duque de Caxias – REDUC, o qual foi coletado antes do tratamento biológico na estação de tratamento da própria refinaria.

Após os argumentos apresentados, o capítulo seguinte descreve, mais claramente, os objetivos propostos nesse trabalho. Posteriormente, o capítulo de revisão bibliográfica apresenta uma revisão sobre os temas abordados bem como os processos utilizados, MBBR, filtro de areia, osmose inversa, abordando a fundamentação teórica, aplicações e estudos realizados. Para a realização do trabalho foram utilizados alguns equipamentos, materiais, análises que foram descritos no capítulo materiais e métodos. Posteriormente, o capítulo de resultados apresenta os resultados obtidos nesse trabalho assim como as discussões. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo seguinte.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo, propondo uma nova combinação de processos: tratamento biológico (MBBR) seguido de filtro de areia e osmose inversa, visando seu reuso.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar o desempenho do MBBR, em termos de remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e fenol, para o tempo de retenção hidráulica de 9 horas;
- Avaliar a remoção de microrganismos pelo filtro lento de areia, para duas taxas de filtração;
- Averiguar a eficiência do filtro lento de areia como pré-tratamento da osmose inversa;
- Investigar a presença de bioincrustação na membrana de osmose inversa após o filtro lento de areia.
- Verificar a qualidade do efluente após o tratamento, averiguando a possibilidade de reuso.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, será apresentada uma análise crítica e ampla das publicações correntes nessa área de conhecimento. Através da revisão de literatura pode-se reportar e avaliar o conhecimento produzido em pesquisas prévias, destacando conceitos, procedimentos, resultados, discussões e conclusões relevantes para o trabalho.

Esta revisão mostra uma visão geral da indústria de petróleo, abordando o tratamento de efluente e reuso, além de informações a respeito dos processos utilizados no estudo, MBBR, filtro de areia e osmose inversa.

### **3.1. Indústria de Petróleo e seus Efluentes**

O petróleo é um líquido oleoso e inflamável, composto por uma mistura de hidrocarbonetos, cuja composição e cor variam segundo a origem. É encontrado no subsolo, em profundidades variáveis. Esse óleo de origem fóssil, que levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, se tornou a principal fonte de energia do mundo moderno. No Brasil, a maior parte das reservas está nos campos marítimos, em lâminas d'água com profundidades maiores do que as dos demais países produtores.

O óleo cru tem pouquíssima aplicação direta, entretanto, nas refinarias, esse óleo passa por uma série de processos de beneficiamento até a obtenção dos produtos derivados, como gasolina, diesel, lubrificantes, nafta, querosene de aviação entre outros. Essas etapas de beneficiamento englobam etapas físicas e químicas de separação que originam as grandes frações de destilação que são, então, processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo.

No entanto, para o beneficiamento do petróleo, são utilizados volumes relativamente grandes de água, gerando, basicamente, quatro tipos de efluentes: águas

contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processos e efluentes sanitários.

As águas contaminadas coletadas a céu aberto são intermitentes e provenientes de vazamentos de equipamentos, eventuais derramamentos e qualquer efluente coletado pelos drenos e canaletas do sistema de drenagem.

As águas de resfriamento, que corresponde a maior parcela, não entram em contato direto com a corrente de óleo, e, por esse motivo, são menos contaminadas.

A água utilizada nas diversas operações de processamento também contribui significativamente para a geração de efluentes. Tais efluentes são gerados nos processos de dessalinização do óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras entre outros. Esse efluente entra em contato direto com o óleo das correntes de processo, sendo normalmente muito contaminadas.

Atualmente, o tratamento dos efluentes é feito na própria refinaria e utiliza-se o tratamento primário e secundário. O tratamento primário consiste na separação do óleo, água e sólidos em 2 estágios, no 1º estágio utiliza-se um separador API (separador de água-óleo) e no 2º, métodos químicos ou físicos para separação de óleos emulsionados. No tratamento secundário, o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos são biologicamente consumidos por microrganismos (MARIANO, 2001). Essa configuração proporciona um efluente final adequado ao descarte, porém inadequado para reuso.

### **3.2. Refinaria Duque de Caxias – REDUC**

A refinaria Duque de Caxias (REDUC) é a terceira maior do Brasil e seus principais produtos são lubrificantes, gasolina, diesel, querosene de aviação, GLP e nafta petroquímica.

É a mais completa refinaria do sistema Petrobras e foi inaugurada em 1961 com apenas 6 unidades. No início da década de 70, recebeu a primeira planta de lubrificantes. Em 1979, já estava em funcionamento o segundo conjunto de lubrificantes e parafinas, com seis novas unidades. A década de 80 marcou a chegada do gás natural. Já na última década do século passado, foram instaladas as unidades com foco na qualidade e diversificação dos produtos e de proteção ao meio-ambiente (PETROBRAS, 2010).

Localizada às margens da Baía de Guanabara, a REDUC encontra-se instalada no município de Duque de Caxias (Rio de Janeiro) e apresenta uma área de 13 Km<sup>2</sup>, com capacidade instalada para processar 242 mil barris por dia e um volume processado de 256 mil barris por dia em 2008.

Para garantir o processamento de petróleo e seus derivados a REDUC necessita de água. Das três fontes de abastecimento de água que a refinaria dispunha, a água do mar vem sendo cada vez menos utilizada, sendo que, no atual momento as fontes de abastecimento de água são o rio Guandu e o reservatório do rio Saracuruna como pode ser verificado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Consumo de água nas refinarias da Petrobras em 2004 (Adaptado de 1- ANP (2004), 2- AMORIM (2005)).

Unidade instalada	Bacia de captação	Capacidade instalada <sup>1</sup> (m <sup>3</sup> /dia)	Consumo de água <sup>2</sup> (m <sup>3</sup> /dia)	ICA
RECAP	Alto Tietê-SP	8.500	6385	0,87
REDUC	Saracuruna + Guandu-RJ	43.850	41.342	1,19
REFAP	Sino-RS	30.000	13.759	0,8
REGAP	Paraopeba-MG	24.000	22.425	1,06
REMAN	Negro-AM	7.300	3.261	0,45
REPAR	Paraná-PR	30.000	16.091	0,57
REPLAN	Piracicaba-SP	58.000	39.421	0,69
REVAP	Paraíba do Sul-SP	40.000	21.239	0,56
RLAM	São Francisco-BA	53.050	27.791	0,69
RPCB	Baixada Santista-SP	27.000	27.276	1,14

A Tabela 3.1 também apresenta o Índice de Consumo de Água (ICA) que corresponde o volume de água consumido por m<sup>3</sup> de petróleo processado. Quanto menor esse índice, melhor é a ecoeficiência da refinaria e menor é a necessidade de

água para o processamento do petróleo, ou seja, mais sustentável é a refinaria. Quando comparada com as outras refinarias, verifica-se que a REDUC, cujo ICA é 1,19, precisa adotar práticas para reduzir o consumo de água e aumentar sua eficiência.

Atualmente, a REDUC lança os seus efluentes tratados em conformidade com a legislação ambiental no rio Iguaçu, entretanto essa refinaria gera uma quantidade de efluente grande para o volume de óleo processado, conforme a Tabela 3.2. Através desses dois fatores, ICA e relação efluente gerado/óleo processado, pode-se perceber a importância de investimentos em projetos de reuso de efluentes industriais e esgoto sanitário.

Tabela 3.2 Geração de efluentes das refinarias da Petrobras em 2004 (Adaptado de ANP (2004); AMORIM (2005)).

Refinaria	Início da atividade	Óleo processado (m <sup>3</sup> /dia)	Efluentes (m <sup>3</sup> /dia)	Efluente/ Óleo
RECAP	1954	7.339	2.194	0,3
REDUC	1961	34.741	25.285	0,73
REFAP	1968	17.199	6.546	0,38
REGAP	1968	21.156	9.483	0,45
REMAN	1957	7.247	3.287	0,45
REPAR	1977	28.230	8.852	0,31
REPLAN	1972	55.799	13.745	0,25
REVAP	1980	37.927	10.276	0,27
RLAM	1950	40.277	15.989	0,4
RPCB	1955	23.926	21.381	0,89

### 3.3. Estação de Tratamento de Efluente da REDUC

Atualmente, o tratamento de efluente líquido da REDUC é constituído de separadores água/óleo do tipo API, flotor a ar induzido e lagoas aeradas.

Os efluentes são coletados em duas redes distintas, águas oleosas e contaminadas. Essas correntes, unidas antes da estação de tratamento, seguem para o tratamento primário, o qual é constituído de dois separadores de água e óleo do tipo

API, uma unidade de flotação a ar induzido e 4 tanques pulmão para acúmulo do sistema de águas contaminadas e excedentes das redes de águas oleosas.

Para o tratamento secundário são utilizadas 5 lagoas aeradas com capacidade máxima de 1.100 m<sup>3</sup>/h.

A primeira lagoa corresponde a lagoa de equalização aerada (LEA) cuja função é equalizar a carga proveniente do flotador e a remoção de sulfetos através da utilização de aeração. O tempo de residência médio na LEA é de 8 horas.

Posteriormente, o fluxo é dividido em 2 correntes que seguem para 2 lagoas aeradas de mistura completa (LMC) que operam em paralelo. Essas lagoas são responsáveis pela remoção da DBO, DQO, O&G e fenóis. O tempo de residência das LMC's é de 24 horas.

Após a oxidação nas LMC's, o efluente é distribuído para 2 lagoas facultativas aeradas (LFA) para polimento e descarte no rio Iguaçu.

As dimensões e os volumes de projeto, bem como o tempo de residência das lagoas são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Características das unidades de tratamento de efluente da REDUC (Adaptado de COLLARES, 2004).

Unidade/Parâmetro	LEA	LMC 1	LMC 2	LFA 1	LFA 2
Comprimento (m)	68	68	68	126	153
Largura (m)	44	62	62	64	52
Profundidade útil (m)	4	4	4	3,2	3,2
Volume (m <sup>3</sup> )	8.800	13.200	13.200	26.400	26.400
Nº de aeradores	8	9	9	2	2
Tempo de residência (h)	8	24	24	48	48

## **3.4. Reuso de Água na Indústria**

### 3.4.1. Considerações Iniciais

O crescente aumento demográfico juntamente com o conjunto das atividades humanas cada vez mais diversificadas tem intensificado a atenção às necessidades de uso da água.

Mundialmente, a água é utilizada para diversos fins, nos quais se destaca o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, os processos industriais entre outros. No entanto, nas últimas décadas, esse precioso recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem.

Pelo próprio ciclo da água, a sua oferta deveria ser constante, entretanto, está cada vez mais reduzida, uma vez que a atividade humana, seja ela urbana, industrial ou rural, acaba por contaminar as fontes de água, tornando-as praticamente inutilizáveis sem o devido tratamento. Por esse motivo tem se buscado, cada vez mais, práticas de gestão adequadas desse recurso.

Uma alternativa para o setor industrial é a reutilização dos efluentes tratados. A AGENDA 21 (1994) dedicou importância especial ao reuso, recomendando aos países participantes da ECO, a implementação de políticas de gestão dirigidas para o uso e reciclagem de efluentes, integrando proteção da saúde pública de grupos de risco, com práticas ambientais adequadas.

A reutilização de água não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos. No entanto, a demanda crescente por água tem feito do reuso planejado um tema atual e de grande importância. Nesse sentido, deve-se considerar o reuso como parte de uma atividade abrangente, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

Para as indústrias, não era interessante implantar processos terciários para tratar e reusar seus efluentes, mas, a partir das novas regulamentações e do estabelecimento

comercial de novas técnicas de tratamento terciário foi que se abriu um novo caminho para estimulá-las a verificarem suas estratégias relacionadas à água e ao meio ambiente.

Essa ação tem reflexo direto e potencial na imagem das indústrias, demonstrando a crescente conscientização do setor com relação a preservação ambiental e a responsabilidade social, bem como sobre o aumento da competitividade empresarial.

De acordo com SARTOR (2007), as tendências e fatores que motivam a recuperação e o reuso da água são:

- Redução da poluição dos cursos de água;
- A disposição de efluentes tratados com elevado grau de qualidade;
- A promoção, a longo prazo, de uma fonte confiável de abastecimento de água;
- O gerenciamento da demanda de água em períodos de seca, no planejamento global dos recursos hídricos;
- O encorajamento da população para conservar água e adotar práticas de reuso.

#### 3.4.2. Reuso de Água em Refinarias de Petróleo

Do ponto de vista ambiental, as refinarias são geradoras de poluição, uma vez que elas fazem uso intensivo de água, que é empregada nas instalações industriais, tais como geração de vapor, resfriamento de correntes, dessalgação de petróleo, sendo que praticamente toda água consumida é descartada, produzindo um grande volume de despejos líquidos.

O consumo de grandes quantidades de água na refinaria se dá pelo fato de que praticamente todas as operações, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e resfriamento (MARIANO, 2001). A demanda total de água e os efluentes líquidos gerados por uma refinaria estão descritos na Tabela 3.4.



Tabela 3.4 Demanda total de água e efluente líquido gerado em uma refinaria (Adaptado de SZKLO,2005; MARIANO, 2001).

Demanda Total de Água	250 a 350 litros por barril de óleo processado ( ou cerca de 2 litros de agua por litro de óleo processado)
Geração de Efluentes Líquidos	0,40 a 1,60 m <sup>3</sup> de efluente/m <sup>3</sup> de oleo refinado na planta

A utilização principal da água em uma refinaria é para água de refrigeração. A este uso somam-se a água para geração de vapor e água de processo. A Figura 3.1 apresenta os principais usos da água em uma refinaria.

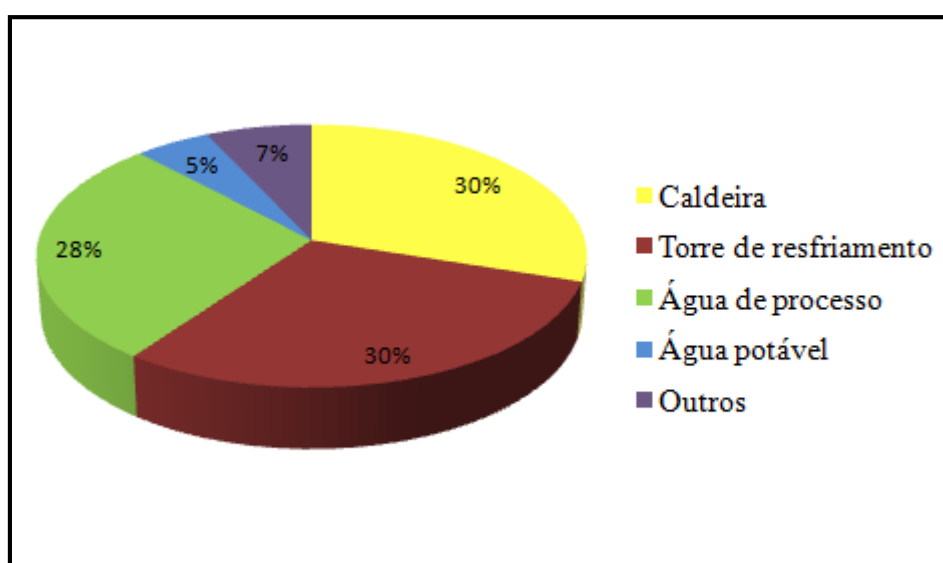


Figura 3.1 Consumo de água em uma refinaria (Adaptado de MONTEIRO, et al. 2004).

A reutilização da água nesse setor é, então, uma ação preventiva de combate à poluição, uma vez que contribui para a diminuição da quantidade de efluentes despejados nos corpos d'água, além de contribuir para a melhoria da qualidade dos mesmos.

Segundo MARIANO (2001), caso a água seja recirculada para as torres de resfriamento, poderia se obter uma redução da quantidade de água captada em mais de 90%, reduzindo também a quantidade de efluente produzido.

Entretanto, para que essa prática possa ser adotada, é preciso, antes de mais nada, caracterizar a qualidade da água que sai do processo industrial e avaliar os

critérios de qualidade necessários para cada processo dentro da refinaria, identificando, assim, as possibilidades de reuso.

Os padrões de água de alimentação nos sistemas de refrigeração são menos exigentes que os exigidos para água de caldeira, obtido através de tratamentos mais simples, considerando-se que, para essa finalidade, a prioridade é manter a integridade dos equipamentos e linhas hidráulicas, evitando danos nos equipamentos e tubulações. Já os sistemas de geração de vapor exigem uma água de alta qualidade, necessitando de um tratamento mais apurado para desmineralização da água antes de alimentar a caldeira. Deve-se remover ainda sólidos, matéria orgânica, dureza, entre outros compostos.

Caso a água de alimentação não se enquadre nos limites exigidos para o sistema, problemas operacionais podem ocorrer, proporcionando inviabilidade técnica e econômica. A não conformidade da água alimentada às torres de resfriamento pode causar, segundo a empresa KURITA, corrosão com a formação de óxidos e sais, deposição de cristais duros e aderentes sobre as paredes de tubos, crescimento biológico com formação de depósitos de origem orgânica. No caso das caldeiras, de acordo com a ASME (American Society of Mechanical Engineers), a água fora dos padrões pode favorecer a formação de incrustações, processos corrosivos e ocorrência de arraste de água para seção pós-caldeira.

A Tabela 3.5 apresenta as características exigidas para a água de alimentação em torres de resfriamento e caldeiras. Os parâmetros apresentados estão expresso em mg/L.

Tabela 3.5 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007; \* KURITA).

Parâmetros	Torre de Resfriamento	Caldeira Baixa Pressão (<10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (>50 bar)
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	12.000 *	4.000*	600-1.000*	60 *
Turbidez (NTU)	50	x	x	x
pH	6,9-9,0	7,0-10	8,2-10	8,2-9,0
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	500	700	500	200
Dureza (mg/L)	650	350	1	0,07
SST (mg/L)	100	10	5	0,5
Alcalinidade (mg/L)	350	350	100	40
DQO (mg/L)	75	5	5	1
DBO (mg/L)	25	x	x	x
Amônia (mg/L)	20 *	1*	1*	1*
Fosfato (mg/L)	4	x	x	x
Silica (mg/L)	50	30	10	0,7
Ferro Total (mg/L)	0,5	<0,1	<0,025	<0,02

Para que a prática do reuso seja adotada pelas refinarias é necessário que sejam identificadas as tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes, a fim de que estes apresentem características compatíveis às exigidas pelo sistema, e seus respectivos custos.

### 3.5. Tratamento de Efluente para o Reuso em Refinaria

A reutilização do efluente no processo industrial só é possível após a caracterização dos requisitos de qualidade para o uso da água em cada processo, bem como a concentração máxima tolerável dos contaminantes. A melhor opção tecnológica para transformar o efluente em água com fins industriais depende da equação entre a qualidade e a destinação do efluente.

Inicialmente, o efluente passa por um tratamento primário, que consiste na remoção de sólidos grosseiros, sólidos coloidais e óleo livre e disperso. O tratamento secundário remove materiais solúveis e é realizado através de processos biológicos.

De acordo com MARIANO (2001), para o tratamento biológico, normalmente são utilizados em refinaria de petróleo as lagoas aeradas e os lodos ativados.

As lagoas aeradas requerem grande área para sua implantação, geram resíduos sólidos (lodo) altamente tóxicos e, dependendo do tempo de residência, pode ocorrer perda na qualidade do efluente. Elas são mais sensíveis que os processos de lodos ativados quanto a variações na carga orgânica afluente, a substâncias tóxicas e aos efeitos da temperatura (BARROS *et al.* 2004).

O processo de lodos ativados e suas variantes são considerados os mais eficientes para a remoção de compostos orgânicos. O sistema de lodos ativados é um processo de tratamento biológico onde é mantida alta concentração de microrganismos em suspensão no reator e o oxigênio é introduzido por meio de aeradores mecânicos ou difusores de ar (VON SPERLING, 1997).

Segundo WIECZOREK *et al.* (2005), estes processos são aplicados em situações que sejam necessárias elevadas qualidades dos efluente a serem descartados nos corpos receptores.

Dentre as variantes do processo de lodos ativados se destaca o processo MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*) que surgiu devido à necessidade de aperfeiçoamento do desempenho e aumento da capacidade de tratamento de estações de lodos ativados já existentes, sem requerer a ampliação física do reator biológico (OLIVEIRA, 2008).

A idéia central desse processo é congrega, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e do processo com biofilmes, deixando de lado as características indesejáveis (RUSTEN *et al.*, 2006).

Após esse tratamento o efluente apresenta características apropriadas para o descarte, mas, quando se pensa em reuso, mais algumas etapas de tratamento são necessárias.

Ao analisar as etapas de processo que mais consomem água em uma refinaria, verifica-se que o reuso de água se torna mais interessante quando utilizado na geração de vapor e resfriamento de correntes.

Para ser reutilizada nessas etapas, a água necessita de um tratamento mais apurado, devendo ser desmineralizada antes de alimentar tais processos, uma vez que não é interessante manter uma concentração alta de sais, pois torna o sistema ineficiente

economicamente, já que aumenta o consumo de água, geração de efluente e perda de produtos químicos (SARTOR, 2007).

Segundo SCHOR (2006), os métodos mais utilizados para dessalinização da água são através de membranas, como nos processos com nanofiltração, osmose inversa e eletrodialise inversa, sendo que os mais utilizados para desmineralização de efluentes de refinaria são osmose inversa e eletrodialise.

SANTIAGO *et al.* (2004) mostra que as membranas de eletrodialise apresentam alta resistência ao cloro e a sólidos, diferentemente das membranas de osmose, e, além disso, o pré-tratamento para esse processo é mais simples. Entretanto, é um processo de desmineralização menos eficiente do que a osmose inversa, uma vez que remove apenas 50% dos sais.

De acordo com BYRNE (1995) a utilização do processo de osmose inversa para o tratamento de água tem sido intensificada na indústria que requer remoção de solutos dissolvidos, seja para a produção de água altamente purificada ou para o tratamento de efluentes industriais.

O sucesso da tecnologia de osmose inversa se dá, principalmente, pela economia e simplicidade de sua operação. Comparada com outras tecnologias de remoção de sais, a osmose inversa apresenta baixo custo para aquisição e operação. Não requer gasto de energia para mudança de fase, como a destilação, nem um grande volume de ácidos e bases fortes, como é necessário para sistemas de troca iônica (RAMOS, 2008).

Vale ressaltar que o emprego desse processo exige diferentes graus de pré-tratamento para a remoção de sólidos suspensos e compostos que possam causar incrustações na membrana, como microrganismos. Portanto, após o tratamento biológico, o efluente deve passar por um pré-tratamento antes de seguir para a etapa de dessalinização, uma vez que microrganismos e sólidos podem estar presentes no efluente. Esse pré-tratamento pode ser feito por membranas de ultra ou micro filtração, filtração em areia e filtração em carvão ativado.

Segundo ORISTANIO *et al.* (2006), os sistemas de ultra e microfiltração são as opções mais modernas para pré tratamento de osmose inversa. Esses sistemas possuem uma alta eficiência na remoção de sólidos em suspensão e colóides além de ocuparem

pouco espaço e permitirem a operação otimizada (BREHANTA *et al.*, 2002). Contudo, esse tipo de pré tratamento apresenta altos custos de implantação e operação.

A filtração lenta em areia, por sua vez, é um processo efetivo na remoção de microrganismos, incluindo bactérias e vírus. PATERNIANI e CONCEIÇÃO (2001) afirmam que esse processo apresenta algumas vantagens sobre outras tecnologias, destacando-se a não necessidade do emprego de produtos químicos, nem a exigência de equipamentos sofisticados para controle do processo, além de ser de simples construção. Essas vantagens, juntamente ao uso de materiais alternativos e de mão de obra simples, podem reduzir os custos iniciais de implantação, operação e manutenção desse sistema.

### **3.6. Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR**

#### 3.6.1. Considerações Iniciais

O interesse por processos com biofilmes voltados para a área de tratamento de efluente tem aumentado cada vez mais. O reator de leito móvel com biofilme é um exemplo desses processos. Esses reatores apresentam uma forma mais compacta e eficiente, ocupando menos espaço físico, se tornando mais atraente. Além disso, o biofilme proporciona aos microrganismos proteção contra agentes agressivos e resistência a desidratação, uma vez que a matriz polimérica é muito hidratada.

Atualmente, existem mais de 400 plantas de MBBR em grande escala para tratamento de águas residuárias em 22 países, o que mostra que o reator de leito móvel com biofilme é um sucesso comercial (RUSTEN *et al.*, 2006).

#### 3.6.2. Histórico da Tecnologia MBBR

Em 1988, na Noruega, autoridades responsáveis pelo controle de poluição incentivaram o desenvolvimento de projetos de estações de tratamento de esgoto (ETE) mais compactas e com elevada capacidade de tratamento, baseando em processos

biológicos e químicos. A intenção era a ampliação da capacidade de tratamento das estações já existentes (RUSTEN *et al.*, 1994, ØDEGAARD *et al.*, 1993, ØDEGAARD *et al.*, 1994).

Nesse contexto, a empresa norueguesa Kaldnes Miljøteknologi A/S, juntamente com a Fundação de Pesquisa Científica e Industrial para Ciência e Tecnologia da Universidade da Noruega, desenvolveram a tecnologia chamada Reator de Leito Móvel com Biofilme, conhecida como MBBR. Essa tecnologia foi desenvolvida devido à possibilidade de ampliação da capacidade das ETEs existentes por meio da combinação entre os processos de biomassa aderida e em suspensão (RUSTEN *et al.*, 1995).

Em 1992, os primeiros experimentos aplicando essa tecnologia foram executados em 2 estações de tratamento existentes (ØDEGAARD *et al.*, 1993). Os resultados foram satisfatórios, demonstrando bom desempenho do reator, além disso, todo o volume já construído na unidade foi aproveitado.

### 3.6.3. Princípio de Funcionamento

Essa tecnologia é baseada na combinação entre os sistemas de biomassa em suspensão e aderida, ou seja, congrega as melhores características do processo com lodos ativados (biomassa suspensa) e do processo com biofilme (biomassa aderida), deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al.*, 2006). Trata-se assim de um reator biológico híbrido, no qual organismos decompositores são mantidos tanto em suspensão na massa líquida, como também aderidos ao meio suporte. Esse processo pode ser implementado para ETEs novas ou utilizado de forma adaptada ao processo de lodos ativados existente na ETE.

Ao contrário da maioria dos reatores com biofilme, o MBBR utiliza todo o volume reacional do reator, devido o uso de suportes, o que aumenta a área para crescimento do consórcio microbiano. Além disso, o reator apresenta maior facilidade operacional. Ao contrário do sistema convencional de lodo ativado o MBBR não necessita de reciclo de lodo. O crescimento da biomassa se dá sobre o suporte imerso no volume reacional que é retido no interior do reator por meio de uma peneira na saída (RUSTEN *et al.*, 2006).

O suporte, no qual a biomassa cresce aderida, se movimenta livremente pelo reator. Esses suportes apresentam baixa densidade e são sujeitos à agitação por meio de aeração ou movimentação mecânica, podendo ser operado de forma aeróbia ou anaeróbia. A Figura 3.2 ilustra o funcionamento do reator MBBR.

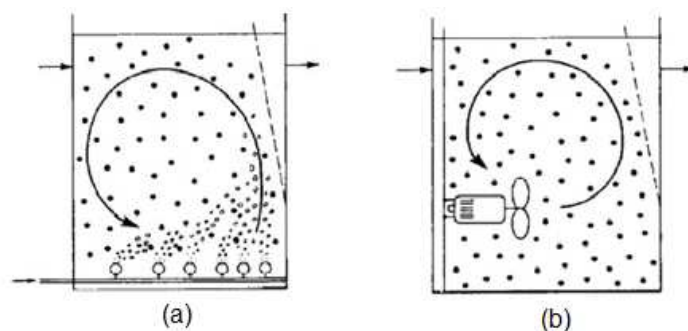


Figura 3.2 Funcionamento do MBBR, (a) aeróbio e (b) anaeróbio (RUSTEN *et al.*, 1994).

Nos sistemas em que há aeração, esta é a responsável pelo movimento dos suportes, já nos sistemas anaeróbios é necessária a utilização de agitadores mecânicos.

Assim como em qualquer processo biológico, nos reatores MBBR há presença de bactérias e protozoários, sendo que os principais agentes decompositores da matéria orgânica carbonácea são as bactérias heterotróficas (VON SPERLING, 1996). As bactérias realizam a depuração da matéria orgânica, além de possuir a propriedade de se aglomerarem em unidades estruturais como flocos, biofilmes ou grânulos.

A utilização do substrato disponível no meio pela ação bacteriana se dá através de dois mecanismos: ação de endoenzimas bacterianas após absorção da matéria orgânica facilmente biodegradável e a atuação de exoenzimas bacterianas sobre a matéria orgânica de degradação lenta por meio de hidrólise, tornando-a assimilável (OLIVEIRA, 2008).

Os organismos presentes na biomassa aderida excretam polímeros extracelulares responsáveis pelo potencial de adesão físico-química da biomassa ao suporte. A imobilização da biomassa possibilita a sua elevada concentração no reator com elevados períodos de tempos.



Alguns autores já relataram diversas vantagens referentes ao sistema MBBR (JAHREN *et al.*, 2002; RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006, ØDEGAARD, 2006; CHEN *et al.*, 2007; AYGUN *et al.*, 2008), entre elas:

- ✓ Permite o uso de sistemas reduzidos e compactos;
- ✓ A perda de carga é insignificante no reator;
- ✓ Não ocorre colmatção das peças, que pode ocorrer nos leitos fixos;
- ✓ Permite a supressão da etapa de recirculação do lodo;
- ✓ Flexibilidade de operação;
- ✓ Apresenta menor sensibilidade aos picos de carga hidráulica e orgânica;
- ✓ Apresenta menor sensibilidade às variações de pH e temperatura;
- ✓ Estabilidade operacional.

Entretanto, essa tecnologia apresenta algumas desvantagens, dentre elas o custo operacional relativamente alto em relação ao consumo de energia, a necessidade de dispositivo que propiciem a aeração adequada e movimentação dos suportes móveis.

#### 3.6.4. Biofilme – Formação e Características

Biofilmes são sistemas complexos que consistem de células microbianas e colônias inseridas em um gel de polissacarídeo cuja estrutura e composição são função da idade do biofilme e das condições ambientais (CAMMAROTA, 1998). Os biofilmes podem ser compostos por vários tipos de microrganismos, inclusive patogênicos. Em sua composição apresentam proteínas, lipídeos, fosfolipídeos, carboidratos, sais minerais, vitaminas entre outros, formando um ambiente onde os microrganismos, de uma ou mais espécies, se desenvolvem (NIVENS *et al.*, 1995).

São inúmeras as vantagens de uma célula bacteriana em estar contida em um biofilme. Os biofilmes apresentam resistência à desidratação, face à alta hidratação da matriz de EPS, e também são resistentes à predadores, como protozoários (DEZOTTI, 2008).

As substâncias poliméricas extracelulares (EPS), também conhecidas como exopolímeros ou biopolímeros, são produzidas pelos microrganismos e auxiliam na

adesão microbiana aos suportes, além de serem as principais responsáveis pela estrutura e integridade funcional dos agregados. As EPS são uma mistura de polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídeos e outros compostos poliméricos que são encontrados entre as células.

Segundo XAVIER *et al.* (2003) *apud* DEZOTTI (2008) e BRUINSMA *et al.* (2001), o processo de formação de biofilme é iniciado através da adsorção de microrganismos à superfície do suporte, que passa a ser uma superfície condicionada. Após esse processo, as células começam a crescer pela conversão de matéria orgânica e outros nutrientes, liberando materiais extracelulares, denominados exopolímeros. Posteriormente, as células dispersas e o material particulado presentes no meio líquido começam a aderir ao biofilme. Finalmente, ocorrem perdas de material celular individual (erosão) e de agregados maiores presentes no biofilme.

A estrutura básica de um biofilme está representada pela Figura 3.3.

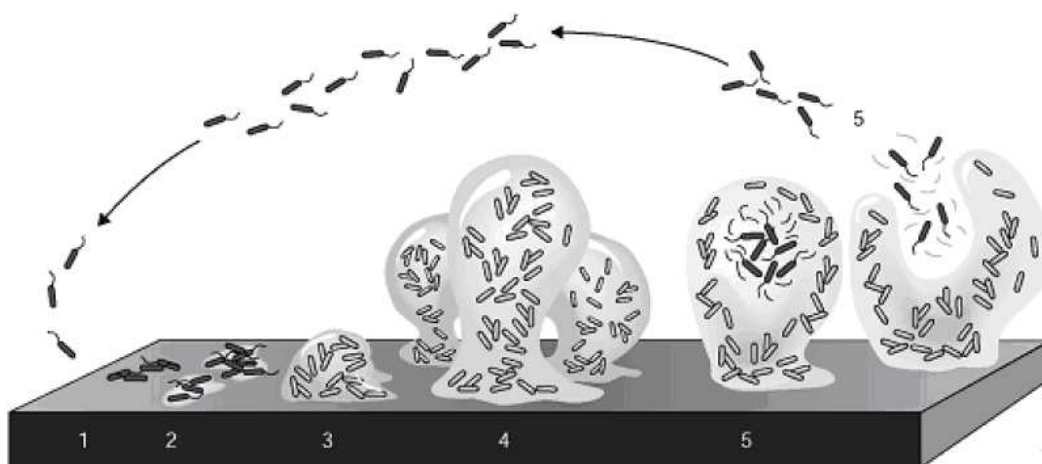


Figura 3.3 Desenvolvimento do biofilme. 1-Adesão inicial das células à superfície; 2-produção dos exopolímeros; 3 e 4- desenvolvimento do biofilme; 5- dispersão das células do biofilme (Adaptado de SAUER, 2003).

A formação do biofilme exerce um papel importante que reflete na estrutura e nas propriedades físico-químicas do biofilme. Segundo LAZAROVA e MANEN (1995), as propriedades do biofilme são influenciadas pelo tipo de substrato disponível e pela sua concentração inicial, já a composição do biofilme é função da morfologia das células e, não apenas, das condições físico-químicas.

As condições hidrodinâmicas e a carga orgânica aplicada influenciam, diretamente, a etapa de crescimento do biofilme. Algumas vezes pode ocorrer a estratificação da microbiota favorecendo a distribuição das bactérias com crescimento mais acelerado nas camadas superiores do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento de biomassa são maiores, enquanto as bactérias nitrificantes crescem e permanecem no interior do biofilme, ficando imobilizadas, prevenindo que elas sejam arrastadas para fora do reator.

O desprendimento é causado por uma combinação de processos incluindo abrasão, descolamento, erosão e atuação de organismos predadores (HORN *et al.*, 2002). Essa etapa é caracterizada por fenômenos como a morte de microrganismos nas camadas mais profundas do biofilme e por forças de cisalhamento devido à hidrodinâmica nos sistemas MBBR.

#### 3.6.4.1. Comportamento do Biofilme

De acordo com ZIM (2006), o aspecto essencial dos reatores com biofilme é a necessidade de difusão de substratos e produtos através do biofilme.

Os processos metabólicos de conversão ocorrem no interior do biofilme. Os compostos como matéria orgânica, oxigênio e micronutrientes, que são necessários para o desenvolvimento microbiano, são adsorvidos na superfície do biofilme e são transportados por difusão até os microrganismos, onde então são metabolizados.

Em processos aeróbios de biomassa aderida, a remoção de matéria orgânica e a conversão de compostos nitrogenados são influenciadas pelos mecanismos de difusão e de transferência de oxigênio e de substrato solúvel através do biofilme.

Entretanto, devido à síntese de novas células, a espessura do biofilme aumenta, dificultando a difusão de oxigênio e substrato, desde o meio externo até as camadas internas e junto a superfície do suporte, onde o processo pode ocorrer em condições anaeróbias. A Figura 3.4 apresenta o consumo de substrato e a geração de subprodutos no biofilme.

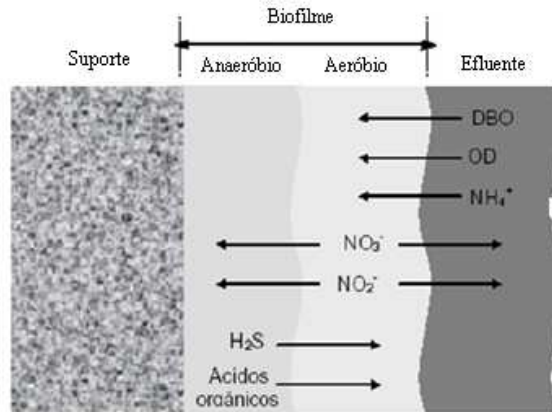


Figura 3.4 Representação de uma seção de biofilme (Adaptado de METCALF & EDDY, 2003).

Em decorrência da falta de oxigênio e/ou substrato para os microrganismos, ocorre a perda da capacidade de adesão e desprendimento do biofilme. Além disso, o choque entre os suportes existentes no processo MBBR, devido à turbulência no interior do reator, age com um fator de cisalhamento e desprendimento da biomassa aderida.

A espessura do biofilme num processo MBBR tem sido reportada pela literatura sendo que a faixa indicada varia entre 0,1 a 1 mm (ØDEGAARD *et al.*, 1993; ØDEGAARD *et al.*, 1994; ANDREOTTOLA *et al.*, 2003a; ANDREOTTOLA *et al.*, 2003b). A Figura 3.5 destaca a formação do biofilme sobre o suporte.

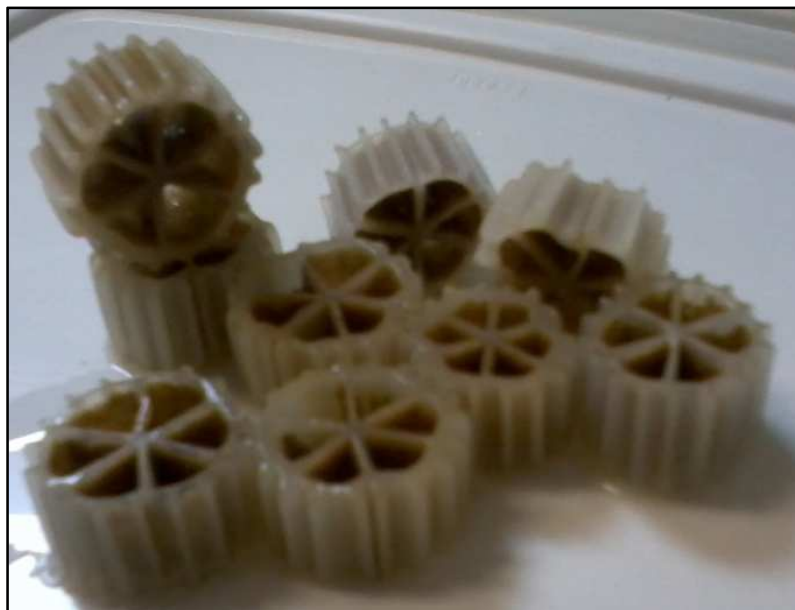


Figura 3.5 Suporte com biofilme.

A profundidade do biofilme no qual os substratos se difundem, ou seja, a espessura efetiva do biofilme, possui grande importância. O biofilme ideal deve ser fino e distribuído uniformemente na superfície do suporte para que a penetração do substrato seja completa. Nesse sentido, a turbulência do reator é de suma importância, tanto para o transporte de substrato quanto para a manutenção da espessura do biofilme (RUSTEN *et al.*, 2006).

### 3.6.5. Características do Meio Suporte

Os suportes empregados no reator biológico possuem área superficial para o crescimento de biomassa e podem proporcionar elevado tempo de retenção celular. Dessa forma, para volumes menores de reator, há um aumento da atividade biológica, permitindo o aumento da decomposição da matéria orgânica e da conversão de compostos nitrogenados.

A quantidade adequada de suportes que deve ser empregada no processo está diretamente relacionada a superfície para crescimento do biofilme, e depende do tamanho e do formato da peça.

Os suportes, também conhecidos como “biomedias”, mais utilizados têm sido desenvolvido pela AnoxKaldnes®. O material utilizado para a fabricação dos suportes é o polietileno com densidade de  $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$ . A forma cilíndrica é a mais empregada, com, aproximadamente, 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura, contendo aletas longitudinais na superfície externa e divisões internas (SALVETTI *et al.*, 2006).

A Tabela 3.6 apresenta as características dos suportes mais utilizados atualmente. Cabe ressaltar que, a área superficial corresponde à área efetiva de adesão do biofilme de cada tipo de suporte. A área superficial total ultrapassa a área superficial efetiva de biofilme (RUSTEN *et al.*, 2006).

Tabela 3.6 Características de alguns suportes para MBBR da AnoxKaldnes® (adaptado de <http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prodcl/mbbr.htm>).

Modelo	Comprimento nominal (mm)	Diâmetro (mm)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> )	Área Total (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> )
K1	7	9	500	800
K3	12	25	500	600
Natrix C2	30	36	220	265
Natrix M2	50	64	200	230
Biofilm-Chip M	2,2	48	1200	1400
Biofilm-Chip P	3	45	900	990

O modelo mais utilizado, segundo RUSTEN *et al.* (2006), é o K1 da AnoxKaldnes®, em decorrência do seu formato, que permite uma boa hidrodinâmica dentro do reator.

A fração de enchimento dos suportes no reator é definida como a razão entre o volume ocupado pelo suporte e o volume total do reator. Esse percentual pode ser alterado, embora sejam recomendadas frações de enchimento menores que 70%, o que permite boas condições de mistura e proporciona boa movimentação dos suportes sem problemas hidrodinâmicos (RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006).

#### 3.6.6. Aspectos Operacionais

Quando opera-se um sistema MBBR alguns aspectos operacionais devem ser levados em consideração, tais como o tempo de retenção hidráulica, a razão de recheio, a hidrodinâmica do reator e a vazão de ar.

##### *Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)*

O tempo de retenção hidráulico é a relação entre o volume do reator e a vazão de alimentação do efluente.

De acordo com ØDEGAARD (2006), o TRH para remoção de matéria carbonácea no MBBR pode ser pequeno, embora TRH maiores sejam normalmente utilizados em trabalhos na literatura. Entretanto, para a nitrificação são exigidos tempos de retenção mais longos, devido ao crescimento lento das bactérias nitrificantes, e por esse motivo, em sistemas onde se deseja remover matéria orgânica e nitrogenada, a etapa de nitrificação é que define o TRH ótimo.

### *Razão de Recheio*

A razão de recheio determina a área disponível para adesão do biofilme e, é definida como a razão entre o volume ocupado pelos suportes e o volume total do reator.

Segundo ØDEGAARD *et al.* (1994), a capacidade de um reator com um dado volume pode ser modificada pela alteração da razão de recheio.

SOKÓL (2003) recomenda a razão de operação de 55%, no entanto, alguns trabalhos mostram que o MBBR pode operar com razões de recheio maiores (60 a 70%). Quando se utiliza razões de recheio acima de 70%, torna-se difícil proporcionar uma boa movimentação dos suportes, levando a formação de biofilme mais espesso, acarretando em uma perda de desempenho do sistema.

### *Hidrodinâmica do Reator*

Além do modelo de mistura da fase líquida (mistura perfeita ou não), a hidrodinâmica do reator se refere, também, ao campo de velocidades no interior do reator, à ocorrência de segregação do suporte, ao surgimento de zonas estagnadas, entre outros eventos.

Um fator de extrema importância é a turbulência no interior do reator. Esse fator, além de influenciar a transferência de oxigênio dissolvido e nutrientes até os microrganismos, evita a formação de zonas estagnadas e mantém a espessura do

biofilme pequena, impedindo problemas difusionais dos substratos através do biofilme (RUSTEN *et al.*,2006).

Quando se aplica uma maior turbulência no sistema, o desprendimento do biofilme passa a ser elevado, podendo gerar uma alta concentração de sólidos suspensos na fase líquida.

#### *Vazão de Ar*

A concentração de oxigênio dissolvido disponível para a degradação dos poluentes esta diretamente relacionada com a vazão de ar empregada no sistema. Além disso, a vazão de ar está, ainda, relacionada com a movimentação dos suportes.

Geralmente, a vazão de ar utilizada para movimentar os suportes no MBBR é maior que a vazão necessária para manter a concentração de oxigênio dissolvido adequada no efluente.

A aeração deve ser controlada, de forma a suprir a necessidade de oxigênio, e impedir a formação de áreas estagnadas, além de evitar o desprendimento excessivo do biofilme, causado por choques entre o suporte e a parede do reator.

#### 3.6.7. Estudos Realizados com MBBR

O MBBR é uma tecnologia recente e muito se tem estudado a seu respeito, tanto em relação ao dimensionamento quanto às condições operacionais. Na literatura existem muitos trabalhos utilizando esse sistema para tratamento de efluente.

SOKÓL (2003) estudou o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo usando MBBR com 55% de fração de suporte de área específica igual a  $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Nessas condições, a eficiência de remoção de DQO foi da ordem de 90%.



Segundo ØDEGAARD *et al.* (2004), plantas de MBBR apresentam excelente remoção de matéria orgânica, mesmo quando as unidades são operadas com altas cargas orgânicas e efluentes com alta concentração.

RUSTEN *et al.*(2006) estudaram o tratamento de efluentes complexos de uma indústria química utilizando MBBR submetido a cargas orgânicas na faixa 2-4,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia. Para essas condições, foi registrada eficiência de remoção de DQO na faixa de 62 a 70%. Esse desempenho se manteve estável e seguro durante todo o período de estudo, mesmo submetido a choques de carga orgânica.

A Tabela 3.7 apresenta resultados obtidos por alguns pesquisadores que avaliaram o uso do reator de leito móvel com biofilme.

Tabela 3.7 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de MBBR.

REFERÊNCIA	ABORDAGEM	OBSERVAÇÕES/RESULTADOS
JAHREN <i>et al.</i> (2002)	Avaliaram a eficiência de um reator MBBR, em escala laboratorial, no tratamento aeróbio de um efluente de indústria de papel, à temperatura de 55°C.	Verificaram que o reator operou de forma eficiente sob condições termofílicas, apresentando de 60 a 65% de eficiência de remoção de DQO solúvel, utilizando 58% de fração de enchimento de suporte K1 da AnoxKaldnes® e TRH entre 13 e 22 horas.
WOLFF <i>et al.</i> (2004)	Investigaram o desempenho de um reator MBBR na remoção simultânea de poluição orgânica e nitrogenada de esgoto urbano, operado com temperatura de 16°C.	Observaram que o reator MBBR apresentou bom desempenho na remoção da poluição carbonácea, em média 91%, e nitrogenada, em média 75%, mesmo trabalhando com grande variação de carga aplicada e com temperatura baixa (16°C).
HOSSEINI e BORGHEI (2005)	Estudaram o tratamento de um efluente sintético contendo fenol em um reator MBBR, com fração de enchimento de 70%, TRH variando de 24, 20, 16, 12 e 8 horas e diferentes concentrações de fenol (referentes a DQO de 200, 400, 620 e 800 mg/L). A razão entre concentração de DQO referente ao fenol e a concentração de DQO total variou entre 0,2 e 1,0.	Constataram que a eficiência de remoção de fenol foi afetada tanto pelo TRH quanto pela razão entre DQO <sub>fenol</sub> e DQO <sub>total</sub> . A remoção máxima de DQO foi observada quando utilizaram-se a razão de 0,6 para todos TRH, atingindo remoção de DQO entre 70 e 98%. Verificaram que o MBBR tem boa resistência a mudanças bruscas de TRH e cargas tóxicas.

CHEN <i>et al.</i> (2007)	Avaliaram a remoção de DQO de um efluente contendo pesticidas através da utilização de processos de fento e MBBR em série.	Verificaram que as melhores condições foram com frações de enchimento entre 20 e 50% e TRH de 24 horas. Para essas condições a eficiência de remoção de DQO foi de 85% com DQO de entrada de 3000 mg/L.
REIS (2007)	Estudou o tratamento de um efluente sintético utilizando 2 MBBR em série, sendo que o primeiro foi utilizado para remoção de matéria orgânica e o segundo para nitrificação. Os dois reatores trabalharam com fração de enchimento de 40 a 50%. O primeiro reator operou com TRH entre 1,95 e 4,1 horas com cargas volumétricas de 4,4 a 8,6 kg DQO/m <sup>3</sup> .dia.	As cargas volumétricas utilizadas não apresentaram influência sobre a eficiência de remoção de DQO, que atingiu valores entre 81 e 90%. Eficiências semelhantes foram obtidas com relação à nitrificação, quando o segundo MBBR operou com TRH de 8 horas.
AYGUN <i>et al.</i> (2008)	Analisaram a remoção de DQO, utilizando efluente sintético, num MBBR. A fração de enchimento empregada foi de 50% e o suporte foi o K1 da AnoxKaldnes®, com TRH de 8 horas.	Obtiveram eficiência de remoção de DQO de 95,1%, 94,9%, 89,3%, 68,7% e 45,2% quando a carga orgânica aplicada foi 6, 12, 24, 48 e 96 gDQO/m <sup>2</sup> .dia, respectivamente.
BASSIN (2008)	Avaliou a nitrificação de efluentes salino em MBBR e reator de batelada sequencial com fração de enchimento de 40% e TRH entre 12 e 48 horas.	Verificou que a salinidade do efluente não influenciou na nitrificação, entretanto, a presença de compostos orgânicos recalcitrantes provocou inibição deste processo.
KERMANI <i>et al.</i> (2008)	Avaliaram a remoção de nutrientes de um efluente doméstico por uma sequência de reatores MBBR (anaeróbio, anóxico e aeróbio).	Verificaram que, no reator aeróbio, a eficiência de remoção de amônia foi de 99,72% em condições ótimas, enquanto a eficiência de remoção de DQO solúvel, nitrogênio total e fósforo foi de 96,9%, 84,6% e 95,8%, respectivamente, considerando toda a sequência de reatores.
VENDRAMEL (2009)	Estudou a nitrificação de um efluente da indústria de borracha sintética em um MBBR operado em batelada sequencial de 12 a 24 horas e fração de enchimento de 40%.	Observou que o efluente com teor de cloreto de 0,005 a 0,6% apresentou eficiência de nitrificação em torno de 90%. A nitrificação apresentou uma queda quando o teor foi maior que 1,2%. Verificou, ainda, que a presença de matéria orgânica apresentou influência negativa na nitrificação.
SCHNEIDER (2010)	Avaliou o desempenho de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento de um efluente de refinaria de petróleo com posterior ozonização seguido de tratamento em coluna de carvão ativado granular com biofilme (CAB).	Verificou que o melhor desempenho do MBBR foi alcançado com um tempo de retenção hidráulica de 6 horas e as concentrações médias de DQO e amônia no efluente tratado foram de 58 ± 11 mg/L (remoção de 72-95%) e 4,3 ± 2,6 mg/L (remoção de 45-90%), respectivamente.

## **3.7. Filtração Lenta**

### **3.7.1. Considerações Iniciais**

A filtração lenta é uma das mais antigas tecnologias de tratamento de água para consumo humano, é caracterizada pela baixa taxa de filtração, o que resulta em elevados tempos de retenção da água e no desenvolvimento de uma comunidade microbiana na superfície do meio filtrante.

Em alguns países da Europa há grandes instalações de filtros lentos construídos no século XIX e que atualmente são utilizadas como tratamento único ou como complemento do processo convencional de tratamento de água.

As tecnologias que incorporam a filtração lenta tem sido indicadas pela literatura especializada como alternativa de grande potencial de aplicabilidade.

### **3.7.2. Histórico da Filtração**

Os primeiros sistemas de tratamento baseados na filtração lenta foram construídos no início do século XIX por John Gibb, na Escócia em 1804, e James Simpson, na Inglaterra em 1828 (PERALTA, 2005). Este tratamento foi utilizado para abastecimento público e esperava-se apenas que reduzisse a turbidez da água através de mecanismos físicos de retenção de partículas.

Por volta de 1870, quando os métodos de análise química da água passaram a ser utilizados para verificação da eficiência da filtração, uma onda de decepção reduziu o entusiasmo da população ao constatarem que a purificação efetuada pelos leitos filtrantes era muito restrita.

Em 1881, após Koch, Escherich e Pasteur provarem, com a existência de bactérias, que a maioria das doenças eram transmitidas por germes específicos, as propriedades biológicas dos filtros começaram a ser compreendidas.

Apenas em 1892 foi comprovada a eficiência da filtração lenta na remoção de bactérias nas cidades de Hamburgo e Altona, na Alemanha. Essas cidades captavam água do Rio Elba. Em Hamburgo era realizada, para o tratamento de água, apenas sedimentação, enquanto em Altona utilizavam-se filtros lentos de areia. Com a contaminação do Rio Elba, houve uma epidemia de cólera atingindo um terço da população de Hamburgo causando 7582 mortes e, em Altona somente 328 pessoas morreram, sendo que a maioria dos casos se deu por contato (HUISMAN, 1982 *apud* CONCEIÇÃO, 2002).

Com o crescimento da utilização da filtração rápida, no início do século XX, que permitiu a aplicação de taxas de filtração mais elevadas e, conseqüentemente, a produção de um volume maior de água tratada por unidade de área, o interesse pela filtração lenta sofreu uma redução.

Entretanto, a partir da década de 50, quando os estudos em relação ao tratamento de água foram intensificados nos Estados Unidos e na Europa, a filtração lenta voltou a chamar a atenção, uma vez que os estudos buscavam uma aplicação racional de tecnologia simples e eficiente (VALENZUELA, 1991).

No Reino Unido, em 1980, 27,6% do total de água tratada passava pelo processo de filtração lenta, e, em outras regiões da Inglaterra, mais de 70% da água tratada tinha a filtração lenta como tratamento secundário (MBWETTE e GRAHAM, 1987 *apud* LONDE, 2002).

No Brasil, segundo DI BERNARDO (1993), a filtração lenta foi utilizada até a década de 60, quando deixou de ser uma alternativa de tratamento devido à degradação da qualidade da água dos mananciais e, por esse motivo, a maioria das instalações de filtração lenta foi reformada e transformada em sistemas de tratamento completo, com coagulação química e filtração rápida.

Apesar do uso crescente da filtração rápida, em Londres, 80% do total de água que abastece a cidade é tratada com filtração lenta, mostrando que o seu uso ainda persiste nos dias de hoje.

### 3.7.3. Filtro Lento de Areia

Os filtros lentos de areia apresentam similaridade com os processos naturais de filtração. Seu processo consiste na passagem de água com velocidade reduzida por camadas de areia de granulometria especial, possibilitando a melhoria das características físicas, químicas e bacteriológicas da água. Ao passar pelo leito filtrante, a água muda, constantemente, de direção de maneira que as partículas por ela carreadas entrem em contato com os grãos do meio filtrante promovendo a retenção de parte dessas impurezas.

Esse tipo de filtro opera com baixas taxas de filtração, variando entre 2,4 a 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, o que resulta em altos tempos de retenção da água na superfície e interior do meio filtrante. Em função disso há o desenvolvimento de intensa atividade biológica nas camadas superficiais do filtro.

Durante o contato entre a água e o meio filtrante ocorre degradação física e biológica, o que degrada a matéria orgânica à formas mais simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo que a purificação depende, principalmente, da oxidação bioquímica. Devido a essa característica, esse tipo de sistema é incorretamente chamado de filtro, pois seu funcionamento não possui como explicação primordial a filtragem (JORDÃO e PESSOA, 1995). Esta depuração biológica tira vantagem da habilidade que os microrganismos possuem em decompor e extrair energia dos poluentes.

Segundo ADIN (2003), os mecanismos mais importantes para remoção de impurezas da água são: alta atividade biológica, mecanismos de filtração e adsorção. Estas características fazem com que a filtração lenta torne-se um dos mais atraentes tratamentos para efluentes. Além disso, a filtração lenta tem sido considerada uma opção bastante promissora no campo do tratamento sem coagulação química devido a sua eficácia de remoção de matéria orgânica e microrganismos (MELO, 2006).

De acordo com a USEPA (1999) o bom funcionamento de um filtro de areia depende basicamente de três fatores: condições ambientais, projeto e biodegradabilidade do afluente.

Dentre as variantes do filtro lento de areia, podem-se citar os filtros lentos de fluxo descendentes, ou convencionais, os filtros lentos de fluxo ascendentes e os filtros

lentos dinâmicos. Estes, em geral, são utilizados como uma etapa da filtração em múltipla etapa, antecedendo os pré-filtros, que por sua vez antecedem os filtros lentos (DI BERNARDO *et al.* 1999).

O filtro ascendente consiste num tanque onde está disposta a areia, no qual a água é introduzida através de drenos e ascende até a parte superior, onde é coletada. As taxas de filtração e granulometria do meio filtrante são similares às do filtro convencional.

No filtro descendente, ou convencional, a água é inserida no sistema pela parte superior e escoar através do meio filtrante de forma descendente. Essa é a forma de filtração lenta mais utilizada.

### 3.7.3.1. Características do Filtro

O filtro lento de areia pode ser sucintamente descrito como um tanque composto por um meio filtrante de areia de granulometria fina, colocada sobre uma camada suporte.

No Brasil, a NBR 13.969(1997): Tanques sépticos- Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos- Projeto, Construção e Operação, regulamenta o dimensionamento dos filtros de areia. Segundo a NBR 13.969, as características que devem ser consideradas no projeto são diâmetro efetivo e coeficiente de desuniformidade da areia, além da profundidade do leito. A Tabela 3.8 apresenta as especificações para o dimensionamento.

Tabela 3.8 Critérios para o dimensionamento de filtro lento de areia (NBR 13.969, 1997).

Parâmetros	Especificação
Diametro efetivo dos grãos (mm)	0,25 a 1,2
Coefficiente de desuniformidade	< 4

O diâmetro efetivo afeta a taxa de infiltração do afluente no leito e a profundidade de penetração da matéria sólida insolúvel. O coeficiente de

desuniformidade representa a desigualdade no tamanho das partículas, quanto maior esse coeficiente mais irregular é a areia.

Comumente utiliza-se uma profundidade acima de 40 cm de meio filtrante nos filtros lentos, entretanto MURTHA e HELLER (1999) ao investigar o desempenho de filtros lentos em relação à profundidade do meio filtrante, verificaram que ocorre elevada remoção de sólidos e bactérias nos 30 cm iniciais, sendo que, para a extensão restante observaram apenas variações pouco significativas, indicando uma possibilidade de redução da espessura útil do leito.

Para que a eficiência da filtração lenta seja garantida, além de obedecer às especificações, deve-se operar o filtro de maneira contínua uma vez que uma súbita mudança da taxa de filtração tende a perturbar o equilíbrio da comunidade microbiana presente no seu topo (NBR 13.696/1997).

#### 3.7.3.2. Mecanismos de Filtração

De um modo geral, os mecanismos responsáveis pela remoção das partículas no filtro lento podem ser divididos em três grupos:

- Mecanismo de transporte, que conduz a partícula em direção ao grão de areia;
- Mecanismo de aderência, que opera para manter as partículas em contato com a superfície dos grãos;
- Processos microbiológicos, que são os grandes responsáveis pela remoção de contaminantes no filtro lento.

As características físicas do meio filtrante e do afluente e os parâmetros de operação influenciam, fortemente, os mecanismos de transporte. Dentre esses mecanismos destacam-se a ação física de coar, impacto inercial, sedimentação, difusão e ação hidrodinâmica.

Os mecanismos de aderência sofrem influência da interação físico-química, uma vez que se não houver afinidade entre a partícula e a superfície do grão, de nada adianta

o transporte das partículas até o meio filtrante, visto que esta não será retida pela areia. Os principais mecanismos de aderência são a atração eletrostática, forças de Van der Waals, hidratação.

O modo de operação e as características do afluente afetam diretamente os processos microbiológicos que são realizados pelo filme biológico formado na interface água-areia. Esse filme é desenvolvido em função do elevado tempo de contato da água com o meio filtrante, devido às baixas taxas de filtração utilizadas na filtração lenta. Os principais mecanismos microbiológicos são predação, competição, morte natural e a necrofagia.

Quando o filtro é colocado em operação pela primeira vez, os organismos responsáveis pela remoção de bactérias, turbidez, matéria orgânica entre outros, ainda não estão presentes, necessitando de um tempo de amadurecimento, ou maturação, do filtro. Segundo CULLEN e LETTERMAN (1985) o período de amadurecimento pode variar de 6 horas a 2 semanas. Durante esse período é formado então o filme biológico, denominado “schmutzdecke”, onde ocorrem atividades biológicas intensas devido ao desenvolvimento de algas, protozoários, bactérias, fungos, metazoários (rotíferos, nematóides, oligoquetas), actinomicetos entre outros, que decompõe a matéria orgânica e adsorvem a matéria inorgânica existente (AGUILA e DI BERNARDO, 2005).

Visto que o rendimento do filtro lento depende principalmente do processo biológico, a eficiência inicial é baixa, aumentando à medida que vai ocorrendo o seu amadurecimento. Apenas após esse tempo o filtro encontra-se em condições adequadas de produzir água tratada de boa qualidade, uma vez que ocorre o equilíbrio da comunidade microbiana. Segundo BELLAMY *et al.*(1985a), o melhor indicativo da maturidade do filtro é a qualidade do efluente, que passa a ser constante a partir de certo ponto.

O grau de desenvolvimento microbiológico no filtro lento não depende apenas do seu amadurecimento, mas também de outros fatores como características da água bruta, temperatura ambiente e luminosidade (SÁ, 2006).

Como a atividade biológica é a principal responsável pela remoção de contaminantes pelo filtro, torna-se indispensável à compreensão de tais mecanismos. As



algas têm um papel de fundamental importância, pois elas se reproduzem absorvendo gás carbônico, nitratos e fosfatos e liberando oxigênio, que permite a oxidação das impurezas orgânicas formando sais inorgânicos simples. Em paralelo a esse processo, os compostos nitrogenados são oxidados formando nitratos que são facilmente assimilados pelas algas (HESPANHOL, 1987).

Dentro da microfauna existente no leito de areia, o principal papel na remoção de bactérias é conferido aos protozoários e rotíferos, sendo que o principal grupo que se alimenta de bactérias em suspensão é o *Peritrichia*, principalmente *Vorticella sp* (AGUILA e DI BERNARDO, 2005).

A flora bacteriana apresenta a desassimilação e a síntese (assimilação) da matéria orgânica como principal atividade bioquímica. As reações de produção de energia em que a matéria orgânica, em condições aeróbias, é degradada correspondem à desassimilação, sendo que os principais produtos formados nessas reações são amônia, dióxido de carbono, água, sulfatos e fosfatos. Já a síntese da matéria orgânica corresponde às reações que formam o material celular com o auxílio da energia liberada na desassimilação.

#### 3.7.3.3. Etapas da Filtração

A filtração é considerada como uma operação dinâmica, compreendida em 3 etapas: fase inicial ou de amadurecimento, etapa intermediária de operação uniforme e etapa de transpasse da turbidez (ABREU, 2009). A Figura 3.6 apresenta essas etapas.

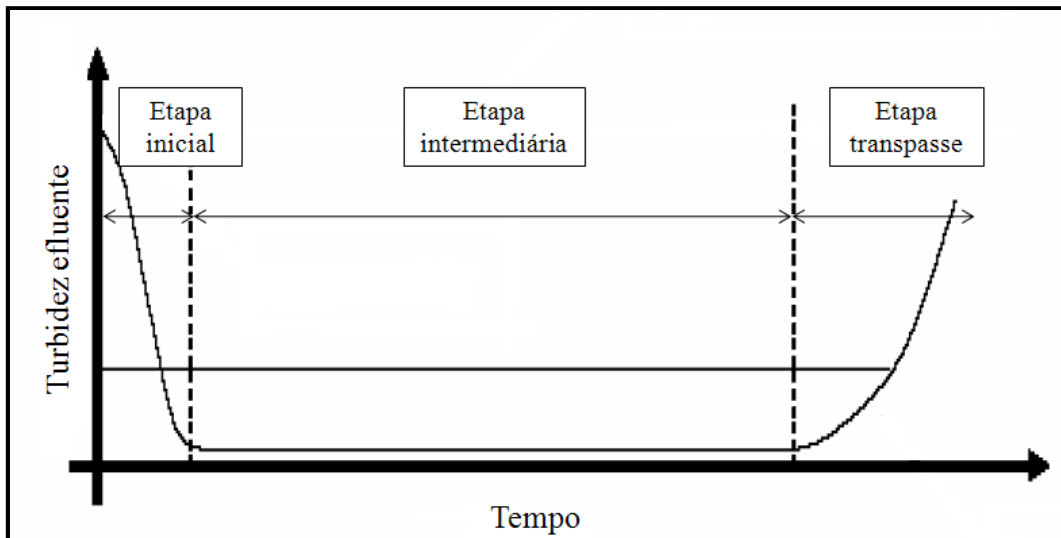


Figura 3.6 Etapas do processo de filtração em um filtro lento (Adaptado de Abreu, 2009).

A etapa inicial consiste no amadurecimento do filtro com a formação do filme biológico, onde ocorrerá a oxidação bioquímica dos poluentes. Durante essa etapa o efluente apresenta baixa qualidade.

Após o amadurecimento a qualidade do efluente passa a ser constante, o que caracteriza a etapa intermediária. Durante essa etapa ocorre produção efetiva de água filtrada na qualidade desejada. A fase intermediária é a mais longa e sua duração depende da qualidade da água de alimentação.

A última etapa da filtração, conhecida como transpasse, nem sempre ocorre. O transpasse corresponde a deterioração da qualidade do efluente e geralmente ocorre após longo período operacional, sendo causada pela passagem de partículas através do meio filtrante.

#### 3.7.3.4. Colmatação do Meio Filtrante

A remoção de contaminantes pelo filtro se dá, principalmente, nas camadas superiores, o que leva a pressupor que, ao final da operação, os poros das camadas superiores estejam mais preenchidos que os das camadas do fundo. Esse processo de entupimento gradual dos espaços vazios entre os grãos é conhecido como colmatação

(BHARGAVA, OJHA, 1989). Devido à colmatção, o diâmetro dos grãos cobertos por partículas ficam maiores que o diâmetro dos grãos limpos.

No início da filtração, com taxa de filtração constante e nível de água variável no interior do filtro, a altura de água sobre o leito é mínima, crescendo gradualmente conforme os poros vão sendo ocupados pela aderência das partículas em suspensão, provocando, assim, um aumento da resistência à passagem de água. Quando o nível de água atinge a altura máxima permitida, ou seja, quando o leito se torna colmatado, diz-se terminada a carreira de filtração e o filtro passa por uma lavagem eficiente e econômica, a fim de restabelecer sua condição inicial.

#### 3.7.4. Aplicabilidade

De acordo com a NBR 13.969 (1997), o uso de filtros lentos de areia permite nível elevado de remoção de poluentes com operação contínua e pode ser utilizado quando for considerado vantajoso o aproveitamento do efluente tratado, sendo adotado como unidade de polimento.

Atualmente, a filtração lenta tem aplicabilidade na questão do reuso de águas residuárias, o que vem poupar, consideravelmente, o volume de água potável, uma vez que pode-se usar água de qualidade inferior para fins não potáveis. Além disso, a filtração lenta é uma opção para a supressão de organismos patogênicos por meio natural. Segundo MURTHA *et al.*(1997), a filtração lenta apresenta uma grande eficiência na otimização de parâmetros físico-químicos e bacteriológicos da água, o que amplia sua aplicabilidade, por aliar simplicidade de operação com boa eficiência e redução da utilização de produtos químicos.

Estudos recentes têm demonstrado que essa tecnologia pode ser usada no tratamento de efluentes com alta eficiência na redução de matéria orgânica e derivados de nitrogênio (MERMILLOD-BLONDIN *et al.*2005; CAMPOS *et al.* 2002), redução de espécies orgânicas tóxicas (CHEN, LU, 2004) e reduções de metais pesados de alto impacto ambiental (MUHAMMAD, HOOKE, 2003).

No meio técnico, não há um consenso quanto aos limites de aplicabilidade da filtração lenta em função da qualidade da água bruta. Entretanto, existem alguns fatores que limitam o uso dessa tecnologia em tratamento de água, principalmente em relação à turbidez e quantidade de sólidos. Quando o conteúdo de sólidos suspensos é elevado, a colmatação do leito filtrante é mais rápida, com o acréscimo da perda de carga e a conseqüente redução da carreira de filtração.

Apesar desses fatores, a filtração lenta, quando utilizada como tecnologia complementar em sistemas de tratamento de efluente, possui algumas vantagens como simplicidade de instalação, operação e manutenção, não necessita de produtos químicos, apresenta baixo custo e redução de alguns parâmetros analíticos de controle ambiental (PATERNIANI, LONDE,2003) .

#### 3.7.5. Filtros Lentos e sua Eficiência de Remoção de Microrganismos

Segundo MURTHA *et al.*(1997), uma vantagem significativa da filtração lenta é sua eficiência na remoção de microrganismos, muito superior à dos tratamentos com coagulação química.

Estudos revelam que a remoção de microrganismos nos filtros lentos pode ter sua eficiência afetada por algumas variáveis, que podem ser classificadas em:

- Parâmetros de projeto: taxa de filtração, tamanho do grão de areia.
- Condições de operação: tempo de amadurecimento, variação da taxa de filtração.
- Variáveis ambientais: temperatura, qualidade da água bruta, concentração de microrganismos presentes.

CLEASBY *et al.*(1984) observaram remoção de coliformes totais de 92,6 a 100% em filtros lento de areia após os 2 primeiros dias de operação.

BELLAMY *et al.* (1985b) desenvolveram um estudo em escala piloto para avaliar a influência da taxa de filtração e da maturidade do filtro na remoção da microrganismos. O aumento da taxa de filtração acarretou na diminuição da eficiência

de remoção de bactérias do grupo coliformes, da contagem de bactérias heterotróficas, de cistos de *Giardia* e turbidez. Os autores observaram ainda que, quando utilizou-se areia limpa como meio filtrante a remoção de coliformes e cistos de *Giardia* foi de 85 e 98 %, respectivamente. Entretanto, quando o meio filtrante encontrava-se biologicamente maduro, a eficiência de remoção de coliformes foi superior a 99% e a remoção de cistos de *Giardia* foi de 100%.

LELAND e DAMEWOOD (1990) conduziram um estudo em um filtro piloto e mostrou que a água bruta utilizada foi facilmente tratada, resultando em completa remoção de coliformes fecais e de 95 a 100% de coliformes totais.

TIMMS *et al.*(1995) fizeram experiências visando a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração lenta operando com taxa de filtração entre 7,2 e 9,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e obtiveram eficiência de 99,9% e verificaram que todos os oocistos ficaram retidos nos 2,5 centímetros superiores do meio filtrante. Cabe ressaltar que oocistos de *Cryptosporidium* são resistentes a desinfecção pelo cloro, comprovando a importância e eficiência da filtração lenta.

LONDE (2002) utilizou um sistema composto apenas de filtro lento, tendo como meio filtrante areia grossa de construção civil e mantas sintéticas não tecidas com 2 taxas de filtração, 3 e 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. A redução foi de 92,57% de *Escherichia coli* e 85,61% de coliformes totais para a menor taxa de filtração, e para a taxa de 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia a remoção caiu para 83,87% para *Escherichia coli* e 82,90% para coliformes totais.

Resultados obtidos por ARANTES (2004) indicam que a filtração lenta apresenta elevada eficiência de remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* quando a água apresenta concentrações de células da ordem de 10<sup>5</sup> céls./mL.

Para avaliar a eficiência da filtração lenta na remoção de microrganismos patogênicos, BENIGNO *et al.* (2006) utilizaram um filtro de 40 centímetros de altura e obtiveram uma remoção de, aproximadamente, 95% do número de coliformes termotolerantes e bactérias *Escherichia coli*.

### 3.7.6. Estudos Realizados com FLA

Apesar de ser uma tecnologia muito antiga e com muita coisa já estabelecida, a filtração lenta ainda é muito estudada atualmente, principalmente para tratamento de efluentes. Neste novo cenário, FLA para tratamento de efluentes, ainda há uma necessidade de se avaliar a influência das condições ambientais e dos parâmetros operacionais e de projeto na eficiência de remoção de contaminantes pelo filtro.

Segundo ADIN (2003), é possível a ocorrência de nitrificação e desnitrificação ao mesmo tempo na esteira microbiana (Schmutzdecke) e no biofilme formado nas camadas de areia, visto que os filtros lentos atuam como reatores duplos ou triplos: no topo, características aeróbicas, no fundo, características anaeróbicas, apresentando intensa atividade biológica.

ZHENG et al. (2009) trabalharam com filtros lentos de areia com taxa de filtração de 6 e 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e verificaram que a remoção de DQO foi de 10 a 12% e foi constante entre as taxas de filtração avaliadas.

A Tabela 3.9 apresenta uma série de estudos desenvolvidos com relação ao uso de filtração lenta em areia.

Tabela 3.9 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre FLA.

REFERÊNCIA	ABORDAGEM	OBSERVAÇÕES/RESULTADOS
DI BERNARDO <i>et al.</i> (1990)	Avaliaram, comparativamente, filtros lentos de areia com e sem manta sintética, com camadas de areia de diferentes espessuras, para uma taxa de filtração de 6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia.	A qualidade do efluente, medida pela turbidez, cor aparente, coliformes totais, ferro e manganês, foi praticamente a mesma, independente do uso de manta e da espessura da camada de areia.
LELAND e DAMEWOOD (1990)	Estudaram a possibilidade da filtração em areia lenta ser utilizada como uma tecnologia apropriada para comunidades de pequeno porte, para o tratamento de água.	O estudo mostrou que a água bruta foi facilmente tratada, resultando na completa remoção de coliformes fecais e remoção média de turbidez de 50%.
FAROOQ e AL-YOUSEF (1993)	Avaliaram, em estudo em escala piloto, a filtração lenta em areia como tratamento terciário de esgoto sanitário, com taxa de filtração de 3,84 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia e com 2 diferentes tamanhos de areia.	A remoção de turbidez foi de 88 a 95% e de coliformes totais foi de 93 a 99% para ambos os tamanhos de areia. Entretanto, o uso da areia mais grossa resultou numa carreira de filtração maior.

HELLER e MURTHA (1998)	Conduziram um experimento no sentido de estabelecer uma avaliação comparativa entre o desempenho de filtro lento de areia piloto de fluxo descendente e ascendente, especialmente em relação a indicadores físico-químicos e bacteriológicos.	Os autores verificaram que a unidade ascendente apresentou eficiência na remoção de coliformes totais, <i>Escherichia coli</i> e turbidez pouco inferior em relação à verificada para unidades descendentes.
CAMPOS <i>et al.</i> (2002)	Utilizaram filtros lentos de areia em larga escala, com taxa de filtração de 3,6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia em 2 cenários: filtros cobertos e descobertos.	As remoções de carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido foram semelhantes para ambos os filtros. Para o filtro descoberto a remoção de COT e COD foi de 25% e 23%, respectivamente, e para o filtro coberto, a remoção de ambos os parâmetros foi de 23%.
CONCEIÇÃO (2002)	Avaliou a eficiência da filtração lenta em areia na adequação dos parâmetros químicos, físicos e bacteriológicos da água para 2 taxas de filtração (2 e 4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	Foi obtido maior eficiência com relação a remoção de impurezas de origem física, química e biológica no filtro operado com menor taxa (2 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia). Além de ser mais eficiente em termos de remoção, quando a menor taxa foi empregada, observou-se um aumento na duração da carreira de filtração.
CALVO - BADO <i>et al.</i> (2003)	Construíram um filtro lento de areia para estudar a estrutura da comunidade microbiana na presença de <i>Phytophthora cryptogea</i> , operando com uma taxa de filtração de 3,6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia.	Após o tempo de amadurecimento, a remoção de zoosporo de <i>Phytophthora cryptogea</i> atingiu a 100%. Através da amplificação por PCR e sequenciamento das bandas de DGGE, os autores verificaram que uma gama de bactérias estavam presentes no filtro, como <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Cytophaga</i> , <i>Desulfovibrio</i> , <i>Legionella</i> , <i>Rhodococcus rhodochrous</i> , <i>Sphingomonas</i> .
PATERNIANI e LONDE (2003)	Utilizaram a filtração lenta em areia, aplicando uma taxa de 3 e 6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia, como tratamento posterior ao de leitos cultivados, possibilitando a reutilização de águas residuárias em atividades rurais.	Para a taxa de 3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia, o filtro reduziu, em média, em 64% a turbidez, em 62% os sólidos suspensos totais, em 92,57% a <i>Escherichia coli</i> e em 85% os coliformes totais. Já para a taxa de 6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia, a redução foi em média de 72% para turbidez, 67% para sólidos suspensos, 84% para <i>Escherichia coli</i> e 83% pra coliformes totais.
MURTHA e HELLER (2003)	Conduziram filtros em escala piloto testando diferentes taxas de filtração (2,3; 4,7 e 7,2 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	Tanto em relação a turbidez quanto na remoção de microrganismos os autores concluíram que as taxas de filtração não apresentaram significativa influência.

NAKHLA e FAROOQ (2003)	Estudaram, durante 2 anos, a filtração lenta em areia em escala piloto para o uso como tratamento secundário de águas residuárias. Avaliaram o impacto das taxas de filtração utilizadas (entre 3,6 e 9,12 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia).	Verificaram que a filtração lenta pode ser utilizada para remoção de nitrogênio em efluentes com baixas concentrações do mesmo (5mg/L). Além disso, obtiveram uma remoção de amônia de 60 a 90 % quando trabalharam com a taxa de 4,5 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia. Obtiveram, também, uma baixa remoção de DQO (30 a 40%) devido ao fato de que a matéria orgânica que não é degradada no tratamento biológico é lentamente ou não biodegradável.
PATERNIANI e CONCEIÇÃO (2004)	Avaliaram a eficiência de um sistema de filtração lenta em areia na melhoria da qualidade de água de uma pequena propriedade rural para 2 taxas de filtração (2 e 4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia).	Para as 2 taxas de filtração os autores obtiveram uma redução de coliformes totais da ordem de 99,9%, o que indica grande eficiência da filtração lenta em areia na redução de microrganismos.
BRITO <i>et al.</i> (2005)	Desenvolveram uma investigação experimental em unidade piloto, com filtros lentos de areia descendentes e ascendentes, operados com 2 taxas de filtração (3 e 6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia).	Verificaram que a remoção de esporos de bactérias anaeróbias variou entre 70 e 95% para o fluxo descendente e 66 a 95% para o fluxo ascendente. A retenção média de <i>Clostridium perfringens</i> foi de 91,02% para ambos os fluxos.
HOFFMANN <i>et al.</i> (2005)	Investigaram o uso de filtração lenta em areia como sistema de polimento após um reator piloto do tipo lodo ativado em batelada sequencial. A taxa de filtração aplicada foi de 6,8 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia.	As concentrações de DQO e DBO <sub>5</sub> foram removidas em, aproximadamente, 50%, além disso, o filtro conseguiu obter boa nitrificação mesmo com carga de amônia elevada. A remoção de coliformes se estabilizou em 70%.
MERMILLOD - BLONDIN <i>et al.</i> (2005)	Utilizaram colunas de filtração lenta em areia para avaliar o consumo de O <sub>2</sub> e de carbono orgânico dissolvido.	Verificaram que o consumo de O <sub>2</sub> e de carbono orgânico dissolvido diminuiu com o aumento da profundidade do filtro.
SÁ <i>et al.</i> (2006)	Utilizaram água inoculada com <i>Microcystis aeruginosa</i> e um filtro lento de areia operando com taxa de 3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia para avaliar a eficiência de remoção de microrganismos.	A remoção de coliformes totais, após amadurecimento do filtro, foi, em média, 99,71% e para o parâmetro <i>Escherichia coli</i> , a remoção foi de 99,99%.
ASLAN e CAKICI (2007)	Avaliaram a desnitrificação de um efluente sintético por filtros lentos de areia em 6 diferentes taxas de filtração (0,36; 0,48; 0,96; 1,2 e 1,44 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia).	Verificaram que a maior parte do N-NO <sub>3</sub> foi removido na camada superior do filtro de areia. A concentração de N-NO <sub>3</sub> foi reduzida a um valor inferior ao limite para água potável, a partir de uma concentração inicial de 22 mg/L, para todas as taxas.
BRITO - PELEGRINI <i>et al.</i> (2007)	Estudaram o tratamento de percolato de aterro sanitário por filtro lento de areia, com taxa de 3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia, precedido por pré filtração.	O sistema apresentou reduções consideráveis dos valores de alguns parâmetros de controle ambiental (39,7% de carbono orgânico total e 12% de nitrogênio amoniacal), indicando a possibilidade do uso da filtração lenta para remediação de percolato de aterro.



RORIZ <i>et al.</i> (2007)	Avaliaram o tratamento de efluentes gerado por uma indústria têxtil utilizando um filtro lento de areia em 2 cenários: com e sem tratamento biológico antecedendo-o.	Quando o filtro foi precedido de tratamento biológico, a remoção de DQO foi de 19%, sendo que o efluente alimentado no filtro apresentava uma DQO de 38,4 mg/L. Quando o filtro foi operado sem o prévio tratamento biológico, a eficiência de remoção foi de 16%, porém a DQO de entrada era de 233 mg/L.
LANGENBACH <i>et al.</i> (2009)	Avaliaram o uso de filtro lento de areia para o tratamento de efluente secundário para reuso utilizando 3 taxas de filtração diferentes (1,2; 2,4; 4,8 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia).	Os 3 filtros apresentaram uma remoção de <i>Escherichia coli</i> entre 98,6 e 99,8%. A média de remoção de turbidez foi de 73 a 89%, atingindo 0,5 a 0,8 NTU no efluente do filtro.
ZHENG <i>et al.</i> (2010)	Investigaram o uso da filtração lenta, em escala piloto, para remover incrustações antes de micro e ultrafiltração, para 2 taxas de filtração: 6 e 12 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia.	Verificaram que a eficiência de remoção foi superior para a taxa de 6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia. A remoção de turbidez foi de 85 e 76% para as taxas 6 e 12 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia, respectivamente, e a remoção de DQO foi estável, atingindo valores de 12 e 10% para 6 e 12 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia. Concluíram ainda que filtração lenta em areia pode remover incrustações (proteínas, polissacarídeos e biopolímeros) em água residuais e melhorar o desempenho da micro e ultrafiltração.

## 3.8. Osmose Inversa

### 3.8.1. Considerações Iniciais

A osmose inversa é um processo de separação por membranas empregado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas. O nome osmose inversa se deve ao fato do fluxo permeado ocorrer no sentido contrário ao fluxo osmótico normal.

As membranas de OI são densas e, por esse motivo, apresentam uma maior resistência a permeação e necessitam de uma pressão mais elevada, devido à elevada pressão osmótica.

Esse processo está se tornando uma tecnologia com intensa utilização no setor industrial e de tratamento de água, cuja aplicação mais comum envolve, simplesmente, a remoção de contaminantes.

### 3.8.2. Processo de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) representam operações destinadas a separar, concentrar ou purificar substâncias utilizando membranas semipermeáveis. Esses processos têm sido extensamente utilizados por diferentes indústrias, substituindo os processos de separação convencionais. Os PSM se baseiam em mecanismos físicos, isto é, não envolvem processos químicos, biológicos ou trocas térmicas.

Entre os diversos processos de separação, os processos com membranas se destacam devido ao baixo consumo energético, uma vez que essa operação ocorre sem a mudança de fase, a simplicidade de operação, a facilidade de ampliação em larga escala, a possibilidade de operação em sistema contínuo ou em batelada, o pequeno espaço físico ocupado e a possibilidade de combinação com outros processos clássicos de separação.

Nos PSM, a corrente de alimentação é separada em duas novas correntes, apresentado na Figura 3.7: o permeado, que corresponde ao efluente que passa através da membrana, e o concentrado. A corrente de alimentação de um PSM, bem como as respectivas correntes de permeado e concentrado, podem ser encontradas tanto no estado líquido (mais usual) como no estado gasoso. As membranas utilizadas nos processos de separação possuem uma ampla variabilidade de modelos e materiais constituintes.

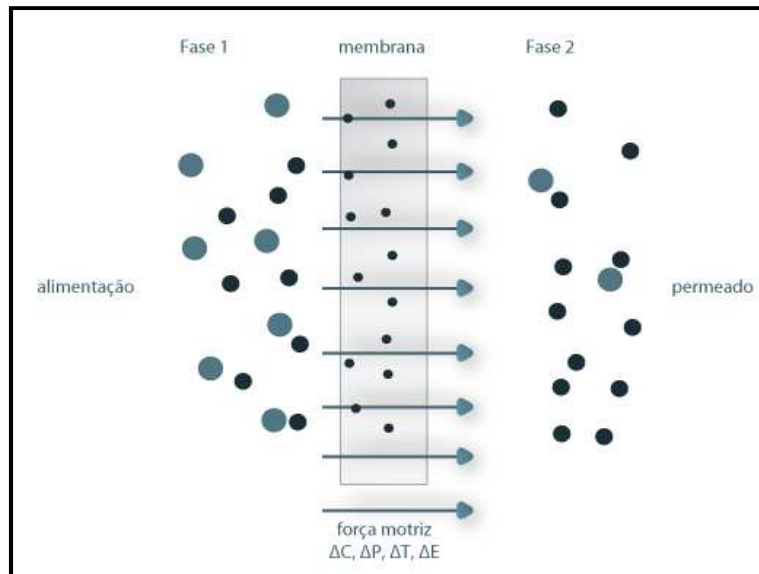


Figura 3.7 Representação esquemática do processo de separação por membrana (Adaptado de Mulder, 1996).

De acordo com HO e SIRKAR (1992), a membrana é seletiva em relação a uma ou mais espécies, ou seja, algumas espécies passam, preferencialmente, através da membrana em relação às outras.

O transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido à existência de uma força motriz. Normalmente, o fluxo de permeado através da membrana é proporcional à força motriz, ou seja, a relação entre fluxo e força motriz pode ser descrita por uma equação linear. A Equação (3.1) representa essa relação.

$$J = -A \frac{dX}{dZ} \quad (3.1)$$

Onde A é o coeficiente fenomenológico e  $\frac{dX}{dZ}$  corresponde à força motriz, expressa como gradiente de X, que pode ser a temperatura, concentração, pressão, potencial elétrico, ao longo da coordenada Z, perpendicular à membrana.

Os coeficientes fenomenológicos são o coeficiente de difusão (D, Lei de Fick), permeabilidade ( $L_p$ , Lei de Darcy), difusividade térmica ( $\lambda$ , Lei de Fourier), difusividade de quantidade de movimento ( $\nu$ , Lei de Newton) e condutividade elétrica ( $1/R$ , Lei de Ohm).

A Tabela 3.10 apresenta os principais PSM e suas respectivas forças motrizes.

Tabela 3.10 Principais processos de separação por membranas (Adaptado de HABERT *et al.* 2006).

Processo	Força Motriz	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5-2 atm)	Material em suspensão, bactérias PM > 500.000(0,01 $\mu$ m)	- Esterilização bacteriana - Clarificação de vinhos e cervejas - Purificação de antibióticos - Oxigenação do sangue - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1-7 atm)	Colóides, macromoléculas PM > 5.000	- Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Clarificação de sucos de fruta - Recuperação de óleos - Recuperação de antibióticos da fermentação
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5-25 atm)	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2.000	- Purificação de enzimas - Biorreatores com membranas
Osiose Inversa (OI)	$\Delta P$ (15-80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinização de águas - Concentração de sucos de frutas - Desmineralização de águas - Remoção de álcool da cerveja e do vinho - Tratamento de efluentes
Diálise (D)	$\Delta C$	Moléculas de PM > 5.000	- Hemodiálise - Recuperação de NaOH - Separação de sulfato de níquel do ácido sulfúrico
Eletrodialise (ED)	$\Delta V$	Macromoléculas e compostos não iônicos	- Concentração de soluções salinas - Purificação de águas - Desmineralização de soro de queijo - Produção de água ultrapura para indústria de semicondutores
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta V$	Gás menos permeável da mistura de alimentação	- Separação de CO <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> do metano ou outros hidrocarbonetos - Fracionamento do ar em N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> - Ajuste da razão H <sub>2</sub> /CO no gás de síntese - Recuperação de metano do biogás - Recuperação de hélio
Pervaporação (PV)	pressão de vapor	Líquido menos permeável da mistura de alimentação	- Desidratação de álcoois - Remoção da água de solvente orgânico - Remoção de orgânicos da água

### 3.8.2.1. Escoamento

Os processos de separação por membranas podem ser operados em escoamento frontal, que é a filtração convencional, ou em escoamento tangencial (HABERT *et al.* 2006).

No modo frontal, o material a ser filtrado flui, perpendicularmente, em direção ao meio filtrante, o permeado passa através da membrana enquanto o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana.

Na filtração tangencial a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Esse tipo de escoamento diminui o acúmulo de material retido sobre a membrana.

Os dois tipos de escoamento estão apresentados na Figura 3.8.

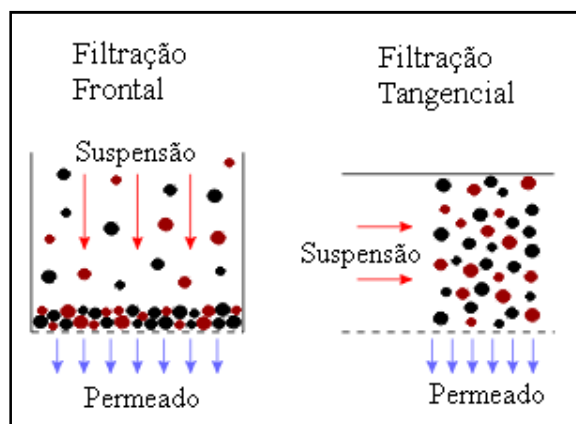


Figura 3.8 Comparação entre filtração frontal e tangencial.

### 3.8.2.2. Morfologia das Membranas

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes materiais e morfologias.

Segundo SILVA (2005), vários são os materiais empregados na fabricação das membranas, tais como: polímeros, cerâmicas, carbono, metais, óxidos metálicos, vidros. Além disso, podem ser naturais, sintéticas neutras ou carregadas. As membranas poliméricas dominam o mercado, pois possuem uma grande versatilidade, apresentando um campo de aplicação muito amplo.

De um modo geral, as membranas poliméricas são classificadas em porosas e densas. As membranas porosas possuem poros de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. O transporte através desse tipo de membrana ocorre devido à diferença de tamanho entre a substância que se deseja reter e os poros da membrana, predominando o mecanismo de transporte convectivo. Neste tipo de membrana é importante considerar a distribuição de tamanho de poros, a porosidade superficial e a espessura do filme polimérico utilizado.

Já as membranas densas não possuem poros, e o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processo difusivo através dos espaços intersticiais. Neste tipo de membrana é importante considerar as propriedades físico-químicas do polímero que constitui a membrana, bem como a espessura do filme polimérico.

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem apresentar comportamento morfológico constante ao longo da sua espessura, sendo denominadas isotrópicas ou simétricas. Quando esse comportamento não é observado, a membrana é denominada anisotrópica ou assimétrica. Estas últimas se caracterizam por uma região superior muito fina, mais fechada, porosa ou não, responsável pela seletividade da membrana, denominada “pele”, suportada em uma estrutura porosa, com a finalidade de garantir resistência mecânica à membrana. Caso ambas as regiões de uma membrana anisotrópica sejam compostas pelo mesmo material, esta será denominada integral, caso contrário, a membrana é denominada composta.

As membranas utilizadas nos sistemas de osmose inversa não apresentam poros nem escoamento convectivo, considerando-se que a separação ocorre através do mecanismo de sorção-difusão (HABERT *et al.*, 2006).

### 3.8.2.3. Módulos

Muitos módulos têm sido projetados para condicionar a membrana. Em geral, são projetados de forma a contemplar uma melhor eficiência do escoamento da solução de alimentação.

Diversas configurações têm sido utilizadas para as membranas, como por exemplo placa plana, tubular, fibra oca, espiral entre outras. Na configuração placa plana as membranas são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume do módulo) baixa, que pode variar entre 100 a 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Tubos de material polimérico ou cerâmico, cujo diâmetro é superior a 10 mm, inseridos dentro de módulos de geometria cilíndrica, constituem a configuração tubular. A densidade de

empacotamento dessa configuração também é considerada baixa, sendo sempre menor que  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . As fibras ocas são usadas na forma de cartuchos contendo centenas de fibras de pequeno diâmetro (interno) que variam entre 100 a 500  $\mu\text{m}$ . Essa configuração apresenta, como grande vantagem, uma densidade de empacotamento elevada, que pode atingir a  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Entretanto, a configuração mais comum nas indústrias que operam com processos de separação com membranas é a espiral. Esta é constituída por membranas planas, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados ao redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado. A densidade de empacotamento dessa configuração varia entre 300 a  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Os diferentes módulos que podem ser usados têm seus formatos direcionados para aplicações onde se mostram mais eficazes. As faixas típicas de operação em termos de pressão e taxa de fluxo e os tipos de membranas usadas também podem ser vistos na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 Características típicas das tecnologias de separação por membranas usadas para tratamento de efluentes (Adaptado de METCALF & EDDY, 2003).

Tecnologia de membrana	Faixa típica de operação, $\mu\text{m}$	Pressão de operação, kPa	Particularidades da membrana	
			Tipo	Configuração
Microfiltração	0,08 - 2,0	7 - 100 (usual: 100)	Polipropileno, acrilonitrile, nylon e politetrafluoretileno	Enrolada em espiral, fibra oca e placa plana
Ultrafiltração	0,005 - 0,2	70 - 700 (usual: 525)	Acetato de celulose e poliamida aromática	Enrolada em espiral, fibra oca e placa plana
Nanofiltração	0,001 - 0,01	500 - 1000 (usual: 875)	Acetato de celulose e poliamida aromática	Enrolada em espiral e fibra oca
Osmose Inversa	0,0001 - 0,001	850 - 7000 (usual: 2800)	Acetato de celulose e poliamida aromática	Enrolada em espiral, fibra oca e composto de filme fino

### 3.8.3. Osmose Inversa - OI

Mais seletivo processo de filtração disponível, a osmose inversa, é o processo utilizado quando se deseja reter moléculas com baixo peso molecular, como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas.

A osmose é um fenômeno que ocorre naturalmente em muitos processos biológicos e consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, como o resultado de uma diferença de concentração entre as fases líquidas separadas por essa membrana.

O solvente é transportado da fase menos concentrada em soluto (hipotônico) para a fase mais concentrada em soluto (hipertônico), Figura 3.9 (a). Isso ocorre pois a presença do soluto ocasiona uma queda no potencial químico do solvente na solução, provocando um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana.

O fluxo de solvente continua no mesmo sentido até que o equilíbrio seja estabelecido, Figura 3.9 (b). Nesta situação não há mais força motriz para o transporte preferencial de solvente no sentido solução diluída para solução concentrada. Diz-se, então, que o equilíbrio osmótico foi atingido e, a diferença de pressão entre os dois lados da membrana, necessária para tanto, é definida como a diferença de pressão osmótica,  $\Delta\pi$ , entre as duas soluções.

Se uma pressão maior do que a pressão osmótica ( $\Delta P > \Delta\pi$ ) for aplicada sobre a solução mais concentrada, o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente na solução mais diluída. Ocorre, então, uma inversão no sentido do fluxo osmótico, ou seja, o solvente escoo do lado da solução concentrada para o lado menos concentrado, Figura 3.9 (c). Esse fenômeno é denominado osmose inversa.

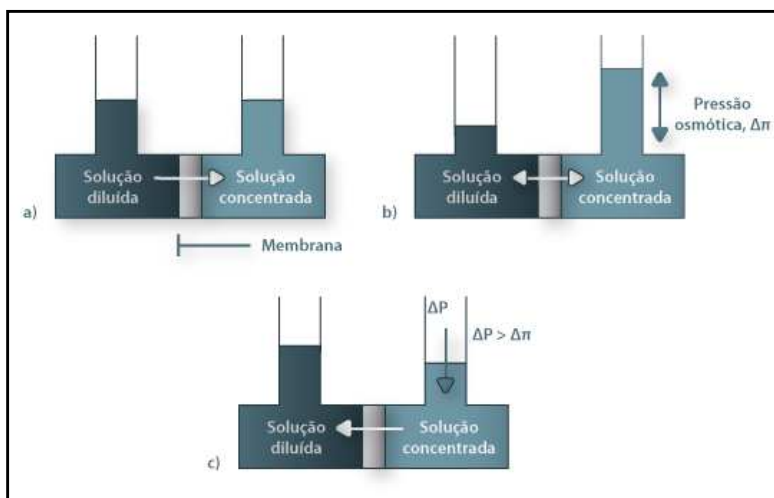


Figura 3.9 Representação esquemática do fluxo osmótico (a), equilíbrio osmótico (b) e OI (c) (Adaptado de SILVA, 2005).



Atualmente, as membranas de osmose inversa são utilizadas não somente no processo clássico de dessalinização da água, mas também no tratamento de efluentes industriais, produção de água ultrapura, tratamento de águas duras, indústria alimentícia e muitas outras aplicações. Também é possível combinar a osmose inversa com outros PSM, ou mesmo com outros processos de separação, originando os chamados processos híbridos de separação. Estes normalmente possuem alta eficiência.

Segundo BYRNE (1995), a atual expansão da tecnologia de OI é devido à sua operação econômica e simples. Esse processo não requer energia, na forma de calor, para mudança de fase, tal como a destilação, e também não necessita de grandes volumes de reagentes químicos, tal como no sistema de troca iônica.

#### 3.8.3.1. Fundamentos da Osmose Inversa

No processo de osmose inversa, diferentemente dos outros processos de separação por membranas, as partículas não são retidas por serem maiores que os poros das membranas, uma vez que a membrana de osmose inversa não possui poros. Para o transporte nesse processo, a água e partículas de pequena massa molar difundem através da estrutura do material que constitui a membrana, por meio de ligações e afinidades entre os segmentos de sua estrutura química. Por outro lado, os sais dissolvidos e as moléculas orgânicas não são transportadas através da membrana devido seu tamanho e características de carga.

O modelo sorção-difusão é comumente aceito para descrever o mecanismo de transporte do soluto e do solvente através de uma membrana de OI. Esse modelo assume que, tanto o solvente, quanto o soluto, se dissolvem na camada superficial densa da membrana e difundem-se, separadamente, através da mesma devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. O gradiente é o resultado da diferença de concentração e pressão através da membrana.

O fluxo de solvente através da membrana depende das propriedades da membrana, temperatura da solução, diferença de pressão aplicada através da membrana e diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e diluída. O transporte do solvente pode ser descrito pela Equação (3.2):

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3.2)$$

Onde J é o fluxo permeado,  $L_p$  é a permeabilidade hidráulica para o solvente,  $\Delta P$  é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e  $\Delta \pi$  é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

O fluxo de soluto através da membrana ocorre devido a um efeito combinado de arraste pelo solvente, geralmente insignificante, e difusão através da membrana (HENRY *et al.* 1997). Esse transporte é uma função da diferença de potencial químico traduzida, principalmente, pela diferença de concentração entre as soluções. Portanto, somente o fluxo de solvente depende da pressão.

A seletividade das membranas, segundo MULDER (1996), é, normalmente, expressa em termos de rejeição do soluto pela membrana, dada pela Equação (3.3):

$$RS [\%] = \left( 1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde  $C_A$  e  $C_P$  correspondem às concentrações do soluto na alimentação e no permeado.

Um outro parâmetro utilizado quando se trabalha com osmose inversa é o grau de recuperação (GR). O GR é definido como a razão entre as vazões de permeado e alimentação, conforme Equação (3.4). Utiliza-se esse parâmetro para definir a eficiência de operação do sistema, e está relacionada ao potencial de formação de incrustações.

$$GR [\%] = \frac{V_P}{V_A} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde  $V_P$  é a vazão de permeado e  $V_A$ , a vazão de alimentação.

Quanto mais alto for o grau de recuperação, maior será a concentração de solutos rejeitados pela membrana na corrente do concentrado, aumentando o potencial para a formação de incrustações, podendo, ainda, diminuir a qualidade do permeado. As pequenas unidades de OI operam com grau de recuperação baixo, menor que 30%.

### 3.8.3.2. Membranas de Osmose Inversa

Três tipos de membranas podem ser utilizadas para aplicação de purificação de água, as membranas constituídas por polímero de acetato de celulose (AC), poliamida (PA) e polissulfona carregada (PS).

As membranas de acetato de celulose possuem resistência maior a agentes oxidantes e alta estabilidade química, entretanto, devem operar em uma faixa limitada de pH. Caso o sistema seja operado fora dessa faixa, as membranas podem ser hidrolisadas e degradadas. Esse tipo de membrana não possui boa retenção salina e, por isso, não são utilizadas para aplicações que requerem alta pureza (BRANDT *et al.*, 1992).

As membranas de PA oferecem elevado fluxo permeado e elevada retenção. Além disso, apresentam excelente estabilidade química e resistência ao ataque biológico. Possuem a vantagem de ser um material hidrofílico, entretanto, esse polímero não pode ser esterilizado a vapor e são sensíveis a agentes oxidantes, como o cloro.

Apesar de possuir alta resistência a agentes oxidantes e operação numa faixa ampla de pH, as membranas de polissulfonas são carregadas negativamente, atraindo e retendo cátions em sua superfície, reduzindo a sua performance.

### 3.8.4. Fatores que Afetam a Eficiência da OI

Muitos problemas podem surgir em um sistema de osmose inversa em operação, tais como: polarização de concentração, incrustações e bioincrustações.

#### 3.8.4.1. Polarização de Concentração

Pelo fato das membranas permitirem a passagem preferencial de um ou mais componentes em detrimento de outros, a concentração de soluto na superfície da membrana é diferente daquela no seio do fluido, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana. Ocorre um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, diminuindo a força motriz para a separação,

reduzindo, assim, o fluxo do solvente (HABERT *et al.*, 2006). Esse fenômeno é conhecido como polarização de concentração.

Esse fenômeno é reversível, porém, este pode desencadear outros tipos de fenômenos que podem prejudicar, irremediavelmente, o desempenho do processo. Os principais problemas ocasionados pela polarização de concentração são:

- Queda do potencial químico do solvente na superfície da membrana, reduzindo a força motriz;
- Precipitação ou formação de gel na superfície da membrana, caso a concentração de soluto na interface alcance a concentração de saturação, o que aumenta a resistência hidrostática do sistema;
- Riscos de alteração na composição inicial da membrana, devido a alta concentração de soluto na interface da membrana;
- Mudança da característica de separação da membrana ocasionada pela deposição de soluto na sua superfície.

A polarização de concentração é inerente a qualquer tipo de filtração, entretanto, quando se trabalha com fluxo tangencial, esse efeito é minimizado significativamente, pois alterações na fluidodinâmica do processo podem estabilizar a polarização.

Em teoria, a polarização de concentração acarreta a queda do fluxo até que o estado estacionário seja alcançado. Entretanto, na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo do fluxo, indicando a ocorrência de outros fenômenos.

#### 3.8.4.2. Formação de Incrustações

As incrustações são fenômenos limitantes para as operações de separação por membrana e dependem das características da membrana e da alimentação e condições hidrodinâmicas do sistema. Esse fenômeno pode reduzir drasticamente o fluxo de permeado, aumentando o custo de operação e diminuindo o tempo de vida da membrana. A este fenômeno dá-se o nome “fouling”.

O “fouling” em membranas pode ocorrer devido a três situações (METCALF & EDDY, 2003):

- Deposição e acúmulo de constituintes na superfície da membrana provenientes da água de alimentação;
- A formação de precipitado químico devido à composição química da água de alimentação;
- Dano na membrana devido à presença de substâncias químicas que possam reagir com a membrana ou agentes biológicos que possam colonizar a superfície desta.

As incrustações se acumulam na superfície da membrana, reduzindo o fluxo permeado e aumentando a perda de carga da corrente de alimentação. BYRNE (1995) considera que as incrustações ocorrem, normalmente, em operações de sistema de OI e podem ser controladas com um monitoramento adequado e limpezas químicas periódicas.

De acordo com HOOLEY *et al.*(1992), análises específicas, como turbidez e índice de densidade de sedimentos (SDI), podem ser usados para indicar o potencial de incrustação da corrente de alimentação.

As incrustações podem ser divididas em: incrustação por deposição, por precipitação e bioincrustação.

Os sólidos suspensos, tais como colóides, orgânicos, produtos de corrosão, hidróxido de ferro e materiais particulados finos, podem se depositar na membrana formando a incrustação por deposição. Esse tipo de incrustação pode causar entupimento do canal de alimentação dos módulos da membrana (HABERT *et al.*,2006).

A incrustação por precipitação ocorre quando compostos solúveis presentes na água de alimentação atingem o limite de solubilidade. A concentração de sais na alimentação aumenta durante a operação de OI e, devido à polarização de concentração, os sais atingem o limite de solubilidade e ocorre precipitação na superfície da membrana. Além dos sais, a sílica também pode precipitar na superfície da membrana.

As bioincrustações ocorrem também devido ao acúmulo de material orgânico na superfície da membrana e, devido à importância nesse trabalho, será abordada em um tópico posterior.

A Figura 3.10 apresenta uma membrana de osmose inversa com formação de biofilme e depósitos de sais.

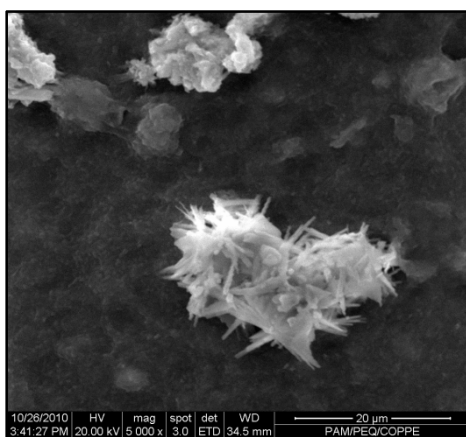


Figura 3.10 Fotomicrografia de uma membrana de OI com depósito biológico e de sais.

- Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

O SDI é a medida da tendência das partículas suspensas incrustarem na membrana, ou seja, indica o potencial de ocorrência de incrustação apresentado pelo efluente. Essa medida é utilizada para avaliar a qualidade do pré-tratamento da água de alimentação.

Essa medida é determinada a partir de um procedimento de filtração padrão, no qual se determina o tempo necessário para que seja recolhido um volume padrão (normalmente 500 mL), através de um microfiltro (tamanho de poro igual a 0,47  $\mu\text{m}$ ) em uma pressão constante. Realizam-se 2 medidas, uma com o filtro limpo e outra após um período de permeação, normalmente 15 minutos.

O SDI varia entre zero, o que significa que o efluente é limpo, até 6,66, para o intervalo de tempo de 15 minutos, o que corresponde a um tempo de filtração infinito, indicando que o efluente tem elevado potencial de provocar incrustações. Em geral,

considera-se a alimentação em condições satisfatórias quando o índice de sedimentos está abaixo de 5 (OLIVEIRA, 2007).

#### 3.8.4.3. Bioincrustações

A bioincrustação é o acúmulo e desenvolvimento de microrganismos na superfície da membrana e canais de escoamento e, é considerada a maior causa de problemas operacionais em plantas de OI. É o resultado das complexas interações entre o material de que é feita a membrana e os microrganismos contidos na corrente de alimentação.

A água de alimentação dos sistemas de OI podem conter microrganismos que, devido à sua habilidade de se reproduzir, formam biofilme na superfície da membrana, onde o efeito da polarização de concentração proporciona uma maior concentração de nutrientes dissolvidos, formando um ambiente adequado para o desenvolvimento do biofilme.

A formação do biofilme ocorre em três etapas: adesão, crescimento e desprendimento, como mencionados no tópico Biofilme – Formação e Características (3.6.4).

A formação do biofilme se inicia com a adesão de microrganismos, que se fixam através de estruturas adesivas, após um tempo de contato na superfície da membrana. Após a adesão primária, os microrganismos, capazes de metabolizar carbono orgânico do meio líquido, iniciam a síntese de biomassa, incluindo a formação de polímeros extracelulares (EPS). O biofilme cresce devido ao metabolismo, pelas células do biofilme, dos compostos orgânicos presentes na alimentação, transformando-os em biomassa celular.

Os polímeros extracelulares do biofilme formam uma camada gelatinosa que envolve os organismos do biofilme e garante a estabilidade e coesão mecânica desta estrutura. Além disso, essa barreira protege os microrganismos contra ataques químicos e biológicos. O crescimento do biofilme causa o aumento da espessura da matriz de EPS sobre a membrana, aumentando a resistência à filtração, reduzindo o fluxo de permeado,

podendo levar a necessidade de maior consumo de energia pelo aumento da pressão de operação (ORISTANIO *et al.*, 2006).

A remoção de biofilme é uma ação difícil devido aos exopolímeros produzidos pelas bactérias, uma vez que tem a função de prover maior fixação e proteção dos microrganismos contra a ação hidrodinâmica e ataque de biocidas. Por esse motivo, o pré-tratamento é indispensável na prevenção do depósito biológico, removendo nutrientes, limitando o crescimento de biofilme.

Grupos de especialistas de diversas áreas mostram interesse especial na formação e crescimento de biofilme devido às diversas conseqüências tanto em processo de separação com membranas quanto em outros processos. Nos EUA, estima-se que as bioincrustações custem mais de dez milhões de dólares ao ano, devido à perda de produtividade, à necessidade do uso de pré-tratamento, ao aumento de custos com manutenção, ao aumento do consumo de energia e à diminuição do tempo de vida útil da membrana (BYRNE, 1995).

- Conseqüências das Bioincrustações

Segundo HABERT *et al.*(2006), as bioincrustações são as principais razões para o declínio do fluxo permeado em processo de separação com membranas.

O depósito biológico aumenta a resistência ao transporte nos PSM, o biofilme age como uma segunda membrana e participa do processo de separação. Entretanto, no biofilme, a transferência de massa por difusão prevalece sobre a convecção, levando ao aumento da polarização de concentração e, conseqüentemente, a problemas com incrustação (FLEMMING, 1997).

A Figura 3.11 ilustra uma membrana de com formação de biofilme.



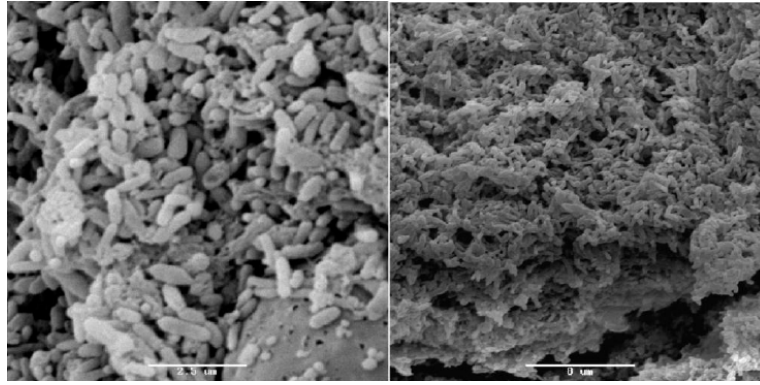


Figura 3.11 Fotomicrografia da superfície de uma membrana com biofilme desenvolvido (IVNITSKY *et al.*,2005).

De acordo com FLEMMING (1997), SCOTT (1997), AL-AHMAD *et al.*(2000) e BYRNE (1995), a bioincrustação pode trazer várias conseqüências para os sistemas de osmose inversa:

- ✓ Aumento da resistência da membrana devido à presença de biofilme, causando o decréscimo da produção de permeado, aumento do consumo de energia e aumento da diferença de pressão;
- ✓ Diminuição da área de contato entre a corrente de alimentação e a superfície semipermeável da membrana;
- ✓ Formação da camada gel entre a membrana e a fase aquosa;
- ✓ Queda do fluxo;
- ✓ Aumento da perda de carga nos módulos e aumento da pressão de alimentação;
- ✓ Biodegradação da membrana, uma vez que os microrganismos podem produzir subprodutos que podem causar a degradação da membrana;
- ✓ Queda da rejeição devido à redução dos efeitos convectivos e aumento da polarização de concentração. Há o aumento da passagem de sais através da membrana, reduzindo a qualidade do permeado;
- ✓ Aumento dos gastos energéticos, relacionado ao aumento de pressão.

A bioincrustação é um processo muito lento e, em muitos casos, não é percebido até que a situação se torne grave. O sinal direto de que a membrana apresenta depósito biológico é o desenvolvimento microbiano em partes acessíveis do sistema, e um sinal indireto é o aumento do desempenho do sistema após limpeza com bactericida.

De acordo com FLEMMING (2002), a prevenção e o controle da formação de bioincrustação podem ser feitos através da redução da concentração dos microrganismos presentes na alimentação e redução da concentração de nutrientes, por meio de pré-tratamento.

### 3.8.5. Pré-tratamento

A ocorrência de incrustações é, praticamente, inevitável, mas pode ser minimizada pela escolha dos pré-tratamentos adequados, incluindo o correto dimensionamento, a escolha das condições de operação e a escolha da membrana utilizada no processo de OI. A escolha do pré-tratamento depende das características da corrente de alimentação (BYRNE, 1995).

O controle da formação de incrustação é feito, na maioria das vezes, através de uma etapa de filtração, microfiltração ou ultrafiltração antes do efluente ser utilizado no sistema de osmose inversa.

Muitos pesquisadores têm estudado pré-tratamento para sistemas de osmose inversa, incluindo dosagem de ácido para controle do pH, etapas de coagulação/floculação, filtração com carvão ativado, filtração com areia, cloração, adição de biocidas e anti-incrustante e micro e ultrafiltração (ALEEM *et al.*, 1998; MUKHOPADYAY 1999; VIAL *et al.*, 2003; BONNELYE *et al.*, 2004; PEARCE *et al.*, 2004; SCHNEIDER *et al.*, 2005).

Além do pré-tratamento, as limpezas periódicas, otimização do arranjo do módulo e das condições de processo, modificação das propriedades superficiais da membrana com o objetivo de produzir uma membrana hidrofílica, mais resistente à oxidação, ou com grupos iônicos fixos na matriz polimérica, podem ser feitos para reduzir os problemas relacionados às bioincrustações.

Algumas estratégias de pré-tratamento estão inseridas na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 Estratégias de pré-tratamento (WAGNER, 2001).

Estratégia	Ações
Aumentar a solubilidade	Controle do pH, temperatura e adição de complexantes
Retardar a precipitação	Uso de anti-incrustantes
Remoção de ions de baixa solubilidade	Abrandadores
Remoção de sólidos suspensos	Filtros, centrifugas/decantadores, precipitação, sedimentação, floculação
Remoção de solventes orgânicos	Destilação
Controle de microrganismos	Pasteurização, esterilização e tratamento químico
Remoção de sólidos orgânicos dissolvidos	Nanofiltração e ultrafiltração

### 3.8.6. Estudos realizados

Muitos pesquisadores têm estudado os processos para pré-tratamento do sistema de osmose inversa, bem como queda de fluxo, incrustações e bioincrustações. A Tabela 3.13 apresenta alguns estudos nessa área.

Tabela 3.13 Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre OI.

REFERÊNCIA	ABORDAGEM	OBSERVAÇÕES/RESULTADOS
VARGAS (2003)	Avaliaram a influência do pH e da temperatura na quantidade e qualidade do permeado numa unidade de osmose inversa. A faixa de temperatura investigada foi de 11,5 a 40°C e o pH variou de 5 a 10.	Mostrou que a temperatura e o pH são parâmetros que devem ser controlados e otimizados no sistema de OI. A queda da temperatura diminuiu o fluxo de permeado em até três vezes e o seu aumento acarretou na diminuição da retenção em até 8% na temperatura de 40°C. A mudança do pH acarretou mudanças diferentes na performance da membrana.
CHINU <i>et al.</i> (2009)	Analisaram a remoção de materiais particulados e matéria orgânica dissolvida da água do mar através de biofiltro (carvão ativado e antracito) como pré-tratamento da osmose inversa.	Ambos os biofiltros apresentaram comportamento semelhante de redução de incrustação em termos de SDI. Após o pré-tratamento, a queda do fluxo foi pequena e após um período de 20 horas não houve mais declínio significativo do fluxo, diferentemente da água do mar sem pré-tratamento, que apresentou declínio acentuado que continuou no decorrer do processo.

JOHIR <i>et al.</i> (2009)	Avaliaram o desempenho de filtros de areia e antracito como pré-tratamento para o processo de osmose inversa para água do mar.	Verificaram que a remoção de turbidez foi alta e todos os filtros produziram água de qualidade constante. A queda do fluxo foi pequena enquanto que, para a água do mar sem pré-tratamento, a queda do fluxo foi acentuada.
BENITO-ALCÁZA <i>et al.</i> (2010)	Estudaram a adequação dos diferentes pré-tratamentos aplicados a um efluente secundário petroquímico para produzir uma alimentação adequada para o tratamento de osmose inversa. Foram avaliados a filtração com carvão ativado granular, ultra e nanofiltração e filtração com carvão ativado granular acoplado a nanofiltração.	Observaram que a ultrafiltração e a filtração com carvão ativado granular apresentaram um filtrado de boa qualidade, entretanto, no processo de nanofiltração e filtro de carvão ativado granular acoplado a nanofiltração a qualidade do efluente, em termos de COT, DQO, SDI e turbidez, foi melhor e mais adequado para alimentação da osmose inversa.
FAKHRU-RAZI <i>et al.</i> (2010)	Avaliaram o tratamento de água produzida através do acoplamento de reator com membranas em batelada e osmose inversa. O reator com membranas foi operado com 3 TRH ( 8, 20 e 44 horas) e a osmose inversa foi operada a 60 bar.	Verificaram que para um TRH de 20 horas, o reator com membranas apresentou maiores eficiências de remoção. O tratamento com osmose inversa reduziu o teor de sal e orgânicos a níveis aceitáveis para irrigação além de apresentar potencial de reutilização para diversos fins industriais.
HERZBERG <i>et al.</i> (2010)	Avaliaram os efeitos, sobre as bioincrustações, da microfiltração como pré-tratamento para osmose inversa utilizando efluente de esgoto sanitário.	Observaram que a microfiltração reduziu o declínio do fluxo de permeado de 2 a 3 vezes e aumentou a rejeição salina. Verificaram, ainda, que o tratamento com microfiltração não alterou, significativamente, a estrutura da comunidade bacteriana do biofilme formado na membrana de OI, ou seja, o biofilme não foi influenciado pela microfiltração.
IVNITSKY <i>et al.</i> (2010)	Estudaram o tratamento de efluentes terciários usando membranas de nanofiltração em baixa (5 bar) e alta (25 bar) pressão.	Observaram que, em alta pressão, o depósito de sal foi predominante enquanto em baixa pressão a bioincrustação dominou. Os estudos mostraram que a bioincrustação torna-se um fator dominante depois que, aproximadamente, 20 litros de permeado são produzidos.
MADAENI e ELAMIFORD (2010)	Estudaram a viabilidade do tratamento de águas residuais de um complexo petroquímico usando uma unidade piloto de osmose inversa, usando pressão de 5 a 22 bar. O efluente passou, inicialmente, por um pré-tratamento com filtros cartucho.	Mostraram que a DQO, DBO, condutividade, sólidos e SiO <sub>2</sub> do efluente foram reduzidos e removidos utilizando membranas de OI. Observaram que o fluxo permeado e a recuperação aumentava com o aumento da pressão, no entanto, a pressão ideal foi 15 bar.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os procedimentos utilizados para a realização dos testes experimentais, bem como a descrição das unidades experimentais, características do efluente utilizado e as condições operacionais empregadas no MBBR, filtro lento de areia e osmose inversa.

Além disso, uma descrição das metodologias utilizadas nas análises, assim como os equipamentos, será apresentada.

### 4.1. Efluente

O efluente utilizado para o estudo foi proveniente da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), pertencente à Petrobras, localizada em Duque de Caxias, município do estado do Rio de Janeiro. Esse efluente é composto por todo efluente coletado na refinaria, que nada mais é que a água utilizada na lavagem de equipamentos, água eliminada pelos compressores, bombas e águas de processo, exceto efluente sanitário.

A coleta do efluente foi realizada após a etapa separação de água e óleo, na saída do flotor, antes de ser alimentado à lagoa de equalização aerada. As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno de 20 litros cada. As coletas foram feitas a cada 15 dias, sendo 240 litros o volume coletado.

O efluente apresenta grande variabilidade em sua composição e grande parcela de contaminantes orgânicos, fenol, amônia entre outros.

## 4.2. Unidade Experimental Proposta

Como o objetivo desse estudo foi a produção de água para reuso a partir de efluente da própria refinaria, uma nova combinação de processos foi proposta, consistindo em um reator biológico (MBBR) seguido de filtro lento de areia e osmose inversa.

O MBBR substituiria as cinco lagoas já existentes na REDUC (lagoa de equalização aerada- LEA, 2 lagoas de mistura completa- LMC e 2 lagoas facultativa aeróbia- LFA). O tratamento biológico atual da refinaria tem um tempo de residência de 80 horas, sendo que o tratamento sugerido reduziria esse tempo para 9 horas.

Após o tratamento biológico o efluente estaria apto ao descarte, ou seja, os parâmetros estariam dentro dos limites exigidos pela legislação ambiental vigente para o descarte em corpos hídricos, mas como a idéia central do estudo era produção de água para reuso, foi sugerido um tratamento terciário composto pelo filtro lento de areia, que tem por objetivo pré tratar o efluente proveniente da etapa biológica, com a remoção de sólidos suspensos e microrganismos, para a alimentação da unidade de osmose inversa, sendo esta a última etapa do tratamento.

Esse acoplamento de processos ainda não foi testado, além disso, utiliza um processo convencional, filtro de areia, antes empregado para tratamento de água, para o tratamento de efluente. A Figura 4.1 ilustra todas as etapas sugeridas para o tratamento de efluente da refinaria.

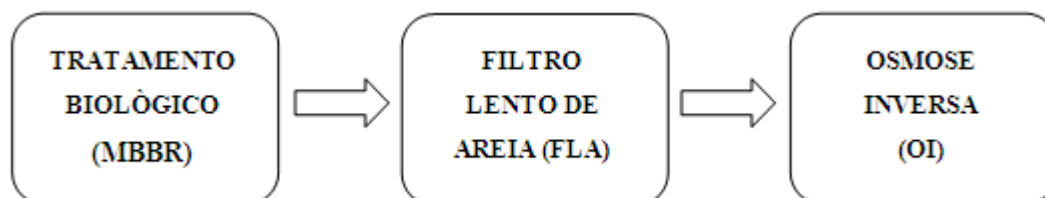


Figura 4.1 Seqüência de processos avaliados.

### 4.3. MBBR- Unidade Experimental

No tratamento biológico foi utilizado um reator retangular, confeccionado em acrílico, com 40,5 cm de altura, 22,2 cm de largura e 10,3 cm de profundidade, sendo 5 litros o volume útil. Utilizou-se o suporte K1 da Kaldnes® para o crescimento da biomassa. Esse suporte possui densidade aparente de  $150 \text{ kg/m}^3$ , tem o formato de pequenos cilindros de polietileno com 7,2 mm de comprimento e 9,1 mm de diâmetro, com área específica superficial de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Figura 4.2). A fração de enchimento do suporte foi de 60% do volume reacional, mantida fixa durante todo o estudo. Uma proteção foi colocada na tubulação de saída do reator para que as “biomedias” não saíssem juntamente com o efluente tratado.



Figura 4.2 Suporte K1 da Kaldnes®.

Para a realização do estudo, o efluente foi armazenado à temperatura ambiente, em um tanque de 150 litros equipado com um agitador tambor pneumático, da WEQ, modelo EDI4033RT, para evitar a deposição de sólidos no fundo do tanque. O reator foi operado continuamente, utilizando uma bomba de diafragma da Dosivac, modelo Milênio 130, na qual foi controlada a vazão em função do tempo de retenção hidráulica.

O regime operacional investigado no MBBR apresentou um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 9 horas, o que corresponde a uma vazão de 13,3 L/dia. Esse TRH foi definido a partir de estudos anteriores, que mostraram que esse tempo foi adequado e eficiente na remoção de contaminantes (matéria orgânica, fenóis e  $\text{NH}_4^+$ ) e também apresentou pequena produção de sólidos.

Após o MBBR inseriu-se um decantador retangular de acrílico, com 17 cm de altura, 22 cm de largura e 5 cm de profundidade, para a coleta de amostras e remoção do excesso de lodo retido. Em seguida, o efluente tratado era descartado ou armazenado para posterior tratamento (filtro lento de areia).

Devido à necessidade de aeração, utilizou-se ar comprimido borbulhado através de um difusor poroso tubular, com 2,5 cm de diâmetro e 8,5 cm de comprimento, com vazão ajustada por um rotâmetro. Além de oxigenar o efluente, a aeração promove a movimentação dos suportes e, por esse motivo, o difusor foi disposto no fundo do reator, ao centro, para assegurar uma adequada transferência de oxigênio, bem como uma boa distribuição das bolhas e circulação das “biomedias”, evitando assim a ocorrência de áreas estagnadas.

O diagrama esquemático do tratamento biológico estudado, MBBR, está representado na Figura 4.3 e Figura 4.4 ilustram o aparato experimental utilizado.

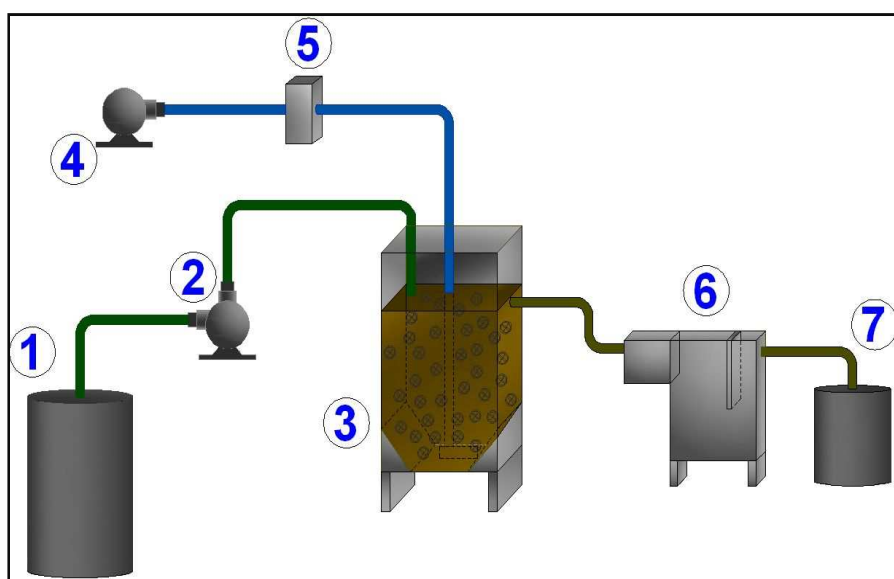


Figura 4.3 Diagrama esquemático do sistema: 1-efluente, 2- bomba, 3- reator MBBR, 4- ar comprimido, 5- Rotâmetro, 6- decantador, 7- ponto de coleta de amostra.





Figura 4.4 Sistema MBBR estudado.

Cabe ressaltar que no início do estudo o reator já estava aclimatado e adaptado ao efluente utilizado. O desenvolvimento do biofilme se deu a partir de inoculação, sendo o inóculo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da Ilha do Governador (ETIG) situada no município do Rio de Janeiro/RJ.

#### 4.3.1. Parâmetros Avaliados e Frequência

Para a verificação da eficácia do MBBR para o tratamento de efluente de refinaria, foi imprescindível a determinação de alguns parâmetros, fazendo-se necessária a realização de algumas análises, como por exemplo, DQO, sólidos, entre outros. As análises foram feitas com o efluente da entrada e saída do reator a fim de se caracterizar o efluente e determinar a eficiência de remoção dos contaminantes. A Tabela 4.1 apresenta as análises efetuadas e a frequência da realização das mesmas.

Tabela 4.1 Relação e frequência das análises realizadas no MBBR.

Análise	Frequência Analítica
Análise microscópica	Aleatória
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	3 vezes por semana
Condutividade	Diariamente
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3 vezes por semana
Fenol	Semanalmente
Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ )	3 vezes por semana
pH	Diariamente
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Semanalmente
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	Semanalmente
Temperatura	Diariamente

#### 4.4. Filtro Lento de Areia – Unidade Experimental

O efluente, após tratamento no MBBR, passou por uma etapa de filtração, com intuito de remover sólidos suspensos e microorganismos, pré tratando, assim, o efluente para que o processo de osmose fosse mais eficiente.

Para o pré-tratamento da osmose inversa utilizou-se uma unidade de filtração lenta areia. A unidade engloba um tanque de alimentação com efluente após MBBR, uma bomba peristáltica, uma coluna de filtração de vidro, uma mangueira na saída da coluna, para manter o nível de líquido no filtro e um tanque de armazenamento de efluente tratado, conforme Figura 4.5.

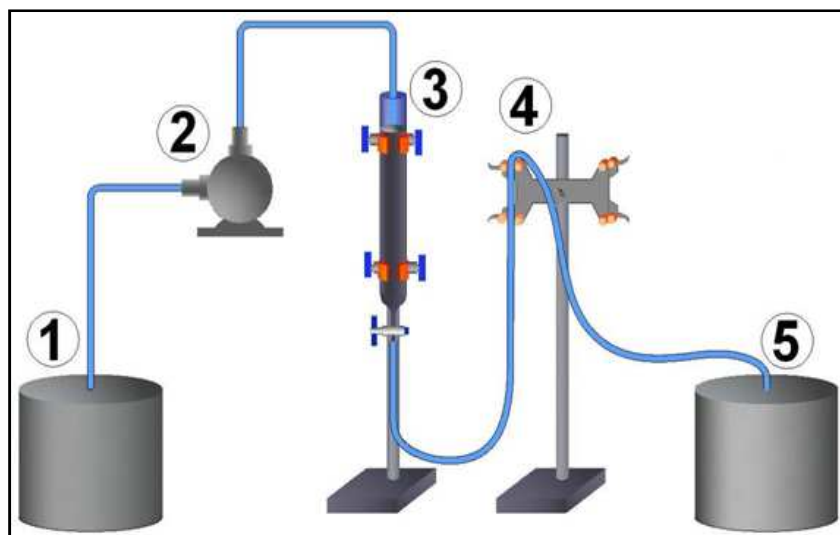


Figura 4.5 Diagrama esquemático do sistema: 1- efluente, 2- bomba, 3- filtro lento de areia, 4-suporte para mangueira, 5- tanque de armazenamento do efluente tratado.

O filtro lento foi montado em coluna cilíndrica de vidro com 47 cm de altura e 3,7 cm de diâmetro interno, sendo preenchido com 35 cm de meio filtrante composto por areia. Essa altura de meio filtrante foi definida a partir de resultados obtidos por MURTHA e HELLER (1999), que mostraram que o filtro lento de areia apresenta elevada remoção de sólidos e bactérias nos 30 cm iniciais do leito, sendo que, para a extensão restante, foram observadas apenas variações pouco significativas. Isso indica a possibilidade de redução da espessura útil do leito.

Para a realização do estudo, o efluente proveniente do MBBR era armazenado à temperatura ambiente, em um tanque de 25 litros. O filtro foi operado continuamente e com taxa de filtração constante, uma vez que uma súbita mudança da taxa de filtração tende a perturbar o equilíbrio da comunidade microbiana no topo da camada de areia, resultando na piora da qualidade do efluente. De acordo com NEVES (1987) *apud* VERAS (1999) é desejável que as instalações operem continuamente, sem interrupções, pois várias populações bacterianas estarão adaptadas ao tipo e quantidade de alimento fornecido por aquela determinada vazão.

O FLA foi operado com duas taxas de filtração diferentes, 6 e 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, que foi definido a partir do limite de taxa utilizado em filtros lentos (2,4 a 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia). Essas taxas correspondem, respectivamente, a vazão de 6,5 e 3,25 L/dia. Para a obtenção da vazão foi utilizada uma bomba peristáltica da Masterflex, modelo 7015-52, durante a operação do primeiro filtro, e por motivos operacionais, essa bomba foi

substituída por outra bomba peristáltica da Watson Marlow, modelo 323, para a operação do segundo filtro.

Um filme de líquido acima do meio filtrante foi mantido utilizando uma mangueira, na qual era regulada a altura ótima para manter o nível. Segundo PELEGRINI (2006), a mangueira de saída deve ficar acima da camada de areia, evitando assim a ocorrência de pressão negativa e, conseqüentemente, acúmulo de ar no interior do meio filtrante, além de garantir a presença constante de líquido no interior do filtro.

O efluente, após passar pelo filtro lento de areia, era descartado ou armazenado para posterior tratamento (osmose inversa).

A Figura 4.6 mostra a unidade experimental utilizada no estudo do FLA.

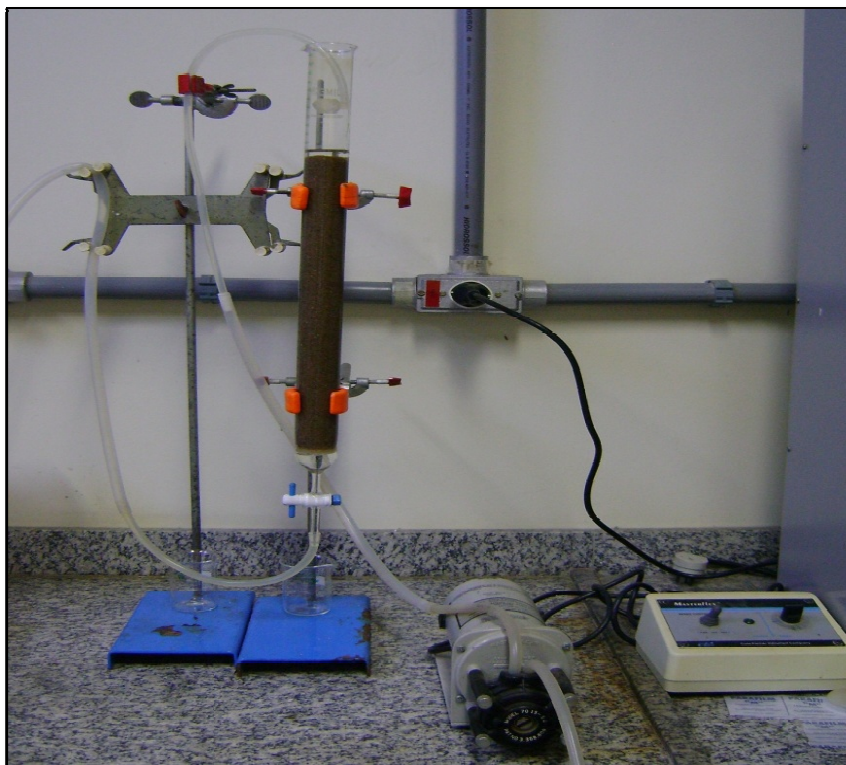


Figura 4.6 Sistema de filtração lenta avaliado.

#### 4.4.1. Características do Meio Filtrante

A areia utilizada para montagem do filtro apresentava características granulométricas enquadradas dentro dos limites recomendados pela NBR 13969 (1997) – Tanques Sépticos: unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, Construção e Operação. De acordo com essa norma, o diâmetro efetivo da areia deve estar entre 0,25 e 1,2 mm e o coeficiente de desuniformidade deve ser inferior a 4.

A obtenção desses parâmetros foi possível após a realização de peneiramento da areia utilizada e a curva de distribuição granulométrica (Figura 4.7) obtida a partir do peneiramento.

O diâmetro efetivo equivale à abertura da peneira que permite a passagem acumulada de 10% da amostra considerada e afeta a taxa de infiltração do afluente no leito ( $d_{10}$ ). Areia grossa proporciona um baixo tempo de retenção de líquido, insuficiente para a completa decomposição. De acordo com TONETTI (2004) filtros com uma única passagem necessitam de areia com diâmetro efetivo menor que filtros com recirculação.

O coeficiente de desuniformidade (CD) corresponde à desigualdade no tamanho das partículas. Esse parâmetro expressa a dispersão dos diâmetros dos grãos de areia do meio, quanto mais alto for esse coeficiente, mais variado é o diâmetro dos grãos. O CD é a relação entre os diâmetros efetivos  $d_{60}$  e  $d_{10}$ .

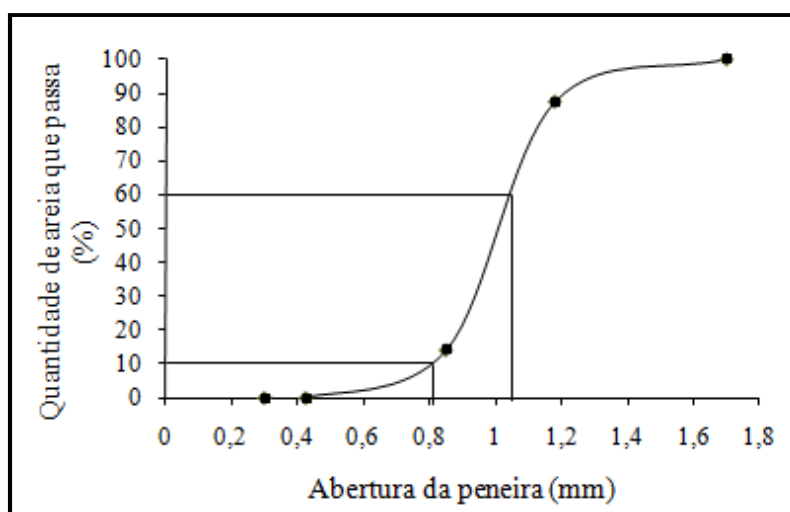


Figura 4.7 Curva de distribuição granulométrica da areia utilizada.

A Tabela 4.2 apresenta algumas características da areia utilizada como meio filtrante.

Tabela 4.2 Características do meio filtrante.

Parâmetros	Valores adotados
Coefficiente de desuniformidade CD	1,28
Diâmetro efetivo $d_{10}$ (mm)	0,8
Espessura do meio filtrante (cm)	35
Porosidade	0,4
Tamanho dos grãos (mm)	0,425-1,2

O efeito de parede no processo de filtração pode levar a impactos negativos no desempenho dos filtros e, segundo LANG *et al.*(1993), uma forma de evitar esse efeito é utilizar uma razão entre o diâmetro do filtro e o diâmetro efetivo do meio filtrante (D/d) de 50:1, podendo atingir um mínimo de 26:1. Quanto maior a razão D/d menor seria o efeito de parede e maior a representatividade dos dados obtidos na instalação piloto com os dados de uma instalação em escala real. O valor da razão D/d do sistema de filtração lenta utilizado foi de 46,25:1, o que atende ao recomendado.

#### 4.4.2. Montagem do Sistema de Filtração

Para o preenchimento do filtro foi utilizada areia com as características apresentadas anteriormente, Tabela 4.2. O material foi lavado e colocado em estufa a 105°C para secar por 24 horas. Este processo auxilia na remoção de matéria orgânica aderida aos grãos de areia.

A massa de areia necessária para o preenchimento do filtro foi determinada com base na densidade da areia, da porosidade desejada e do volume a ser preenchido. Pesou-se o material seco e a temperatura ambiente e, em seguida, colocou-o nas colunas de vidro que apresentavam um volume de água em seu interior. A metodologia aplicada evita que a areia sofra estratificação acentuada e minimiza a presença de ar nos interstícios do meio filtrante e, com isso, evita a ocorrência de caminhos preferenciais.

#### 4.4.3. Determinação da Massa Necessária

Após a classificação da areia, determinou-se a massa de areia necessária para preencher o filtro. Essa determinação foi feita pela Equação (4.1), onde:  $L$  é a altura do leito e  $A$  é a área interna do filtro, assumindo valores usuais para a porosidade do leito  $\varepsilon$  igual a 0,40 e a densidade da areia  $\rho_{\text{areia}}$  igual a 2,6 g/cm<sup>3</sup> (MASSARANI, 2002).

$$m = (1 - \varepsilon) \cdot A \cdot L \cdot \rho_{\text{areia}} \quad (4.1)$$

A partir dos dados de altura do leito, 35 cm, e do diâmetro da coluna, 3,7cm, calculou-se a quantidade de areia necessária, que correspondeu a, aproximadamente, 587 gramas.

#### 4.4.4. Amadurecimento do FLA

Para que o filtro se encontre em condições adequadas de produzir efluente de boa qualidade faz-se necessário um período de amadurecimento do mesmo.

O filtro foi alimentado com o efluente proveniente do tratamento biológico (MBBR) para a formação de um biofilme constituído de várias espécies microbianas, o que caracteriza o período de maturação, ou amadurecimento. A vazão utilizada para o amadurecimento foi a mesma utilizada durante o processo para cada filtro, dependendo da taxa de filtração adotada em cada um.

Durante o amadurecimento ocorreu o equilíbrio das espécies microbiológicas presentes no filme, que foi confirmado através da avaliação de remoção de turbidez. Iniciou-se a operação do filtro e de hora em hora retirou-se uma alíquota de efluente para determinação da turbidez. A partir do momento em que a turbidez do efluente do filtro se manteve estável, iniciou-se a avaliação de remoção de contaminantes e microrganismos pelo filtro, mantendo, sempre, a vazão constante e o fluxo contínuo de líquido.

#### 4.4.5. Condição Operacional

Com o objetivo de pré tratar o efluente do MBBR para o processo com membranas, a filtração lenta foi realizada, avaliando-se a eficiência de remoção de microrganismos e contaminantes.

A fim de determinar a condição operacional ótima que atendesse o objetivo desejado, estudou-se duas taxas de filtração diferentes, 6 e 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. Essas taxas de filtração foram aplicadas a cada filtro de maneira constante, desde o período do amadurecimento até o final da carreira de filtração. Cabe ressaltar que o estudo não foi realizado de forma simultânea, inicialmente trabalhou-se com a taxa de filtração de 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia.

O fim da carreira de filtração foi verificado com o acompanhamento da evolução da perda de carga, através da medição do nível de líquido no interior do filtro. Para isso foi colocada, na parede externa da coluna, uma escala feita com papel milimetrado. Quando o nível de líquido atingiu o nível máximo da coluna, ou seja, preencheu o restante da coluna isenta de meio filtrante, que correspondia a 12 cm, identificou-se o fim da carreira do filtro.

Após o fim da carreira do primeiro filtro (taxa de filtração de 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia), o mesmo foi desmontado, a areia lavada e utilizada novamente para a montagem e operação do segundo filtro (taxa de filtração de 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia). Adotou-se o mesmo procedimento de lavagem e secagem da areia e montagem e amadurecimento do primeiro filtro.

A Tabela 4.3 apresenta as informações das condições operacionais avaliadas no filtro lento de areia.

Tabela 4.3 Condições operacionais avaliadas no filtro lento de areia.

Parâmetros	FA 1	FA 2
Taxa de filtração (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	6	3
Vazão (mL/min)	4,5	2,0



#### 4.4.6. Parâmetros Avaliados e Frequência

Assim como no MBBR, algumas análises foram realizadas para a comprovação da eficiência do filtro em termos de remoção de contaminantes e, principalmente, remoção de microorganismos. As análises eram feitas com o efluente da entrada e saída do FLA. Através desses dados pôde-se avaliar o enquadramento das características do efluente ao exigido para o processo de osmose e, ainda, a possibilidade de reuso do efluente, apenas com os dois processos utilizados.

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros avaliados e a frequência de análise.

Tabela 4.4 Relação e frequência das análises realizadas no Filtro Lento de Areia.

Análise	Frequência Analítica
Carbono Orgânico Dissolvido - entrada (COD)	3 vezes por semana
Carbono Orgânico Total - saída (COT)	3 vezes por semana
Condutividade	Diariamente
Contagem de microrganismos	Quinzenalmente
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3 vezes por semana
Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ )	3 vezes por semana
pH	Diariamente
Temperatura	Diariamente
Turbidez	Semanalmente

Devido o fato do efluente de entrada do FLA apresentar baixas concentrações de DQO e amônia, foi necessário realizar uma análise estatística de dados, fazendo-se uso do teste T e teste F, para ratificar a eficiência de remoção desses contaminantes por parte do filtro, confirmando que os valores de entrada e saída eram diferentes.

Esses testes foram efetuados para determinar se as réplicas de cada parâmetro para um mesmo dia, analisando entrada e saída, podem ser consideradas diferentes e apresentam os mesmos erros.

Vale ressaltar que tanto o teste T quanto o teste F primam pela prerrogativa de que a distribuição seja normal, por isso admitiu-se a normalidade para realizar a análise estatística. A curva normal é unimodal e simétrica. Para esses testes considerou-se, ainda, um intervalo de confiança de 95%, ou seja, todo resultado com probabilidade

igual ou inferior a 0,05 foi considerado significativo. Esses teste foram realizados utilizando ferramentas do Excel.

#### 4.4.6.1. Teste T

O teste T permite comparar as diferenças entre o valor médio da variável na amostra em relação à população de referência. O teste de hipóteses da diferença das médias de duas populações é frequentemente utilizado para determinar se é ou não razoável concluir que as médias das duas populações são diferentes.

#### 4.4.6.2. Teste F

Também é freqüente verificar se duas populações independentes tem a mesma variância, para isso é utilizada a estatística da relação das variâncias das amostras retiradas de duas populações. O teste F é um teste de hipótese utilizado para essa análise, além de verificar qual das duas populações tem mais variabilidade.

## **4.5. Osmose Inversa- Unidade Experimental**

Com a finalidade de obter um efluente adequado para caldeira, ou seja, com as características exigidas por este sistema, fez-se uso de um sistema de osmose inversa.

Utilizou-se um sistema de osmose inversa em escala de bancada, conforme mostra a Figura 4.8 e Figura 4.9.



Figura 4.8 Sistema de osmose inversa- escala de bancada.

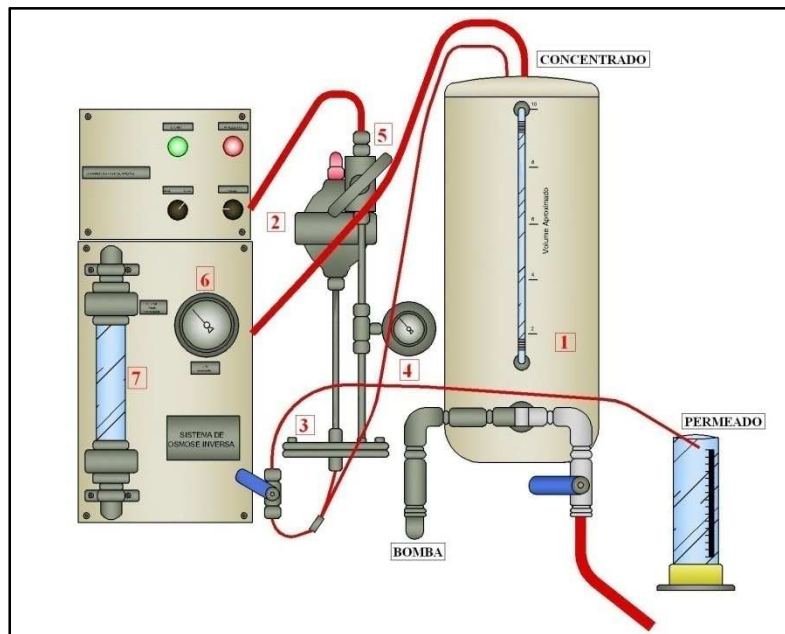


Figura 4.9 Diagrama esquemático do sistema: 1- tanque de alimentação, 2- acumulador de pressão, 3- célula de permeação, 4- manômetro, 5- válvula de controle da pressão, 6- termômetro, 7- rotâmetro.

O efluente proveniente do filtro de areia foi armazenado em um tanque de alimentação de polipropileno com capacidade de 10 litros. Este foi bombeado para o sistema através de uma bomba diafragma de alta pressão (até 70 bar) da Hydra-cell. Para evitar oscilações, mantendo a pressão do fluido estável, utilizou-se um acumulador de pressão, do tipo membrana com bexiga, da ES metal, modelo HY-AV-A1-21N, após

a bomba. Um manômetro foi utilizado para controle da pressão do sistema e um termômetro, para verificação da temperatura do mesmo.

Além disso, o sistema continha uma célula de permeação de aço AISI 316, onde se encontrava a membrana de osmose inversa do tipo plana, um inversor de frequência da WEG, modelo CFW 10, permitindo o controle da velocidade da bomba através da variação de frequência da rede, uma pipeta de vidro, para a medida da vazão de permeado e um rotâmetro da Fluid Brasil, para medida da vazão de concentrado.

A pressão utilizada no sistema foi de 30 bar. O efluente pressurizado foi alimentado à célula com a membrana pela parte superior da célula. O permeado foi retirado da célula pela parte inferior da mesma, podendo ser recirculado para o sistema ou armazenado para análises posteriores. Já o concentrado escoava em sentido normal a membrana e foi recirculado para o tanque de alimentação.

#### 4.5.1. Índice de Densidade de Sedimentos - SDI

Antes da operação do sistema de osmose inversa, efetuou-se a análise do índice de densidade de sedimentos (SDI) do efluente pré e pós filtro lento, com o propósito de verificação do SDI que entraria na membrana e a diferença entre o SDI antes e após o pré tratamento. O teste do SDI tem por objetivo avaliar a tendência de bloqueio das membranas.

Para a realização dessa análise utilizou-se um sistema de filtração pressurizada, composto por uma bomba, um regulador de vazão, uma válvula para regular a pressão e um manômetro, além de uma célula de permeação, sendo que a membrana utilizada apresentava uma porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.10 apresenta esse sistema.

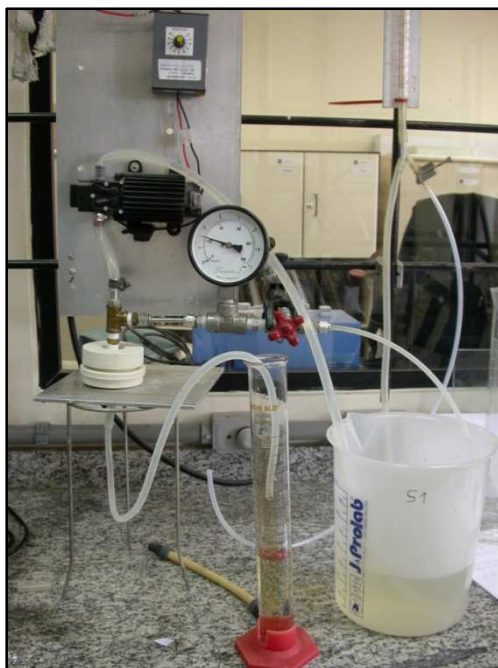


Figura 4.10 Sistema de SDI.

Nesse procedimento, determina-se o tempo necessário para filtrar um volume fixo de líquido através da membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ . Empregando-se a mesma membrana, após um intervalo de tempo estipulado, mede-se novamente o tempo necessário para filtrar o mesmo volume. A deposição de material em suspensão sobre a membrana está relacionada à razão entre esses tempos de filtração e fornece um indicativo sobre a quantidade de sedimentos no efluente que alimentará o sistema de osmose inversa.

Utilizou-se 4 litros de efluente e uma pressão de 1,5 bar. Após 1 minuto de experimento, mediu-se o tempo para coletar 500 mL de permeado, aguardou-se um tempo de 15 minutos e mediu-se, novamente, o tempo necessário para coletar o mesmo volume de permeado. O SDI foi calculado através da Equação (4.2).

$$SDI = \frac{100 \cdot \left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right)}{t_i} \quad (4.2)$$

Onde  $t_i$  é o tempo necessário para recolher 500 mL após 1 minuto de operação e  $t_f$  é o tempo necessário para coletar o mesmo volume após um intervalo  $t_i$  minutos.

#### 4.5.2. Testes Realizados e Condições Operacionais

O processo de osmose inversa foi utilizado visando à adequação das características do efluente proveniente do FLA à da água utilizada em caldeiras, uma vez que esse efluente ainda apresentava condutividade e DQO inadequados para esse sistema, conforme Tabela 3.5.

Devido o fato de o efluente advir de um tratamento biológico, alguns microrganismos estão presentes, mesmo após a passagem pelo filtro, que tem por objetivo principal a remoção dos mesmos. Quando microrganismos estão presentes no efluente, a operação de osmose inversa fica prejudicada, em razão da ocorrência de bioincrustações, o que causa a queda do fluxo e perda da seletividade da membrana.

Para a verificação da eficiência do filtro como pré-tratamento da osmose realizou-se um teste de permeação de longa duração. Esse teste foi realizado com o objetivo de se estudar a tendência da membrana à deposição de matéria orgânica, na qual verificou-se a variação do fluxo permeado com o tempo de operação. Para constatar a formação de biofilme realizou-se microscopia de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, realizou-se um teste de permeação averiguando o grau de recuperação no qual se obtinha um efluente apto para água de caldeira.

Vale ressaltar que, antes de cada teste no sistema de osmose, a membrana foi submetida a uma etapa de compactação com água destilada, microfiltrada e desmineralizada na mesma pressão de operação, ou seja, 30 bar, até a estabilização do fluxo de permeado.

Após a compactação, verificou-se o fluxo permeado em três pressões distintas. Para a determinação da permeabilidade hidráulica, montou-se um gráfico a partir dos dados de fluxo e pressão, sendo que a permeabilidade corresponde ao coeficiente angular da reta obtida com esses dados.

Posteriormente, realizou-se o teste de rejeição salina, utilizando 3 litros de solução de NaCl com concentração equivalente a 2000 mg/L. Esse teste também foi realizado para três pressões diferentes. Para cada pressão determinou-se o fluxo

permeado e coletou-se amostras da alimentação e permeado para a determinação da rejeição salina, a partir da condutividade dos mesmos. A rejeição salina (RS) foi calculada seguindo a Equação (4.3).

$$RS [\%] = \left( 1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde  $C_A$  e  $C_P$  são as concentrações de NaCl na alimentação e no permeado, respectivamente. Essas concentrações foram obtidas através da relação desta com a condutividade da solução, utilizando-se uma curva de calibração.

#### 4.5.2.1. Teste de Permeação - Longa Duração

Utilizou-se 4 litros de efluente a uma pressão de 30 bar, sendo o concentrado e o permeado recirculados para o tanque de alimentação. O decaimento do fluxo permeado foi registrado durante 150 horas de operação e a variação percentual (fluxo inicial/fluxo após 150 h) foi utilizada para se avaliar o efeito da formação de biofilme. Para esse teste foi necessário o uso de uma serpentina para regular a temperatura do efluente, uma vez que essa temperatura não pode exceder a 40°C.

Para que fosse comprovado a eficiência do pré tratamento utilizando filtro lento de areia, realizou-se esse teste com efluente tratado e não tratado pelo filtro.

A confirmação da formação de bioincrustações foi feita através de microscopia de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura ao final das 150 horas.

#### ***Microscopia de epifluorescência***

O biofilme aderido à membrana foi analisado utilizando-se a microscopia de epifluorescência e o Kit BacLight L 7012 LIVE/DEAD (Molecular Probes Inc., EUA) de viabilidade bacteriana. Esse kit permite a distinção de bactérias vivas e mortas quantitativamente e com confiança, mesmo em uma população mista contendo uma gama de tipos de bactérias

Os corantes fluorescentes contidos no kit penetram as células bacterianas colorindo as células saudáveis de verde e as células mortas de vermelho.

Para a análise adicionou-se quantidades iguais dos reagentes SYTO 9- 3,34 mM e iodeto de propídeo- 20mM como descrito no protocolo experimental fornecido pelo fabricante do kit. Utilizou-se uma quantidade suficiente da mistura de corantes para recobrir a superfície a ser analisada, ou seja, a membrana, que foi cortada em quadrados de 1 cm e dispostas em lâminas. As amostras foram deixadas em ambiente escuro e temperatura ambiente por 15 minutos para que os reagentes entrassem em contato com o biofilme. Após esse tempo as lâminas foram levadas ao microscópio Zeiss Axioplan 2. Esse microscópio é equipado com sistema de fluorescência e câmera digital Color View XS, permitindo a visualização das células viáveis e não viáveis aderidas à membrana.

#### ***Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a estrutura morfológica do biofilme formado na membrana. Para essa análise utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Company Quanta 200 com Micro Análise Oxiford Instruments- Penta FETx3.

A membrana, cortada em quadrados de 1 cm, foi preparada conforme metodologia descrita por MACHADO (2005) e SIMÕES *et al.*(2007). As amostras foram desidratadas através de uma imersão em soluções de etanol absoluto de concentração crescente até 100% (10, 25, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100), permanecendo 15 minutos em cada solução.

As amostras, desidratadas e secas, foram metalizadas (deposição de uma fina camada de ouro) e levadas para visualização da superfície no MEV, em alto vácuo.

#### **4.5.2.2. Teste de Permeação – Grau de Recuperação**

Para a verificação do grau de recuperação que gerava o efluente apto para uso em caldeira utilizou-se 4 litros de efluente oriundo da saída do filtro lento de areia, a



uma pressão de 30 bar. Nesse teste o permeado era coletado separadamente, enquanto o concentrado era recirculado.

O grau de recuperação (GR) é definido pela Equação (4.4).

$$GR [\%] = \frac{V_P}{V_A} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Onde  $V_P$  corresponde ao volume de permeado coletado e  $V_A$  o volume de líquido alimentado ao sistema.

Amostras foram coletadas para os seguintes graus de recuperação: 5, 10, 15, 20, 25 e 50%. Foram feitas análises da demanda química de oxigênio (DQO) e condutividade para as amostras tanto da alimentação, quanto do concentrado e permeado. A partir dessas análises pôde-se verificar a possibilidade de reuso desse efluente em caldeiras e o destino final do concentrado.

#### 4.5.3. Características das Membranas

A membrana utilizada para o teste de osmose inversa foi a FILMTEC BW30-2540, fabricada pela Dow Chemical Company. Essas membranas são de poliamida e apresentam os seguintes limites de operação:

- Temperatura máxima de operação: 45°C;
- Pressão máxima de operação: 41 bar;
- pH de operação: 2-11;
- SDI máximo: 5;
- Tolerância ao cloro livre: <0,1 mg/L;
- Rejeição salina: 99,5%.

## 4.6. Metodologia Analítica

Abaixo estão descritos os métodos utilizados para analisar os diferentes parâmetros.

### 4.6.1. Análise de Microscopia Óptica do Biofilme

Realizaram-se análises microscópicas do biofilme aderido à “biomedia” a fim de se avaliar o crescimento da biomassa e a variedade das espécies que compõe a comunidade microbiana.

As observações foram feitas em microscópio óptico da Hund, modelo H500, e, através de uma maquina da Nikon, modelo Coolpix 3500 acoplada ao microscópio, pôde-se obter imagens da microfauna.

Para essa observação microscópica as amostras foram extraídas da “biomedia”, com o auxílio de uma agulha de seringa, e alocadas em lâminas de microscópio e recobertas com lamínula.

### 4.6.2. Carbono Orgânico Total (COT) e Dissolvido (COD)

O carbono orgânico total (COT) é usado para caracterizar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão no efluente sendo que o foco dessa análise é o carbono. É independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica tais como o nitrogênio e hidrogênio, e espécies inorgânicas como ferro, manganês, sulfeto e cloreto.

O princípio da técnica consiste na clivagem (decomposição) de moléculas orgânicas e a liberação do carbono em uma forma molecular simples ( $\text{CO}_2$ ) que possa ser quantificada.

O teor de carbônico orgânico foi medido em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo 5000 A, seguindo os métodos 5310 A e B padronizados (APHA, 2005). Através desse equipamento mede-se a quantidade de carbono total e carbono inorgânico do efluente.

Para a determinação do carbono total, a amostra injetada foi carreada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina e sofreu oxidação catalítica a CO<sub>2</sub>. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reagiu com o ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico foi convertido a CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> produzido, tanto na oxidação catalítica, como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. A concentração de CT e CI é obtida por pico x concentração feitas previamente por injeção de padrões.

A concentração de COT, expressa em mg/L, foi determinada através da diferença entre o carbono total presente na amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI), referente aos carbonatos e bicarbonatos.

Para as amostras da entrada e saída do MBBR e entrada do filtro determinou-se o carbono orgânico dissolvido (COD), uma vez que a amostra deve ser livre de sólidos para a injeção no equipamento, sendo, então, filtrada em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm.

#### 4.6.3. Condutividade

A condutividade do efluente do MBBR e filtro de areia foi determinada através de um condutivímetro da marca Quimis, modelo Q-405M, com faixa de 0,00 µS/cm a 19,99 mS/cm, conforme o método 2510 (APHA, 2005). Já a medida de condutividade das amostras de alimentação e permeado no sistema de osmose foi realizada utilizando um condutivímetro da marca Digmed, modelo DM-32, com faixa de detecção de 0,01 µS/cm a 2 S/cm, por motivos operacionais.

#### 4.6.4. Contagem de Microorganismos por Plaqueamento

Para avaliação da remoção de microorganismos pelo filtro de areia utilizou-se a técnica de diluição em série e contagem de colônias formadoras em meios específicos, partindo do pressuposto que cada célula ou propágulo forma uma colônia. As análises foram realizadas com efluente da entrada e saída do filtro. Esse método revela o número de células capazes de se multiplicarem e formarem colônias em meios de cultivo apropriados sob condições de incubação adequadas.

Para a realização dessa análise foi necessário o preparo de placas, contendo Agar Nutriente, composto por extrato de carne, peptona de carne e agar bacteriológico, que seria o meio de cultivo dos microorganismos, e água peptonada 0,1% com a qual foi realizada as diluições.

Foram analisadas, tanto para o efluente de entrada do filtro, quanto para o da saída, 5 diluições. Estas foram feitas utilizando 0,5 mL do efluente e 4,5 mL de água peptonada, para a primeira diluição, e, a partir desta, seguiu-se as diluições usando sempre 0,5 mL da diluição anterior e 4,5 mL de água peptonada.

A partir de cada diluição utilizou-se 100 µL como inóculo, em duplicata, distribuído sobre a placa contendo o meio de cultivo, espalhado com o emprego de alça de Drigalsky previamente esterilizada em álcool 70 % e flambada na chama de um maçarico. Após esse procedimento, as placas foram tampadas e incubadas em estufas na temperatura de 30°C e atmosfera apropriada. Ao final da incubação, usualmente 48 a 72 horas, as colônias foram contadas e o resultado médio de cada diluição foi registrado e multiplicado pelo fator da diluição, que é a recíproca da diluição. As placas adequadas para contagem devem ter entre 30 a 300 colônias. Usualmente o resultado final é registrado em UFC que significa unidades formadoras de colônias isto porque em algumas situações não é uma única célula que dá origem a uma colônia, mas um agregado de células.

Cabe ressaltar que esse procedimento foi realizado em câmara de fluxo laminar e que todo material utilizado foi esterilizado e descontaminado em autoclave antes e após o plaqueamento.

#### 4.6.5. Demanda Química de Oxigênio – DQO

Esse parâmetro é um indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte.

Para se determinar a DQO, seguiu-se o método colorimétrico 5220 do *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 2005). De acordo com esse método, adicionou-se 2 mL da amostra em tubos DQO-Hach, 1,2 mL de solução digestora, solução esta composta por dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico, e 2,8 mL de solução catalítica, composta por sulfato de prata e ácido sulfúrico. Os tubos foram colocados em placas digestoras da PoliControl, onde a oxidação foi conduzida à 150°C por 2 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas a temperatura ambiente para o resfriamento das mesmas. Realizou-se, então, a leitura da absorbância em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000, a 420 nm, para DQO menor que 100 mg/L, ou a 600 nm, para DQO entre 100 e 1000 mg/L.

Alem disso, determinou-se a DQO solúvel para o efluente do MBBR, na qual a amostra era filtrada em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm antes da oxidação.

A DQO foi expressa em mg de O<sub>2</sub>/L, sendo que a absorbância foi convertida em concentração por meio de curvas de calibração obtidas utilizando-se soluções de biftalato de potássio. A determinação desse parâmetro foi realizada em triplicata.

#### 4.6.6. Fenóis Totais

O teor de fenóis presente na amostra foi determinado conforme procedimento padrão 5530 A, B e D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), seguindo o método fotométrico direto.

Antes da determinação de fenóis, um procedimento de limpeza foi feito através da acidificação da amostra até um pH 4, seguido de uma destilação com o intuito de remover impurezas e interferentes. Para a análise utilizou-se 100 mL da amostra destilada.

Esse método parte do princípio que os compostos fenólicos destilados reagem com o 4-aminoantipirina em pH 7,9 na presença de ferricianeto de potássio formando antipirina que torna a solução colorida. Utilizou-se, então, hidróxido de amônio e tampão fosfato para ajuste de pH, 1,0 mL de 4-aminoantipirina e 1,0 mL de ferricianeto de potássio e aguardou-se 15 minutos para que a reação ocorresse.

A coloração marrom avermelhada é proporcional à concentração de fenóis na amostra que é determinada por leitura da absorbância a 500 nm em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000. A concentração de compostos fenólicos na amostra foi definida utilizando uma curva de calibração empregando fenol como padrão. A concentração de fenóis totais é expressa em mg de fenol/L.

#### 4.6.7. Nitrogênio Amoniacal

A concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada seguindo o procedimento descrito pelo método colorimétrico de Nessler, segundo o protocolo 4500 C (APHA, 1992).

Foi adicionado 0,1 mL do reagente de Nessler a 5 mL da amostra em um tubo de ensaio, deixando a reação ocorrer durante 15 minutos. A reação química ocorre entre o nitrogênio amoniacal e o iodeto de mercúrio e potássio presentes no reativo de Nessler, formando-se uma dispersão coloidal castanho-amarelada.

A determinação da concentração da amônia, expressa em mg/L, foi feita através da leitura da absorbância, após os 15 minutos de reação, em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2000, a 425 nm e uma curva de calibração que utilizou cloreto de amônio como padrão.

Para a realização dessa análise foi preciso filtrar as amostras previamente em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### 4.6.8. pH e Temperatura

O pH do efluente foi determinado pelo método potenciométrico, através de um eletrodo de pH Oakton modelo 110, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0. Através do mesmo aparelho mediu-se a temperatura, expressa em graus Celsius (°C).

#### 4.6.9. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV)

A determinação dos sólidos suspensos totais e voláteis foi feita com base na metodologia descrita nas seções 2540 D e 2540 E, respectivamente, descritos pela APHA (2005).

Para a realização dessa análise utilizou-se um volume variável de amostra, entre 10 e 200 mL. Esse volume foi definido em função da quantidade de sólidos suspensos presentes na amostra.

As amostras foram filtradas, por meio de bomba de vácuo, em membrana de fibra de vidro e colocadas em cadinhos, previamente pesados, para secarem à temperatura de 105°C em estufa Fabbe-Primar modelo 219, por um período de 12 horas. Após este procedimento, o cadinho contendo a membrana foi pesado em balança analítica Ohaus, modelo As 200, fornecendo a concentração de SST. Posteriormente, o material é submetido à calcinação em mufla Pyrotec a temperatura de 550°C, sendo pesado novamente para fornecer a concentração de sólidos suspensos fixos (SSF). Os SSV foram obtidos por diferença entre SST e SSF. As determinações foram efetuadas em duplicata.

#### 4.6.10. Turbidez

A turbidez do efluente é devida à presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, de natureza orgânica ou inorgânica e outros organismos microscópicos. Ela representa o grau de interferência da passagem da luz através da amostra de água.

A determinação da turbidez das amostras foi realizada por meio de turbidímetro AP-2000 da PoliControl através do método nefelométrico, previamente calibrado com padrões de formazina, conforme o método padronizado 2130 (APHA, 2005) e espectrofotômetro Hach, modelo DR/2010.

O método Nefelométrico é baseado na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão de padrão referência. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra. No caso, a leitura é feita em turbidímetro, que consta de um nefelômetro e é expressa em unidades nefelométricas de turbidez (NTU). A turbidez máxima a ser medida por este método é de 40 NTU.

O método FTU é sugerido pelo Manual da Hach. A leitura é realizada através de espectrofotômetro Hach ,modelo DR/2000 e sua unidade é expressa em unidades de turbidez da formazina (FTU). A Turbidez máxima medida por esse método é de 450 FTU.

## **4.7. Cálculo da Eficiência de Remoção**

A eficiência de remoção (ER) dos parâmetros foi calculada através da Equação (4.5).

$$ER[\%] = \frac{(X_E - X_F)}{X_E} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Onde  $X_E$  e  $X_F$  são os valores dos parâmetros do efluente de entrada e saída, respectivamente.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas três etapas do processo de tratamento proposto: MBBR, filtro lento de areia e osmose inversa, serão apresentados nesse capítulo.

### 5.1. Caracterização do Efluente Industrial

Durante a realização do trabalho foram recebidas diversas amostras de efluente (aproximadamente 30 amostras) que foram caracterizadas por diversos parâmetros. A coleta do efluente era realizada a cada 15 dias e, portanto, a caracterização do mesmo era quinzenal. O efluente apresentava uma grande variabilidade em sua composição, contendo grande parcela de contaminantes orgânicos, fenol e amônia, além de apresentar uma alta condutividade, o que impedia o seu reuso.

A Tabela 5.1 mostra a faixa de variação do efluente durante a execução do trabalho.

Tabela 5.1 Características do efluente industrial.

Parâmetro	Faixa
Temperatura (°C)	~ 26
pH	6,5 - 8,5
Condutividade(uS/cm)	800 - 1500
DQO (mg/L)	200 - 5500
COD (mg/L)	20 - 200
Amônia (mg/L)	10 - 30
Fenol(mg/L)	5 - 10
SST (mg/L)	100 - 730
SSV (mg/L)	95 - 460

A cada coleta, o efluente apresentava características diferentes para os parâmetros DQO, amônia e fenol, como mostra a Figura 5.1.

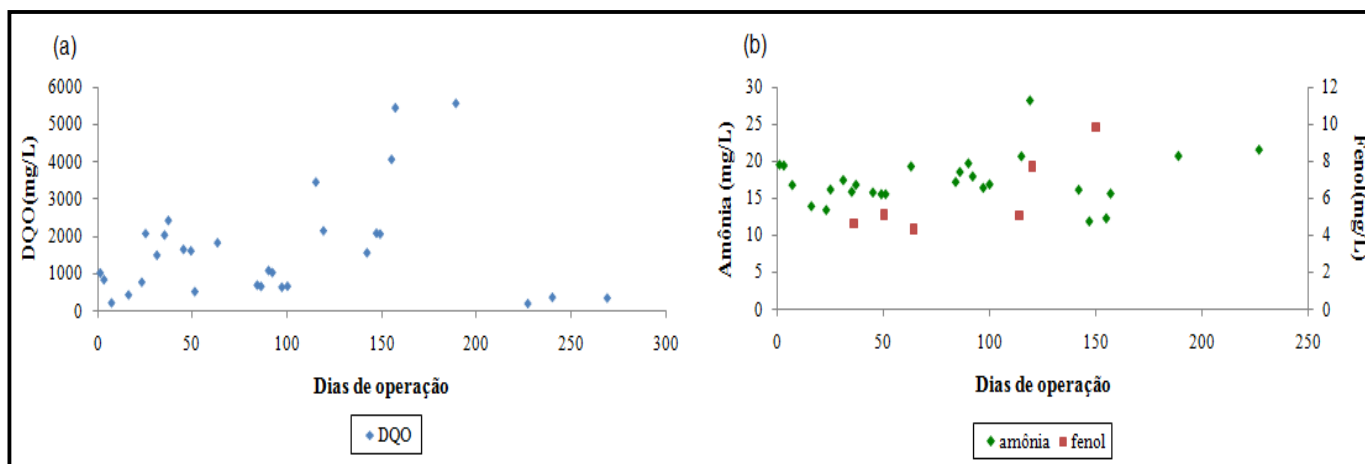


Figura 5.1 Variação do efluente em termos de DQO (a), amônia e fenol(b).

## 5.2. Reator de Leito Móvel com Biofilme – MBBR

O tratamento biológico foi realizado com o MBBR, previamente adaptado ao efluente. Este foi operado com TRH de 9 horas e se mostrou eficiente na remoção de contaminantes.

### 5.2.1. Remoção de Matéria Orgânica

O reator de leito móvel com biofilme apresentou uma ótima eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO), atingindo o patamar de 98% de remoção (Figura 5.3). Apesar da grande variação nos valores de DQO do efluente de entrada, atingindo concentrações de até 5500 mg/L, o reator se manteve estável, produzindo um efluente com qualidade constante, e com DQO abaixo de 80 mg/L durante todo o período de operação do reator. A Figura 5.2 apresenta a variação da concentração da DQO para a entrada e saída do MBBR.

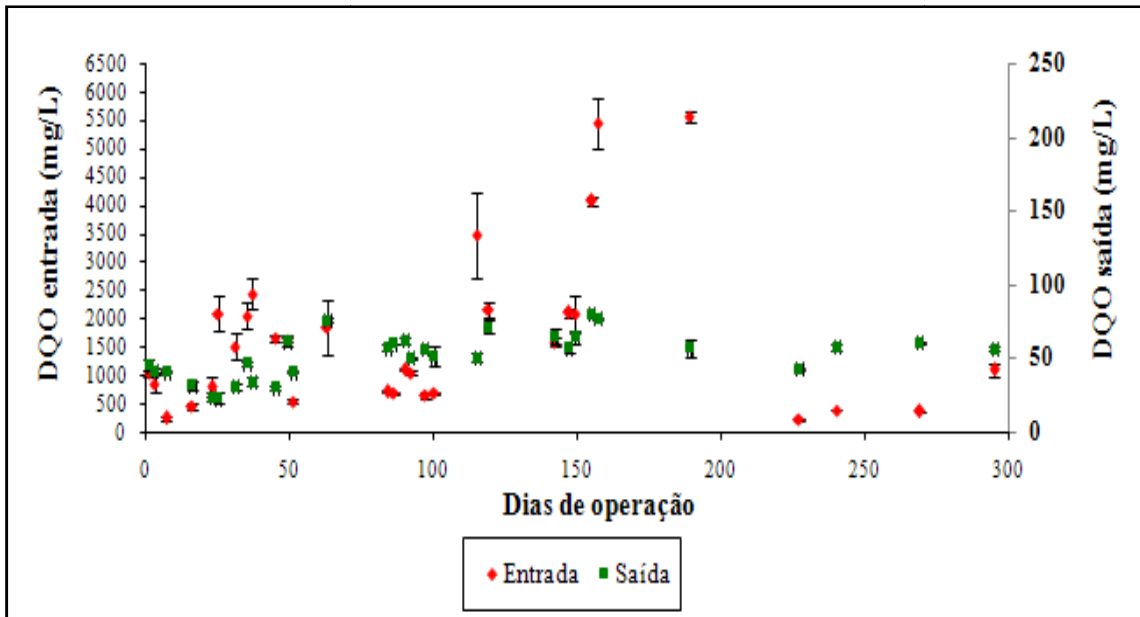


Figura 5.2 Concentração de DQO na entrada e saída do reator MBBR.

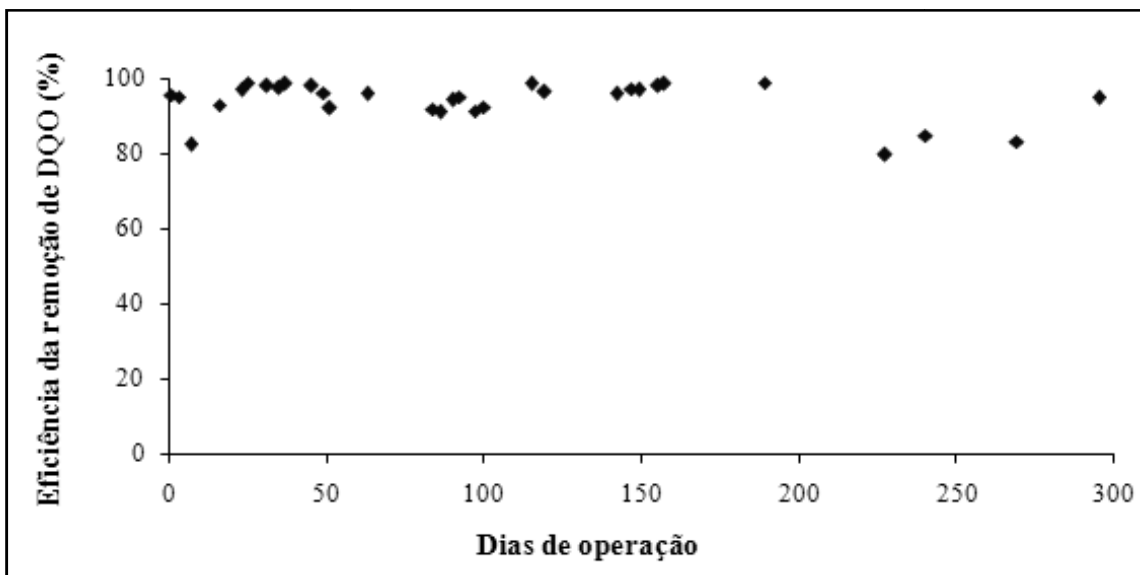


Figura 5.3 Eficiência de remoção de DQO pelo MBBR.

Cabe ressaltar que, o efluente após o processo biológico utilizando o MBBR apresentou concentração de DQO abaixo do limite exigido pelo INEA (2005) para descarte de Indústrias Químicas e Petroquímicas (DQO < 250 mg/l), uma vez que o valor máximo para esse parâmetro durante o processo foi de 80 mg/L.

Na Figura 5.4 está apresentado o perfil de concentração de DQO filtrada do efluente da entrada e saída do reator.

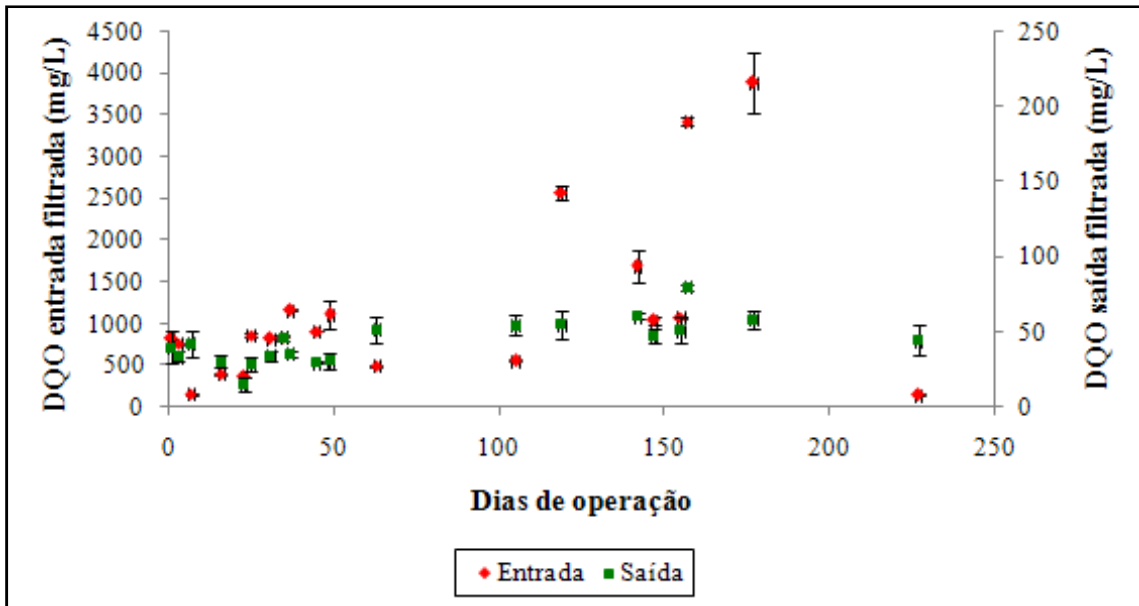


Figura 5.4 Concentração de DQO filtrada da entrada e saída do reator MBBR.

A pequena diferença entre os valores da DQO bruta e filtrada na entrada do reator se deve a presença de sólidos suspensos presentes nessa corrente e que correspondia a uma parcela da DQO bruta. Já os resultados para DQO bruta e filtrada do efluente após o tratamento se mostraram semelhantes, apontando que o tratamento removia os sólidos responsáveis por uma parcela de DQO.

Outra forma de avaliar a remoção de matéria orgânica é através de análises de carbono orgânico dissolvido (COD). Essas análises foram realizadas durante toda a operação do sistema MBBR e estão apresentadas na Figura 5.5. A eficiência de remoção de COD variou entre 40 e 80%, dependendo sempre da concentração da entrada. O efluente tratado apresentou uma concentração de COD praticamente constante, variando entre 10 e 20 mg/L, exceto em um ponto, onde a entrada apresentou um valor elevado (210 mg/L) e, conseqüentemente, o efluente na saída apresentou uma concentração acima de 40 mg/L. A elevada concentração de matéria orgânica nesse ponto também foi observada na DQO bruta e filtrada e foi conseqüência de drenagens emergenciais e paradas na Refinaria Duque de Caxias – REDUC e que, conseqüentemente, alterou a qualidade do efluente.

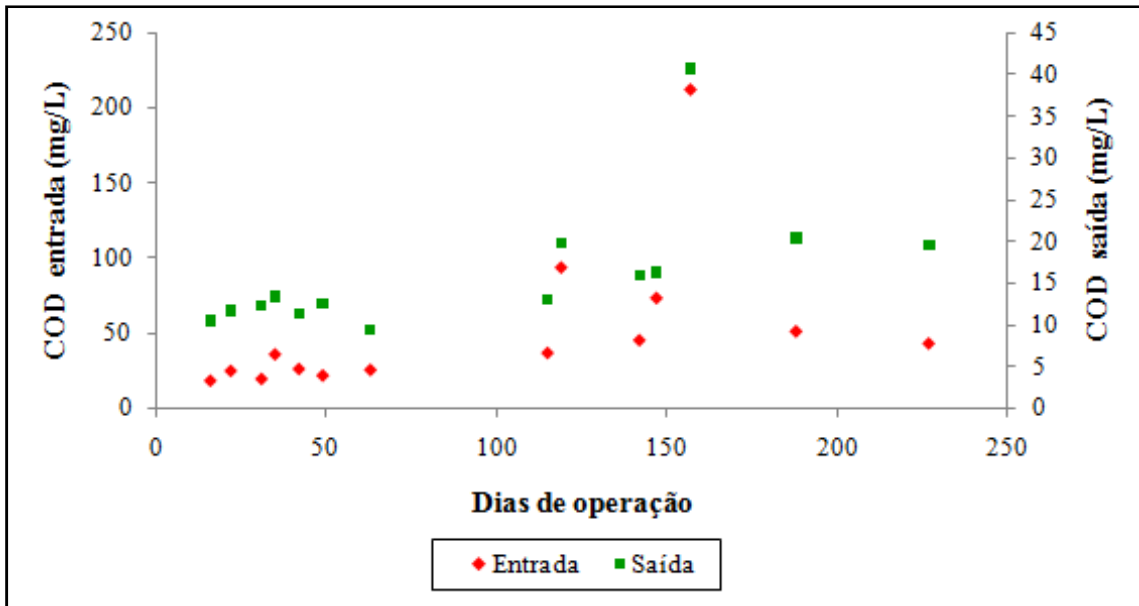


Figura 5.5 Concentração de COD na entrada e saída do reator MBBR.

A constância na qualidade do efluente, tanto em termos de DQO quanto COD, comprovam a eficiência do MBBR na remoção de matéria orgânica. Essa eficiência de remoção de matéria orgânica também foi comprovada por ØDEGAARD *et al.* (2004), que avaliaram o desempenho de algumas plantas MBBR para tratamentos de efluentes domésticos e industriais e verificaram excelente remoção de matéria orgânica, mesmo quando as unidades foram operadas com altas cargas orgânicas e efluentes com altas concentrações.

Apesar da grande variabilidade da concentração de matéria orgânica presente na entrada do reator, a sua remoção foi alta, gerando um efluente de qualidade constante para o tempo de retenção hidráulico (TRH) avaliado, 9 horas. Cabe ressaltar que o TRH utilizado neste estudo é muito inferior ao que é atualmente empregado na REDUC (TRH de 80 horas).

JOU e HUANG (2003) verificaram que, para o tratamento de um efluente de refinaria utilizando um reator de leito fixo, foi necessário um TRH de 8 horas para a obtenção de uma eficiência de remoção de DQO semelhante, confirmando assim, a capacidade do MBBR em remover cargas orgânicas elevadas com TRH menor que outros sistemas de tratamento biológico.

### 5.2.2. Remoção de Nitrogênio Amoniacal

A Figura 5.6 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal dos efluentes na entrada e saída do reator. Assim como na remoção de matéria orgânica, o MBBR se mostrou capaz de remover compostos nitrogenados com alta eficiência. O efluente, após tratamento biológico, apresentava uma concentração de nitrogênio amoniacal na faixa de 1 a 5 mg/L e com uma eficiência de remoção acima de 75% durante todo tempo de operação, como mostra a Figura 5.7.

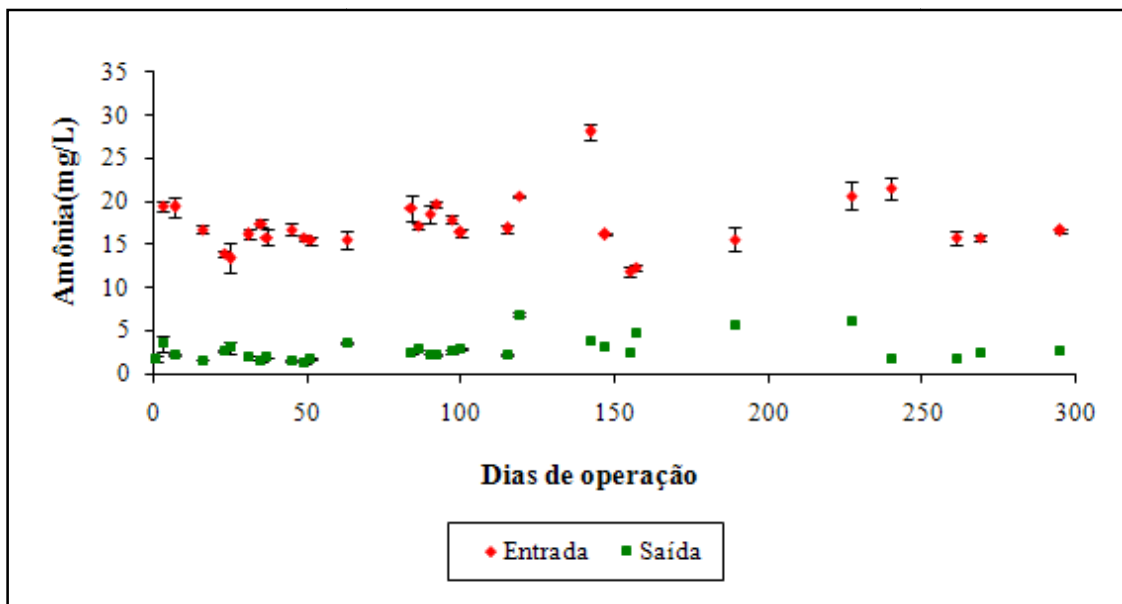


Figura 5.6 Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator MBBR.

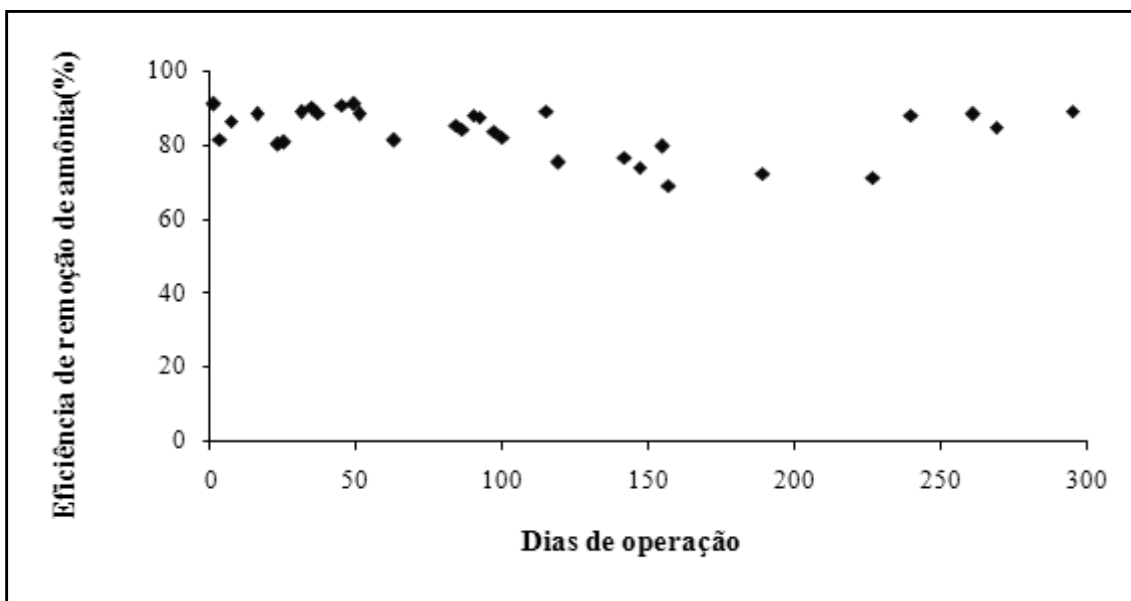


Figura 5.7 Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal pelo MBBR.

A concentração de nitrogênio amoniacal encontrada no efluente após o tratamento biológico manteve-se enquadrada na legislação ambiental para descarte de efluente industrial, cujo limite é de 5 mg/L, segundo INEA (2005).

A remoção de amônia por processos biológicos convencionais não é facilmente obtida, uma vez que são aplicadas altas cargas orgânicas e a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes é baixa. Entretanto, pode-se observar que a nitrificação se desenvolveu de forma plena no MBBR em conjunto com a remoção de matéria carbonácea, atingindo concentrações baixas de nitrogênio amoniacal na saída do reator. Isso se deve a imobilização das bactérias nitrificantes no biofilme, o que preveniu o seu arraste para fora do sistema.

Conforme BOTROUS et al. (2004) um problema comumente encontrado em sistemas com biomassa em suspensão é o arraste das bactérias nitrificantes para fora do reator devido ao seu crescimento mais lento, resultando na baixa eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Em sistemas com biofilme, ocorre, normalmente, a estratificação da microbiota, o que favorece a distribuição das bactérias de crescimento mais acelerado, as responsáveis pela remoção de matéria orgânica, nas camadas superiores da biomassa aderida, onde a concentração de substrato e desprendimento da biomassa é maior, enquanto as bactérias nitrificantes crescem e permanecem no interior do biofilme.

### 5.2.3. Remoção de Compostos Fenólicos

Uma avaliação a respeito da capacidade de remoção de fenóis pelo MBBR foi feita uma vez que, entre os principais compostos presentes no efluente de refinaria de petróleo estão os hidrocarbonetos e fenóis. A Figura 5.8 apresenta o perfil de concentração de fenóis totais nos efluentes de entrada e saída do reator MBBR.

A remoção de fenóis totais pelo MBBR foi excelente, apresentando uma eficiência acima de 95% durante o processo, gerando um efluente com concentração de fenol na faixa de 0,02 a 0,2 mg/L, sendo que o efluente na entrada do processo apresentava uma concentração de fenol entre 5 e 10 mg/L. Os valores obtidos foram

inferiores ao valor máximo permitido para o descarte de efluentes, que é de 0,5 mg/L, segundo a resolução CONAMA n° 357 (INEA, 2005).

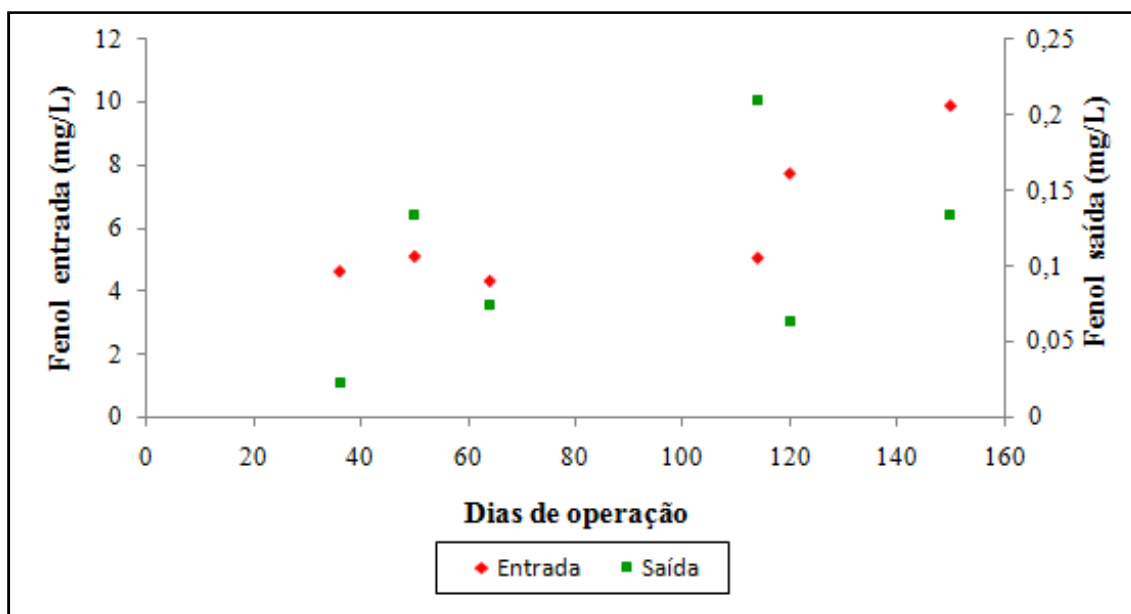


Figura 5.8 Concentração de fenóis totais na entrada e saída do reator MBBR.

HOSSEINI e BORGHEI (2005) investigaram o comportamento do MBBR quando submetidos a diferentes cargas de fenol, substância tóxica, e verificaram que o fenol pode causar inibição da atividade microbiana num sistema MBBR quando sua concentração é maior que 220 mg/L. O efeito inibitório não foi observado no estudo em questão, uma vez que, a concentração de fenol encontrada foi muito inferior ao valor indicado pelos autores para causar esse efeito inibitório.

#### 5.2.4. Monitoramento da Temperatura e pH

A temperatura e o pH foram monitorados regularmente e em função das baixas variações observadas pode-se assegurar que não influenciaram na eficiência do processo.

A temperatura média ao longo dos dias de operação, tanto para o efluente de entrada quanto de saída do reator, foi de  $26,7 \pm 1,5$  °C. Essa temperatura é favorável



para o crescimento de microrganismos uma vez que, a temperatura ótima para esse propósito encontra-se na faixa de 15 a 39 °C, segundo JOU e HUANG (2003).

O perfil de pH na entrada e saída do efluente encontra-se na Figura 5.9. Nota-se que os valores de pH para entrada e saída do reator permaneceram, em sua grande maioria, na faixa de 6,5 a 8,5

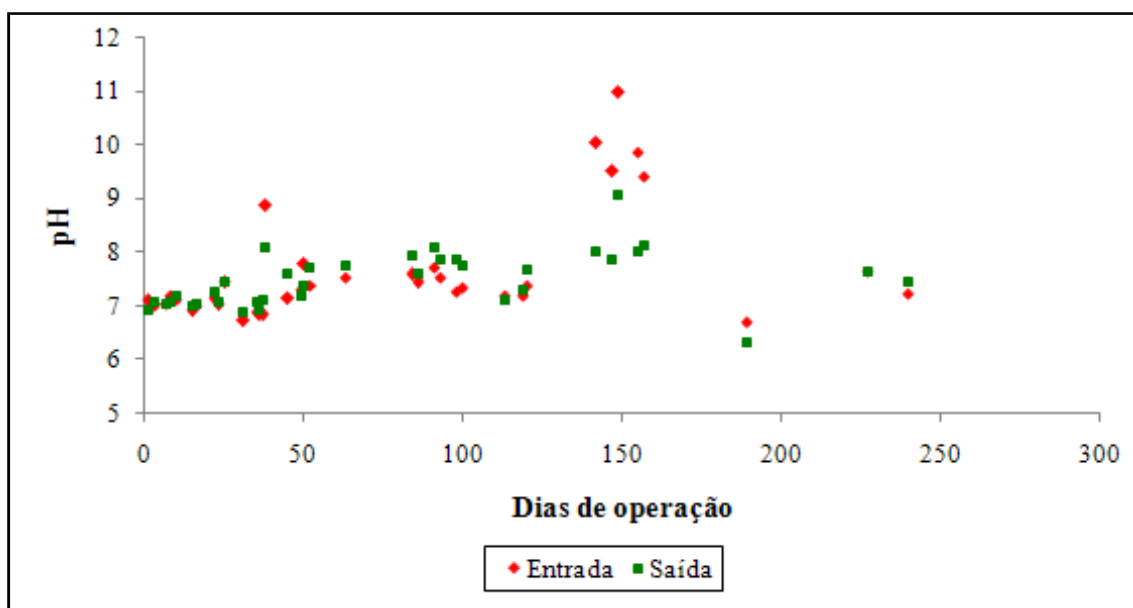


Figura 5.9 Variação de pH na entrada e saída do reator.

#### 5.2.5. Monitoramento da Condutividade Elétrica

Quando o objetivo final de um tratamento é o reuso de água na indústria, a condutividade torna-se um parâmetro de suma importância, principalmente para reuso em caldeiras, onde a condutividade deve ser muito baixa. Esse indicador não determina quais íons estão presentes na amostra, mas pode ser usado para estimar a concentração de sais na solução.

A condutividade do efluente variou entre 800 e 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , conforme a Figura 5.10. Esse valor foi semelhante para o efluente de entrada e saída do reator, como já era esperado, visto que o tratamento biológico não remove os sais, que são os responsáveis pela condutividade do efluente.

Para o reuso desse efluente a diminuição de condutividade a partir de remoção de sais se torna indispensável e, por isso, etapas mais apuradas foram realizadas.

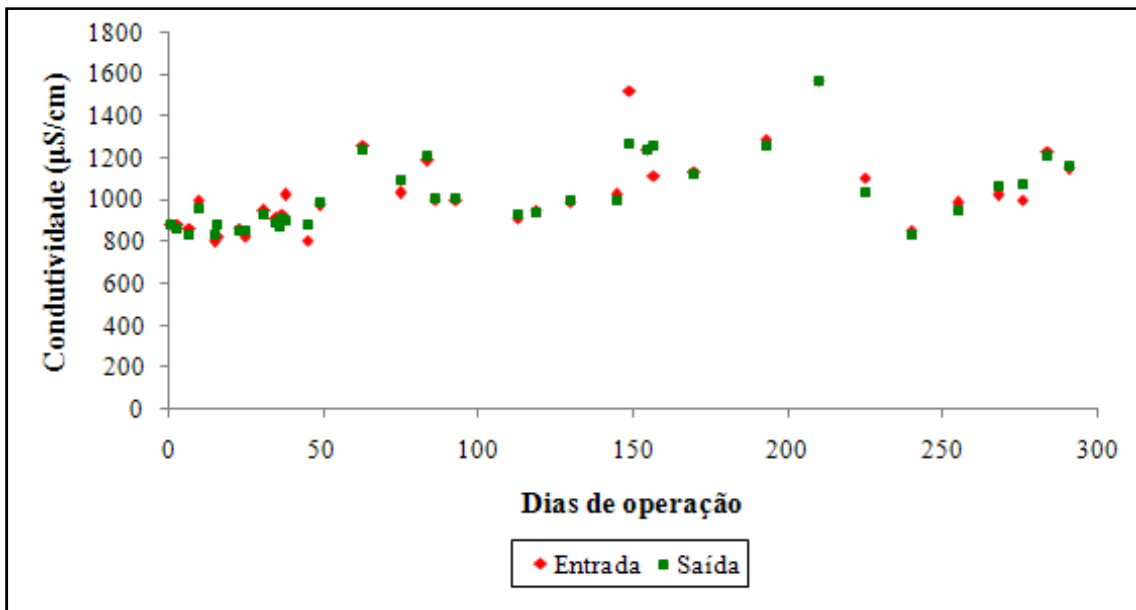


Figura 5.10 Perfil de condutividade para entrada e saída do reator.

### 5.2.6. Teor de Sólidos Suspensos Totais e Voláteis

A Figura 5.11 e Figura 5.12 apresentam o perfil de concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) dos efluentes na entrada e saída do reator, respectivamente.

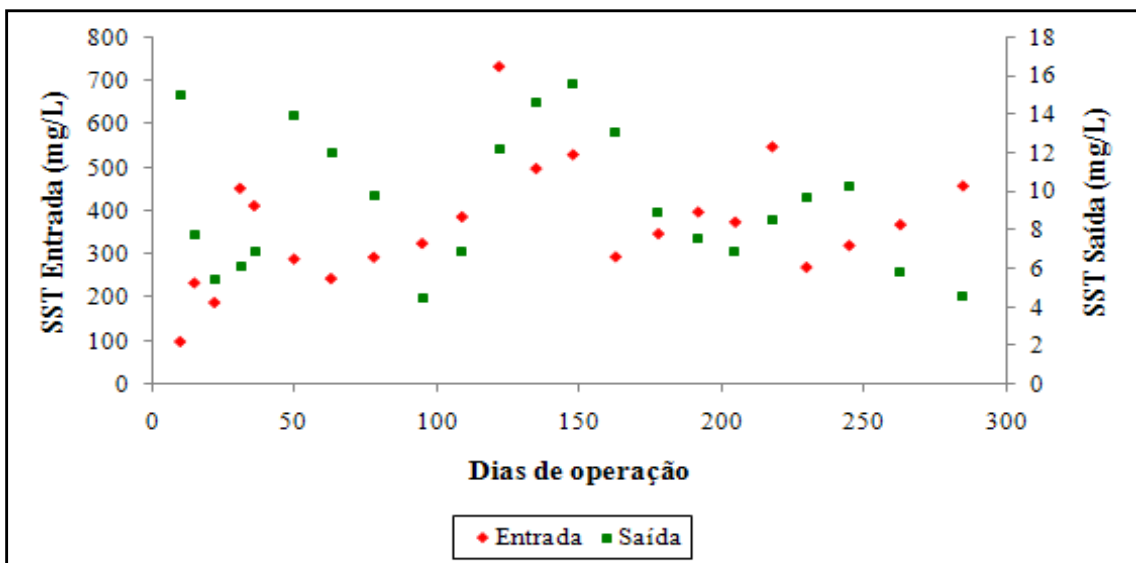


Figura 5.11 Concentração de sólidos suspensos totais nos efluentes na entrada e saída do reator MBBR.

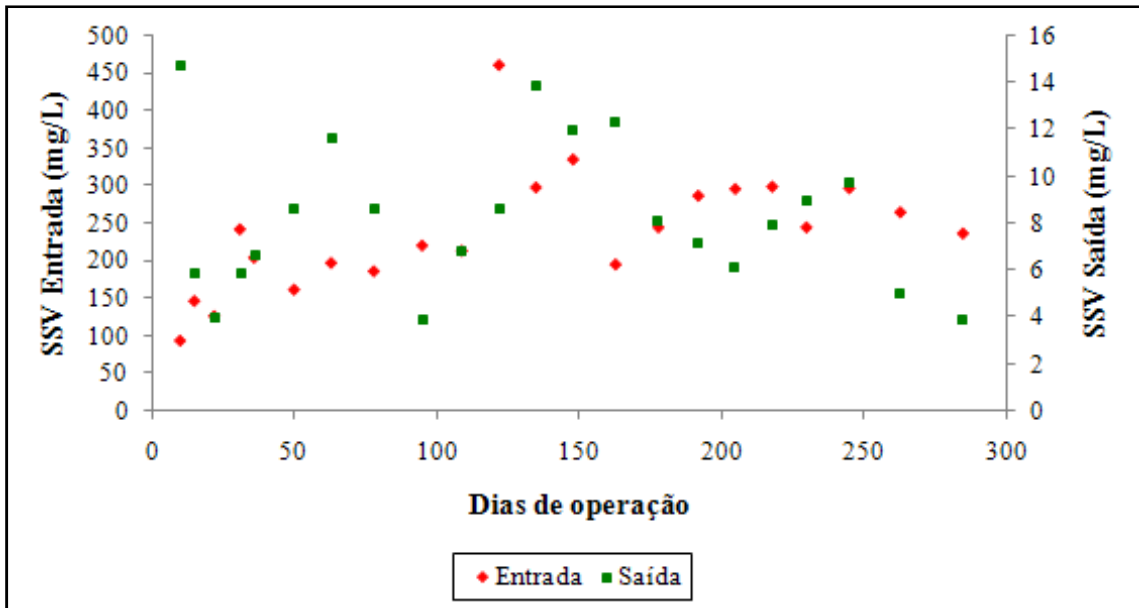


Figura 5.12 Concentração de sólidos suspensos voláteis nos efluentes na entrada e saída do reator MBBR.

Observa-se que o efluente na entrada do reator apresenta uma grande variação tanto nos valores de SST quanto de SSV, decorrente das características do efluente.

Pode-se verificar, ainda, que a concentração de SST e SSV na saída do reator apresentou um valor baixo, na faixa de 4 a 14 para ambos os parâmetros, o que indica um pequeno desprendimento da biomassa. Embora a concentração de DQO no efluente de alimentação do reator tenha apresentado uma grande variação (200 – 5500 mg/L), esta não resultou em uma maior produção de sólidos, com se observa no processo de lodo ativado. Esses resultados são muito importantes, pois mostram a robustez do processo e apontam para a qualidade constante do efluente tratado.

A menor geração de biomassa pelo MBBR o torna atrativo, uma vez que, conforme EGEMEN *et al.*(2001), a manipulação, o tratamento e a disposição final do lodo em excesso, numa planta típica de tratamento de esgoto, são os maiores problemas, correspondendo a 60% dos custos operacionais da planta.

### 5.2.7. Caracterização do Biofilme por Microscopia Óptica

Para monitorar a microfauna presente no biofilme realizou-se microscopia óptica, ferramenta que indica a abundância e a variabilidade das espécies microbianas atuantes no processo biológico.

Essa análise foi realizada aleatoriamente e avaliou-se o biofilme aderido aos suportes MBBR, observando as características da biomassa aderida, a variedade de microrganismos.

A Figura 5.13 apresenta as microfotografias obtidas durante o tempo de operação do MBBR. A identificação da comunidade microbiana foi obtida através de comparação com dados da literatura, como apresentados por PATTERSON e HEDLEY (1992), REIS (2007), BASSIN (2008), VENDRAMEL (2009) e SCHNEIDER (2010).

Cabe ressaltar que a identificação correta e precisa das bactérias presentes no biofilme só é possível quando utiliza-se técnicas mais avançadas, como técnicas de biologia molecular, para isolamento e caracterização de microrganismos.

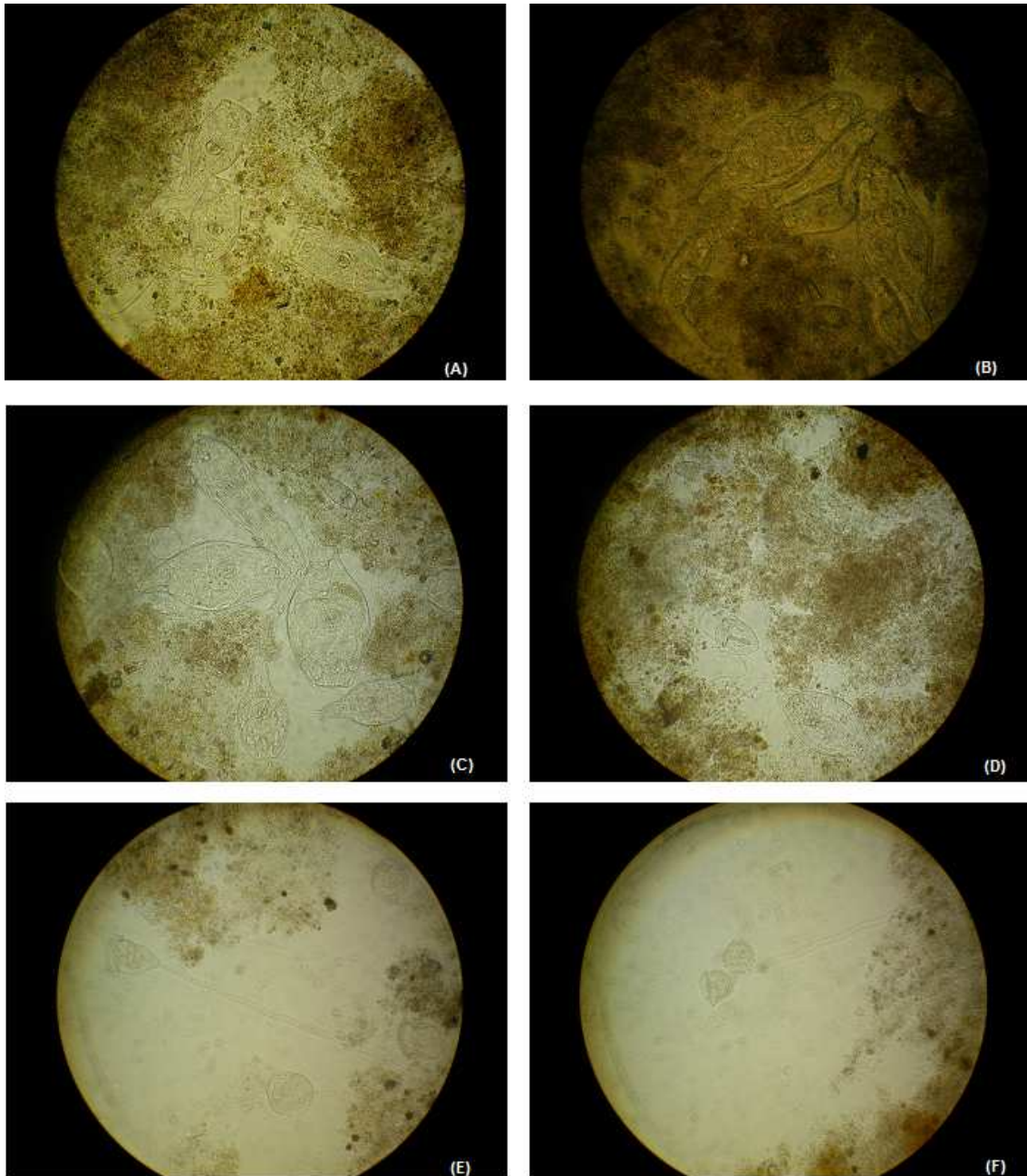


Figura 5.13 Microfotografias da biomassa aderida, aumento de 400X.

A partir das fotomicrografias da Figura 5.13 pode-se verificar a presença de muitos microrganismos no biofilme, entre eles rotíferos da classe *Bdelloida* (A, B e C), provável protozoário ciliado da classe *Astylozoon* (D) e protozoários pedunculados *Vorticella* (E e F).

O reator com biofilme retém microrganismos em seu interior, oferecendo condições de adaptação a microrganismos que apresentam velocidade de crescimento

reduzida, como os rotíferos. Esses microrganismos são eficientes no consumo de bactérias dispersas e pequenas partículas de matéria orgânica e, por esse motivo, a presença de rotíferos no efluente indica um eficiente processo de purificação biológica (METCALF e EDDY, 1991).

A presença de protozoários e metazoários no biofilme foi observada durante todo período de operação do MBBR, entretanto, apenas a presença desses microrganismos não podem indicar a eficácia do processo, há uma necessidade de estudos mais aprofundados para se estabelecer relações entre os tipos e a quantidade de microrganismos e a eficiência do tratamento biológico.

#### 5.2.8. Síntese dos Resultados Obtidos no MBBR

A Tabela 5.2 expõe, concisamente, os resultados obtidos no tratamento biológico utilizando o MBBR, apresentando uma faixa de valores encontrados para cada parâmetro durante todo o tempo de operação. Pode-se observar que, apesar da variabilidade do efluente, a resposta do reator com biofilme foi excelente, gerando um efluente de qualidade constante.

Segundo ØDEGAARD *et al.* (2004), plantas de MBBR apresentam excelente remoção de matéria orgânica, mesmo quando as unidades são operadas com altas cargas orgânicas e efluentes com alta concentração. RUSTEN *et al.* (2006) verificaram que o desempenho de reator com biofilme (MBBR) se mantém estável e seguro mesmo quando submetido a choques de cargas.

Tabela 5.2 Resultado dos parâmetros avaliados no MBBR.

Parâmetros	Entrada MBBR	Saída MBBR
COD (mg/L)	20 - 200	9 - 40
DQO (mg/L)	200 - 5500	20 - 80
DQO filtrada (mg/L)	150 - 4000	15 - 80
Amônia (mg/L)	10 - 30	1 - 5
Fenol (mg/L)	5 - 10	0,02 - 0,2
Condutividade (µS/cm)	800 - 1500	800 - 1500
Temperatura (°C)	23,2 - 31,1	22,5 - 30,8
pH	6,7 - 11	6,3 - 9,1
SST (mg/L)	100 - 730	4,5 - 15
SSV (mg/L)	95 - 460	4 - 15

### 5.3. Filtro Lento de Areia – FLA

O efluente, após tratamento biológico com MBBR seguiu para o filtro lento de areia operado com 2 taxas de filtração: 3 e 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. Apesar das baixas concentrações de contaminantes presentes no efluente de entrada, o filtro apresentou uma remoção significativa destes para as duas taxas avaliadas.

#### 5.3.1. Amadurecimento dos Filtros Lentos de Areia

A avaliação do desempenho da filtração lenta só foi iniciada após o tempo de amadurecimento dos filtros. A maturação do filtro foi definida em termos de turbidez, sendo que a qualidade constante do efluente, ou seja, valores de turbidez estáveis, indicava o amadurecimento do filtro. Para o filtro com taxa igual a 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia (FA 1) o tempo de maturação foi de, aproximadamente, 2 dias e para a taxa de 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia (FA 2), o tempo foi de, aproximadamente, 3 dias. A Figura 5.14 apresenta a avaliação do amadurecimento do filtro para ambos os filtros.

Diversos autores, dentre eles HUISMAN (1982), BELLAMY *et al.* (1985a) e SÁNCHEZ *et al.* (1999a), afirmam que a colonização do leito de areia, em filtros lentos, é função de vários fatores conjugados, como a concentração de nutrientes, matéria orgânica e bactérias presentes no efluente, temperatura, condições operacionais, entre outras.

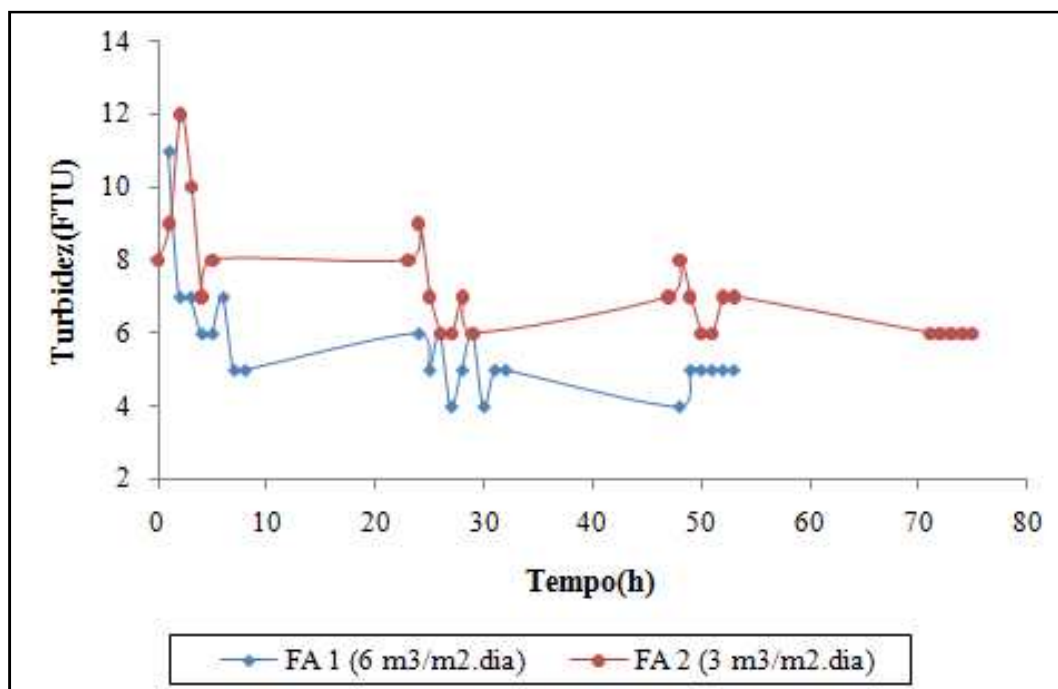


Figura 5.14 Amadurecimento dos filtros lentos de areia.

O menor tempo para o amadurecimento do filtro com maior taxa não indica uma maior eficiência no tratamento do efluente. Segundo BRITO *et al.* (2005), a maturidade biológica do meio filtrante, entendida como o equilíbrio da comunidade microbiana que se forma na superfície da areia, é menos favorecida pela taxa de filtração mais alta.

BRITO *et al.* (2005) avaliaram o amadurecimento de filtros lentos de areia para 2 taxas de filtração, 3 e 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e verificaram que a menor taxa de filtração determina que as velocidades de escoamento no interior do meio filtrante sejam menores, facilitando os mecanismos de transporte e a formação de biofilme, que se desenvolve sob condições hidráulicas mais favoráveis. Já o amadurecimento do filtro para a taxa de 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia não é ideal, sendo que o controle dos microrganismos aderidos ao biofilme não é totalmente satisfatória. A taxa mais alta determina uma distribuição menos uniforme de microrganismos no interior do filtro de areia.



A diferença da comunidade microbiana presente nos dois filtros pode ser observada quando se avalia as eficiências de remoção de alguns parâmetros, como matéria orgânica, nitrogênio amoniacal dentre outros. A seguir são apresentados alguns parâmetros de avaliação dos filtros, onde pôde-se perceber que o filtro, operado com taxa mais baixa ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ), apresentou um equilíbrio maior na comunidade microbiana e, conseqüentemente, maior eficiência na remoção dos parâmetros avaliados.

### 5.3.2. Remoção de Matéria Orgânica

A maior parte da matéria orgânica presente no efluente foi removida no MBBR, entretanto, o filtro de areia ainda removeu parte da DQO. O FA 1 operou com uma concentração de DQO de entrada  $45 \pm 9 \text{ mg/L}$  e o FA 2, DQO de  $60 \pm 3 \text{ mg/L}$  e, apesar dessa diferença, a DQO de saída foi a mesma para as 2 taxas,  $35 \pm 5 \text{ mg/L}$ , após a estabilização da comunidade microbiana, apresentando uma eficiência de remoção entre 15 e 40% . A Figura 5.15 apresenta o perfil de concentração de DQO para as duas taxas de filtração, enquanto a eficiência de remoção de matéria orgânica é apresentada na Figura 5.16.

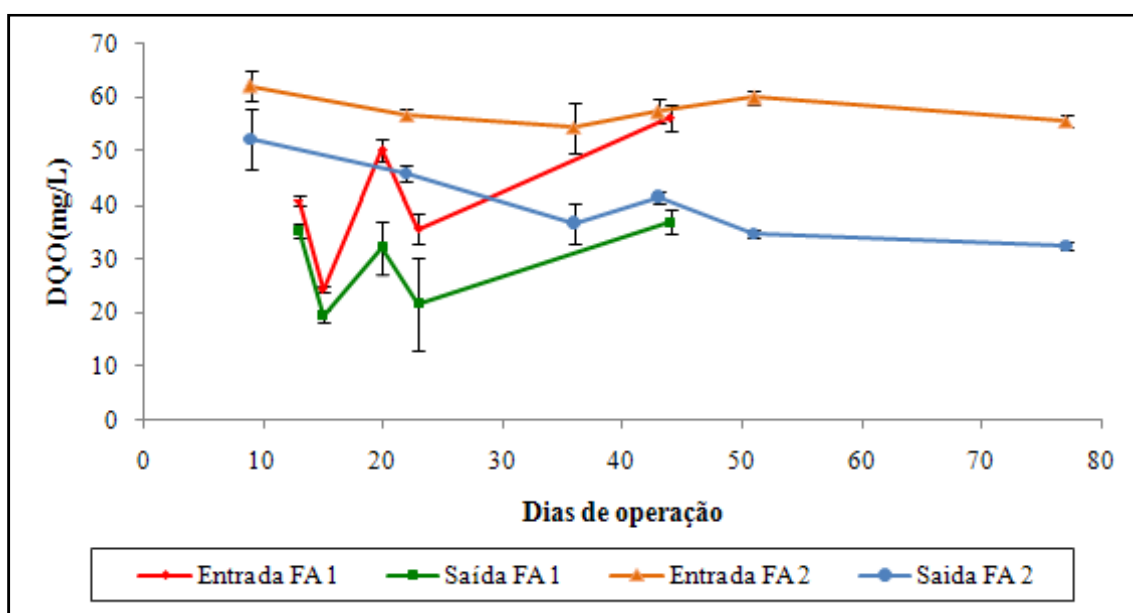


Figura 5.15 Concentração de DQO na entrada e saída dos filtros lentos de areia.

ZHENG et al. (2009) trabalharam com filtros lentos de areia com taxa de filtração de 6 e 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e verificaram que a eficiência de remoção de DQO era constante entre as taxas de filtração avaliadas. NAKHLA e FAROOQ (2003) obtiveram uma remoção de DQO de 30 a 40% quando trabalharam com efluente secundário e taxa de filtração entre 3,6 e 9,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. Estes autores afirmam que a baixa eficiência de remoção se deve ao fato de que a matéria orgânica não degradada pelo tratamento biológico, é lentamente ou não biodegradável.

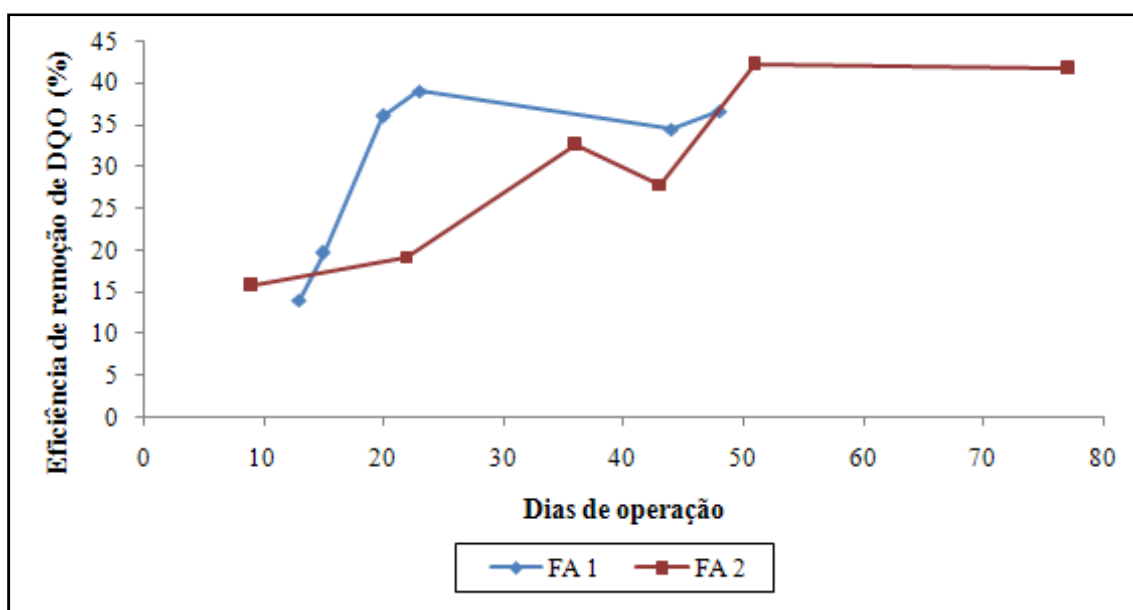


Figura 5.16 Eficiência de remoção de DQO pelos filtros lentos de areia.

Realizou-se também análise da concentração de carbono orgânico total (COT), que também é um indicativo da matéria orgânica presente no efluente, sendo que para o efluente de entrada realizou-se análise de COD e para a saída, COT. Observa-se, pela Figura 5.17, que a concentração de entrada de COD no FA 2 é maior que no FA 1, entretanto, a concentração de carbono orgânico total (COT) na saída do efluente foi semelhante para os dois filtros, assim como na DQO. O FA 1 apresentou COD de entrada médio de  $14 \pm 2$  mg/L e o FA 2,  $18 \pm 2$  mg/L, enquanto o efluente de saída, para ambos os filtros, apresentou uma concentração média de COT de  $11 \pm 2$  mg/L.

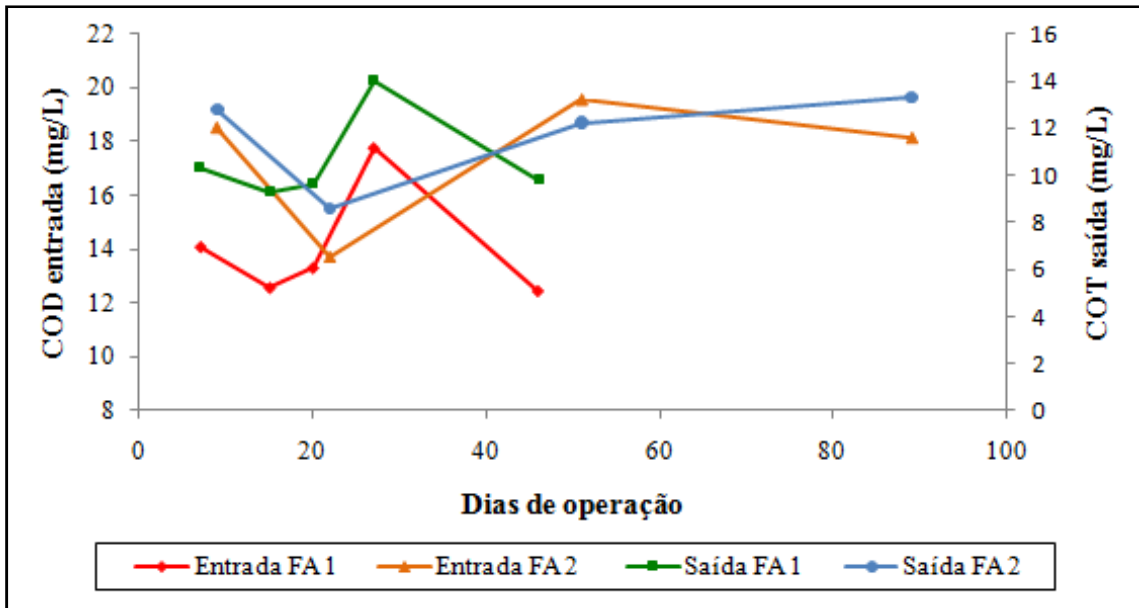


Figura 5.17 Concentração de carbono orgânico na entrada e saída dos filtros lentos de areia.

Em termos de eficiência de remoção de carbônico orgânico, o filtro operado com taxa mais baixa se mostrou mais eficaz, apresentando uma remoção acima de 28% durante todo o processo, frente à remoção do filtro operado com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , que apresentou uma remoção abaixo de 27% durante o processo. As eficiências de remoção para os dois filtros estão representadas na Figura 5.18.

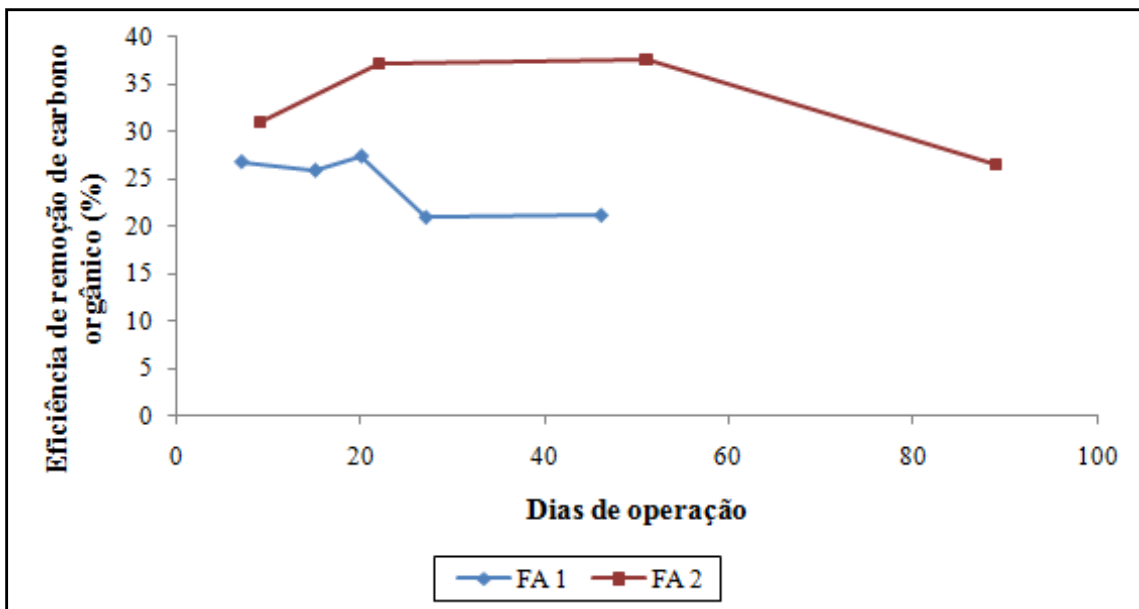


Figura 5.18 Eficiência de remoção de carbono orgânico pelos filtros lentos de areia.

BRITO-PELEGRINI *et al.* (2007) avaliaram a remoção de carbono orgânico total por filtro lento de areia, operado com taxa de filtração de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , precedido por um pré-filtro, e observaram reduções de matéria orgânica da ordem de 39,7%.

### 5.3.3. Remoção de Nitrogênio Amoniacal

Em termos de remoção de nitrogênio amoniacal, o filtro, quando operado com taxa de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , apresentou maior desempenho, atingindo uma eficiência de remoção de 60% frente a 30% obtida na maior taxa ( $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ), conforme a Figura 5.20. O efluente do FA 1 apresentava uma concentração de amônia na entrada de  $1,3 \pm 0,2 \text{ mg/L}$  e o FA 2,  $2 \pm 0,7$ . Assim como na DQO, a concentração de nitrogênio amoniacal na saída do filtro foi semelhante nas 2 taxas e igual a  $0,7 \pm 0,2 \text{ mg/L}$ . A Figura 5.19 apresenta concentração de amônia na entrada e saída dos dois filtros.

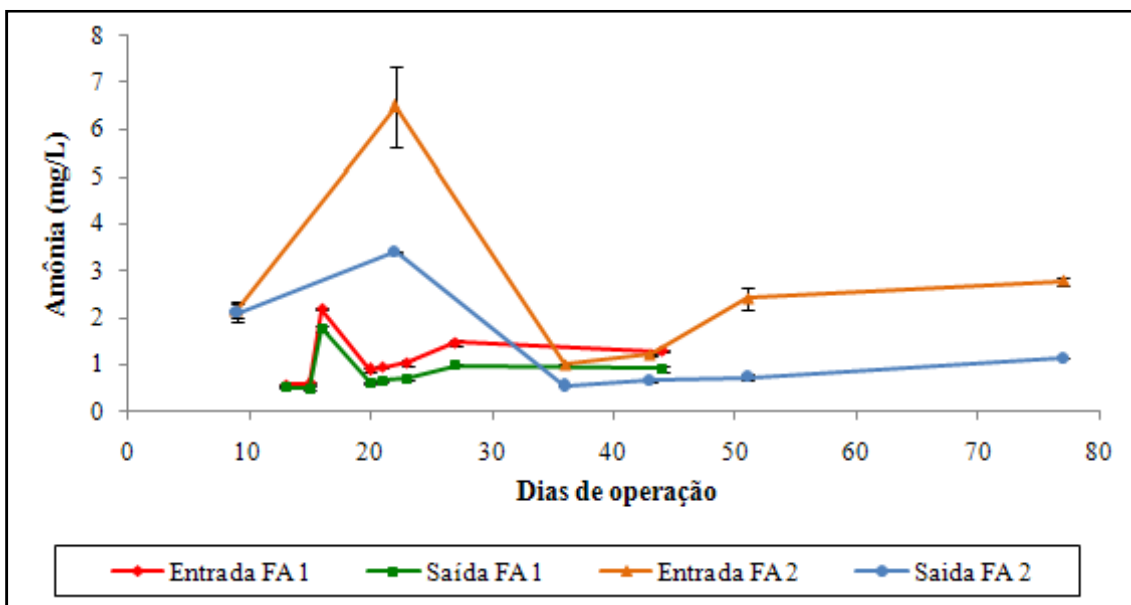


Figura 5.19 Concentração de amônia na entrada e saída dos filtros lentos de areia.

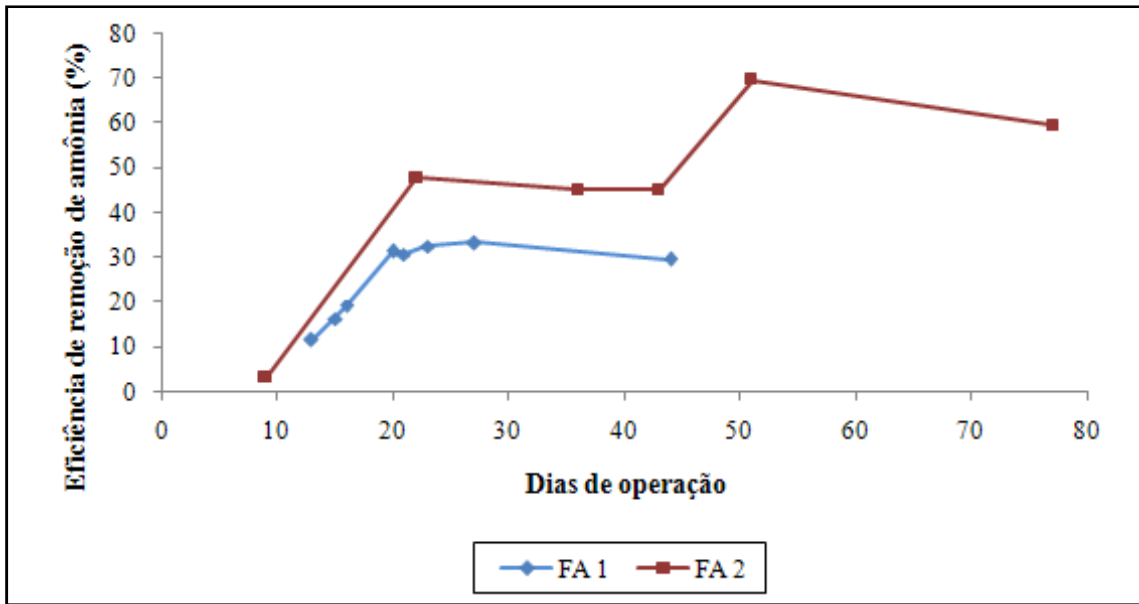


Figura 5.20 Eficiência de remoção de amônia pelos filtros lentos de areia.

Os resultados obtidos nesse trabalho se assemelham aos obtidos por NAKHLA e FAROOQ (2003), que obtiveram eficiência de remoção de amônia de 60 a 69% quando trabalharam com taxa de filtração de  $4,5 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , ratificando os resultados obtidos. Além disso, verificaram que a filtração lenta em areia pode ser utilizada para remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes com baixa concentração deste ( $5\text{mg/l}$ ).

BRITO-PELEGRINI *et al.* (2007) também avaliaram a remoção de compostos nitrogenados em filtros lentos de areia (taxa igual a  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ) e obtiveram uma remoção de 12% desse parâmetro. Essa baixa remoção se deve ao fato de que o efluente analisado consistia de percolado de aterro, efluente que possui toxicidade, o que pode ter diminuído ou impedido a ação das bactérias nitrificantes. Apesar da baixa remoção de nitrogênio, os autores verificaram que a filtração lenta tem potencial para degradar essa classe de poluentes.

ASLAN e CAKICI (2007) concluíram, com base nos seus resultados experimentais, que a filtração lenta pode ser usada efetivamente para remoção de compostos nitrogenados. Verificaram ainda que a maior parte da remoção se dá na camada superior do filtro lento de areia e que houve uma queda na remoção de nitrogênio quando aumentou-se a taxa de filtração.

#### 5.3.4. Remoção de Microrganismos

A intenção principal do uso de filtro lento de areia nesse conjunto de processos para tratamento de efluente era a remoção de sólidos, que podem conter microrganismos, provenientes do tratamento biológico, pré-tratando o efluente para o sistema de osmose inversa. A avaliação da eficiência de remoção de microrganismos pelo filtro lento de areia foi feita através da contagem de microrganismos por plaqueamento para ambas as taxas. A Tabela 5.3 elucida a variação de microrganismos, expressa em unidade formadora de colônia, na entrada e saída do filtro lento. Assim como na remoção de amônia e COD, a performance do filtro foi maior quando operado com menor taxa ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ), apresentando eficiência na faixa de 75 a 90%, enquanto na maior taxa ( $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ) a remoção foi entre 40 e 60%.

Tabela 5.3 Variação da concentração de microrganismos, em termos de unidades formadoras de colônia, na entrada e saída dos filtros.

Ponto de amostragem	Variação de microrganismo (ufc)	
	FA 1	FA 2
Entrada	14 a $78 \cdot 10^4$	53 a $79 \cdot 10^4$
Saída	6 a $46 \cdot 10^4$	5 a $14 \cdot 10^4$

Cabe ressaltar que, na técnica de crescimento de microrganismos em placas, ocorre apenas o crescimento daqueles que são cultiváveis nas condições específicas utilizadas (meio de cultivo, temperatura e tempo de incubação). Quando se utiliza essa técnica, não se pode afirmar quais microrganismos estão presentes no efluente, somente pode-se garantir que eles estão presentes.

Na Figura 5.21 estão apresentadas algumas fotos obtidas no cultivo em placas do efluente de entrada e saída do filtro lento de areia operado com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ . Como pode-se observar nas fotos, há uma presença maior de microrganismos no efluente de entrada do filtro quando comparado com o efluente de saída, comprovando a eficiência de remoção de microrganismos pelo filtro lento de areia.

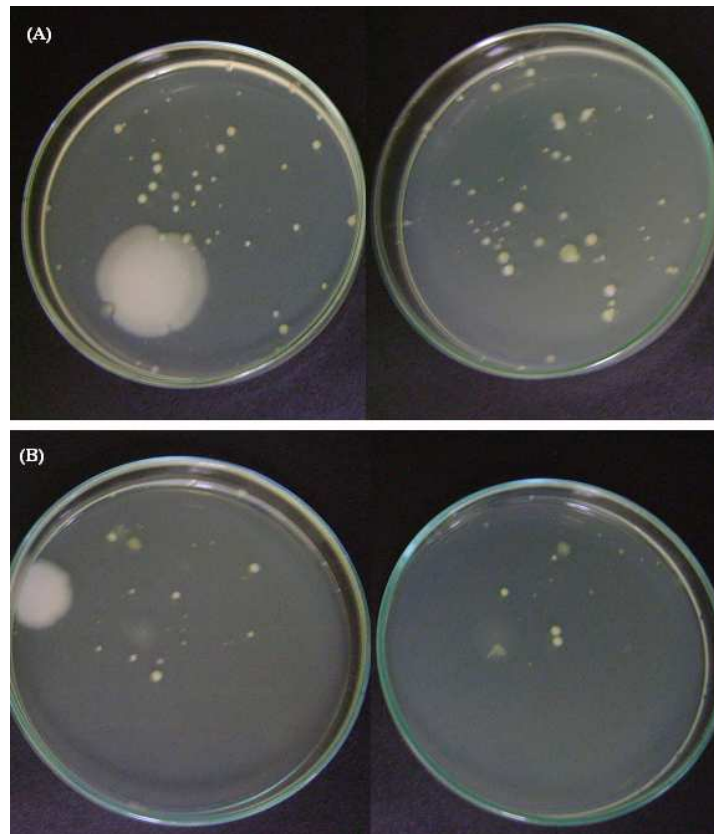


Figura 5.21 Fotos do plaqueamento para o efluente de entrada (A) e saída (B) do filtro lento de areia, para a taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ .

BELLAMY *et al.*,(1985), DI BERNARDO (1993) e MURTHA e HELLER (2003) afirmam que tanto taxas mais baixas quanto maior maturidade do leito filtrante são fatores determinantes da maior eficiência microbiológica do filtro lento de areia, corroborando os resultados obtidos nesse estudo, onde a menor taxa de filtração gerou efluente com menor concentração de microrganismos.

Segundo estudos de SÁ (2006), após a etapa de amadurecimento, os filtros lentos apresentaram elevada eficiência de remoção de bactérias do grupo coliformes, observando que por vários dias a remoção foi de 100%, indicando sua grande capacidade de remover microrganismos.

MURTHA e HELLER (2003) também verificaram um adequado desempenho da filtração lenta na remoção de bactérias, apresentando um excelente índice de remoção do grupo *Escherichia coli*, sendo frequente a sua completa remoção. BRITO *et al.* (2005) observaram que, para taxa de filtração mais baixa ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ), o filtro lento de areia conseguiu gerar um efluente com concentrações não detectáveis de coliformes

totais e *Escherichia coli*. Além disso, esses autores verificaram uma retenção de esporos de bactérias aeróbias no interior do leito.

### 5.3.5. Monitoramento da Temperatura e pH

A temperatura é um parâmetro de extrema importância quando se estuda a taxa de crescimento e atividade biológica, devido ao fato das principais bactérias decompositoras terem uma faixa ótima de temperatura entre 20 e 50 °C (VON SPERLING, 1996).

Esse parâmetro se manteve constante nos dias de operação para cada filtro lento. Durante a operação do FA 1 a temperatura foi de  $26 \pm 1$  °C, enquanto na operação do FA 2 a temperatura foi de  $23 \pm 0,5$  °C.

Em relação ao pH, os valores, no efluente em estudo, variaram entre 6 e 8 para ambos os filtros, sendo que não houve diferenças significativas entre a entrada e saída dos filtros lentos. A Figura 5.22 apresenta o perfil do pH para a entrada e saída dos dois filtros de areia. O pH manteve-se em faixa próxima da neutralidade, permitindo um bom equilíbrio do ecossistema em cada filtro lento.

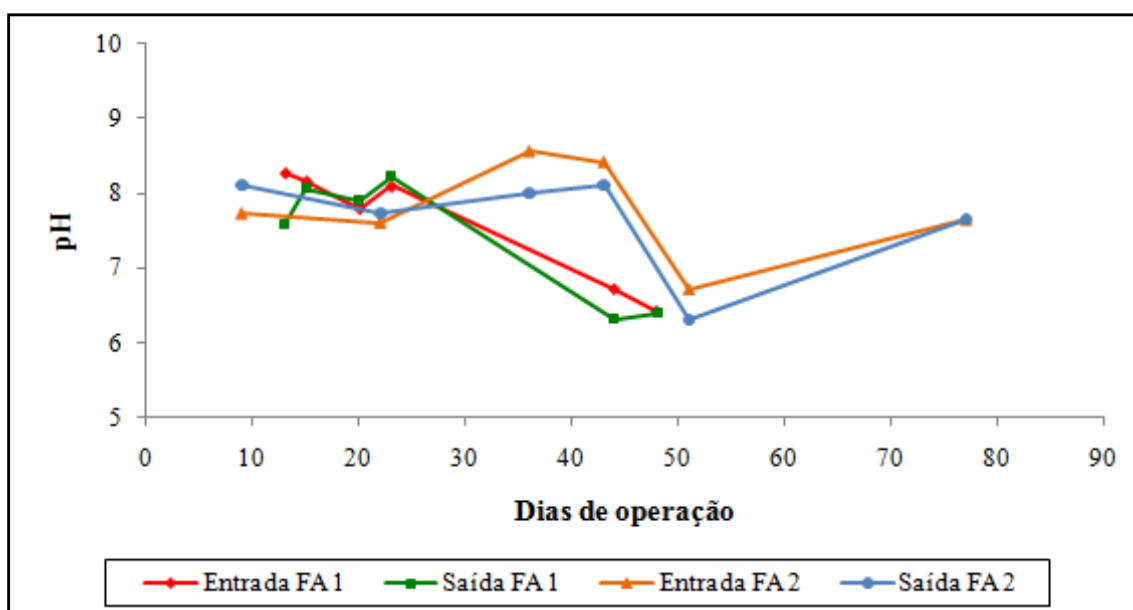


Figura 5.22 Variação de pH na entrada e saída dos filtros lentos de areia.



### 5.3.6. Monitoramento da Turbidez

A turbidez é um parâmetro comumente usado na verificação da eficiência da filtração lenta e fornece, juntamente com as análises bacteriológicas, informações sobre o grau de maturidade do filtro. BELLAMY *et al.* (1985) relataram um sensível decaimento dos valores de turbidez da água filtrada à medida que se processa o amadurecimento do filtro lento de areia.

A remoção de turbidez ocorre, predominantemente, nos 10 centímetros iniciais do meio filtrante, onde se concentram os mecanismos de retenção de sólidos.

Os dois filtros lentos em estudo apresentaram comportamentos semelhantes em relação à remoção de turbidez. Após o amadurecimento dos filtros os valores médios de turbidez no efluente de saída se encontrava na faixa de 4 e 5 FTU para ambos os filtros, enquanto a entrada variava entre 11 e 14 FTU. Apesar de algumas elevações na turbidez afluente durante a filtração, variações na qualidade do efluente não foram observadas, sugerindo uma expressiva capacidade do filtro em suportar valores mais altos de turbidez mantendo a qualidade do efluente. A remoção média de turbidez pelos filtros foi de, aproximadamente, 50 a 60%.

### 5.3.7. Monitoramento da Condutividade Elétrica

A condutividade refere-se à presença de compostos iônicos solúveis. Observou-se que os valores de condutividade apresentaram pequena variação durante o período de avaliação do tratamento. A Figura 5.23 apresenta o perfil de condutividade para os dois filtros lentos de areia em estudo.

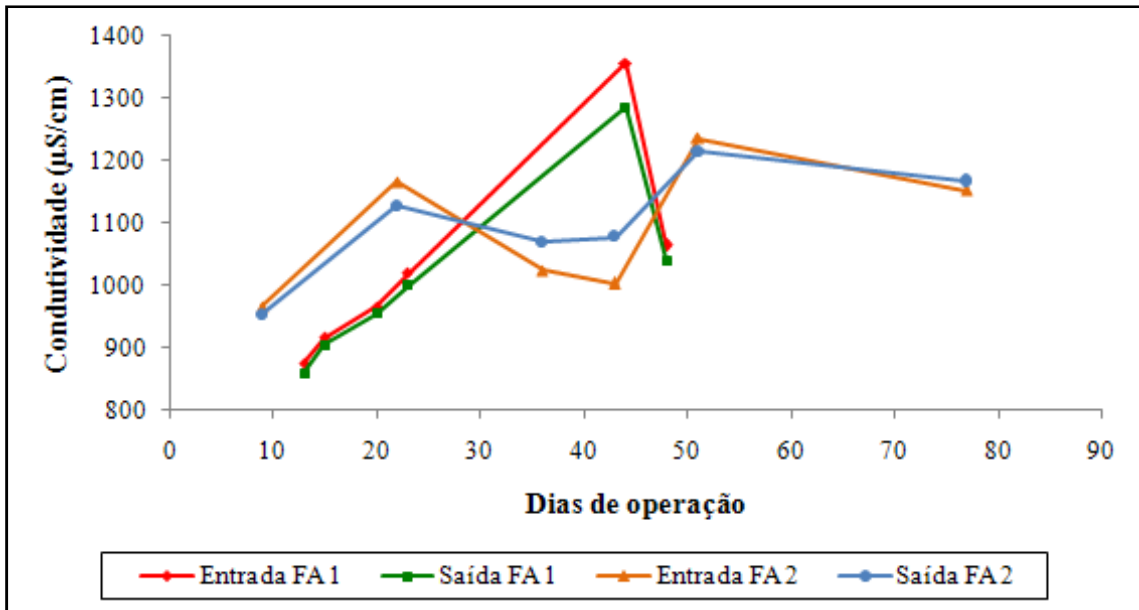


Figura 5.23 Perfil de condutividade para entrada e saída dos filtros lentos de areia.

Como pode se observar, a condutividade se manteve semelhante tanto para a entrada quanto para a saída em cada filtro, como era de se esperar, uma vez que o filtro atua, biologicamente, no tratamento de efluente, não removendo substâncias responsáveis pela condutividade.

### 5.3.8. Monitoramento da Carreira de Filtração

No início da filtração, com taxa constante e nível de água variável no interior do filtro, a altura de líquido sobre o leito é mínima, crescendo, gradualmente, a medida que os poros vão sendo ocupados pela aderência das partículas em suspensão, provocando um aumento da resistência à passagem de líquido. Quando o nível de líquido no filtro atinge a altura máxima, diz-se terminada a carreira de filtração e o filtro necessita de um processo de limpeza.

Quando operou-se o filtro lento com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , a carreira de filtração foi de 63 dias, enquanto o filtro operado com taxa de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  apresentou uma carreira de filtração muito maior comparada ao filtro de maior taxa, atingindo 160 dias sem parada para limpeza. Cabe ressaltar que o funcionamento do FA 2 foi interrompido antes que se atingisse o fim da carreira de filtração devido o fim das atividades experimentais no laboratório.

Segundo SÁNCHEZ *et al.*(1999b), quanto maior o tempo de carreira, maior o equilíbrio alcançado entre as diversas populações que colonizam o filtro. MURTHA e HELLER (2003) afirmam que a maior maturação do leito é proporcionada pela baixa taxa de aplicação e maior duração da carreira, acarretando num maior desempenho do filtro.

Além da maior carreira de filtração, o filtro operado com taxa de 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia apresentou melhor remoção em termos de microrganismos, quando comparado com o filtro de taxa de 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, e por esse motivo o efluente gerado pelo FA 2 foi utilizado para o tratamento no sistema de osmose inversa, apesar da qualidade do efluente, para os outros parâmetros, serem semelhantes.

Corroborando as conclusões, em termos de eficiência de remoção e taxa de filtração aplicada, obtidas no estudo, CONCEIÇÃO (2002), que avaliou a eficiência da filtração lenta na adequação dos parâmetros químicos, físicos e bacteriológicos da água para 2 taxas de filtração, obteve maior eficiência em relação a remoção das impurezas no FLA operado com menor taxa.

#### 5.3.9. Análise Estatística de Dados

Observou-se que as concentrações de DQO e amônia na entrada e saída dos filtros apresentaram valores muito próximos e, por esse motivo, realizou-se uma análise estatística de dados. Utilizou-se o teste T e o teste F a fim de confirmar a diferença nos valores encontrados para entrada e saída do filtro, ratificando as eficiências de remoção obtidas.

As análises dos testes realizados foram feitas considerando um nível de confiança de 95%. Para resultados dos testes abaixo de 0,05, considera-se que a variável apresenta médias diferentes, para o teste T, e erros diferentes, para o teste F. A Tabela 5.4 e Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos na análise estatística.

Tabela 5.4 Análise estatística de dados para o filtro lento de areia 1.

		FA 1					
Parâmetro	Testes	Dias de Operação					
		13	15	20	23	44	48
DQO	Teste T	0,0022	0,0306	0,0065	0,0263	0,0078	0,0308
	Teste F	0,7600	0,5903	0,2923	0,6503	0,9252	0,4427
Amônia	Teste T	0,0223	0,0361	0,0195	0,0018	0,0011	0,0050
	Teste F	0,5437	0,2286	0,1289	0,4823	0,2685	0,1127

Tabela 5.5 Análise estatística de dados para o filtro lento de areia 2.

		FA 2					
Parâmetro	Testes	Dias de Operação					
		9	22	36	43	51	77
DQO	Teste T	0,0149	0,0004	0,0306	0,0008	0,0033	0,0204
	Teste F	0,5588	0,5903	0,5892	0,4336	0,1209	0,8457
Amônia	Teste T	0,0352	0,0118	0,0002	0,0001	0,0020	0,0004
	Teste F	0,8191	0,3763	0,3413	0,6000	0,0942	0,1158

Ao analisar o resultado dos testes para os parâmetros DQO e amônia para os dois filtros, para cada dia de operação, observou-se que estes apresentaram médias diferentes, uma vez que o teste T apresentou valores abaixo do nível de confiança. Já as variâncias foram consideradas as mesmas para cada dia, devido o fato do teste F não apresentar variações significantes, satisfazendo o nível de confiança.

Com a análise estatística pôde-se comprovar que os filtros foram eficientes na remoção de DQO e amônia, uma vez que os valores se diferiam na entrada e saída do FLA.

### 5.3.10. Síntese dos Resultados Obtidos no FLA

Os resultados obtidos em cada filtro lento de areia estão expostos na Tabela 5.6. A fim de verificar a possibilidade de reuso a partir do FLA, comparou-se os valores obtidos nesse tratamento com o padrão exigido para torres de resfriamento e caldeiras, que se encontra na Tabela 5.7.

Tabela 5.6 Resultado dos parâmetros avaliados nos filtros lentos de areia.

Parâmetros	FA 1		FA 2	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
DQO (mg/L)	45 ± 9	35 ± 5	60 ± 3	35 ± 5
COD (mg/L)	14 ± 2	-	18 ± 2	-
COT (mg/L)	-	11 ± 2	-	11 ± 2
Amônia (mg/L)	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,2	2 ± 0,7	0,7 ± 0,2
Microorganismos (ufc)	14 - 78 * 10 <sup>4</sup>	6 - 46 * 10 <sup>4</sup>	53 - 79 * 10 <sup>4</sup>	5 - 14 * 10 <sup>4</sup>
Temperatura (°C)	26 ± 1	26 ± 1	23 ± 0,5	23 ± 0,5
pH	6 - 8	6 - 8	6 - 8	6 - 8
Turbidez (FTU)	11 - 14	4 - 5	11 - 14	4 - 5
Condutividade (µS/cm)	870 - 1300	860 - 1200	960 - 1200	950 - 1200

Tabela 5.7 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING &amp; PAWLOWSKY, 2007; \* KURITA). Destaque para os parâmetros enquadrados pelo tratamento com FLA.

Parâmetros	Torre de Resfriamento	Caldeira Baixa Pressão (<10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (>50 bar)
Condutividade (µS/cm)	12.000 *	4.000*	600-1.000*	60 *
Turbidez (NTU)	50	x	x	x
pH	6,9-9,0	7,0-10	8,2-10	8,2-9,0
Sólidos Dissolvidos	500	700	500	200
Dureza	650	350	1	0,07
SST	100	10	5	0,5
Alcalinidade	350	350	100	40
DQO	75	5	5	1
DBO	25	x	x	x
Amônia	20 *	1*	1*	1*
Fosfato	4	x	x	x
Silica	50	30	10	0,7
Ferro Total	0,5	<0,1	<0,025	<0,02

Como pode-se observar, a partir da Tabela 5.6 e da Tabela 5.7, o efluente após a filtração lenta em areia apresentava características adequadas para o reuso em torres de resfriamento, não necessitando, então, de tratamentos mais apurados para reuso nesse segmento. Entretanto, para reuso em caldeiras, alguns parâmetros ainda devem ser modificados a fim de se enquadrarem nos padrões exigidos.

O efluente obtido após o tratamento pelos filtros lentos apresentava características semelhantes, contudo, utilizou-se o efluente do FA 2 para o tratamento no sistema de osmose inversa, por apresentar menor quantidade de microrganismos.

## 5.4. Osmose Inversa – OI

Para o reuso em caldeiras foi necessário a utilização de um sistema de osmose para a remoção de sais, diminuindo a condutividade do mesmo, e da concentração de matéria orgânica a fim de enquadrar o efluente à qualidade de água exigida em caldeiras.

### 5.4.1. Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

A análise do índice de densidade de sedimentos (SDI) foi realizada com efluente pré e pós filtro lento, com o propósito de verificação do SDI que entraria na membrana e a diferença entre o SDI antes e após o pré tratamento.

O intervalo de tempo utilizado nos testes foi de 15 minutos, ou seja, o SDI em questão é o  $SDI_{15}$ . Para o efluente pós filtração lenta o valor de SDI foi 5, valor que se encontra dentro da faixa aceitável descrita pela literatura, que é de 3 a 5 (AMJAD, 1992). O efluente pré filtro apresentou muitos sólidos suspensos, o que impediu a realização do teste de SDI, uma vez que não foi possível coletar o volume necessário para os cálculos durante a filtração.

A Figura 5.24 ilustra as 2 membranas de  $0,45\ \mu\text{m}$  utilizadas no procedimento de medida do SDI e 1 membrana nova. É possível observar uma diferenciação na coloração das membranas, sendo que a membrana utilizada para o efluente pré filtro se mostrou mais escura, comprovando a presença de muitos sólidos.

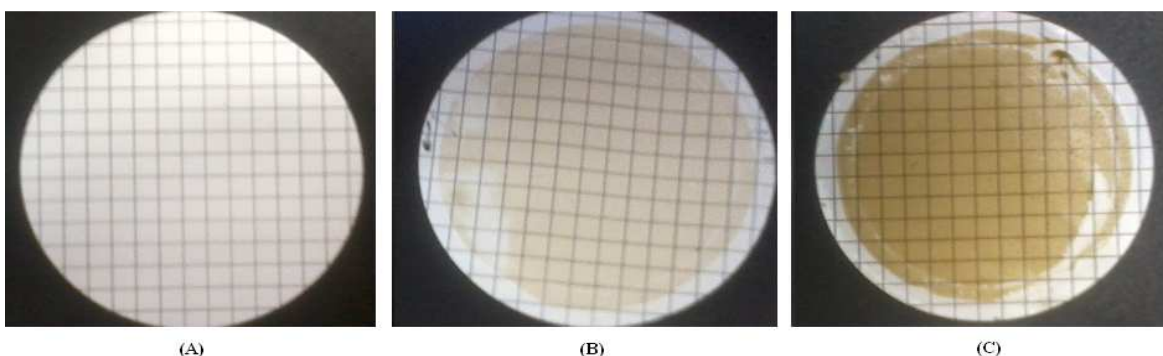


Figura 5.24 Membranas de  $0,45\ \mu\text{m}$  nova (A) e utilizadas no procedimento de SDI com efluente pós filtros (B) e pré filtro(C).

#### 5.4.2. Permeabilidade Hidráulica e Rejeição Salina

Como as características de transporte se modificam quando submetidas à pressão, antes dos testes de permeação, as membranas foram submetidas a uma etapa de compactação com água ultra pura, mantendo a pressão na alimentação em 30 bar, mesma pressão utilizada nos experimentos, até a estabilização do fluxo permeado.

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida através da Lei de Darcy, quando o gradiente de pressão é a força motriz para o transporte, na qual o fluxo de água pura apresenta uma dependência linear com a diferença de pressão através da membrana. A permeabilidade é, então, representada pelo coeficiente angular da reta obtida e é, normalmente, expressa em  $L/h.m^2.bar$ .

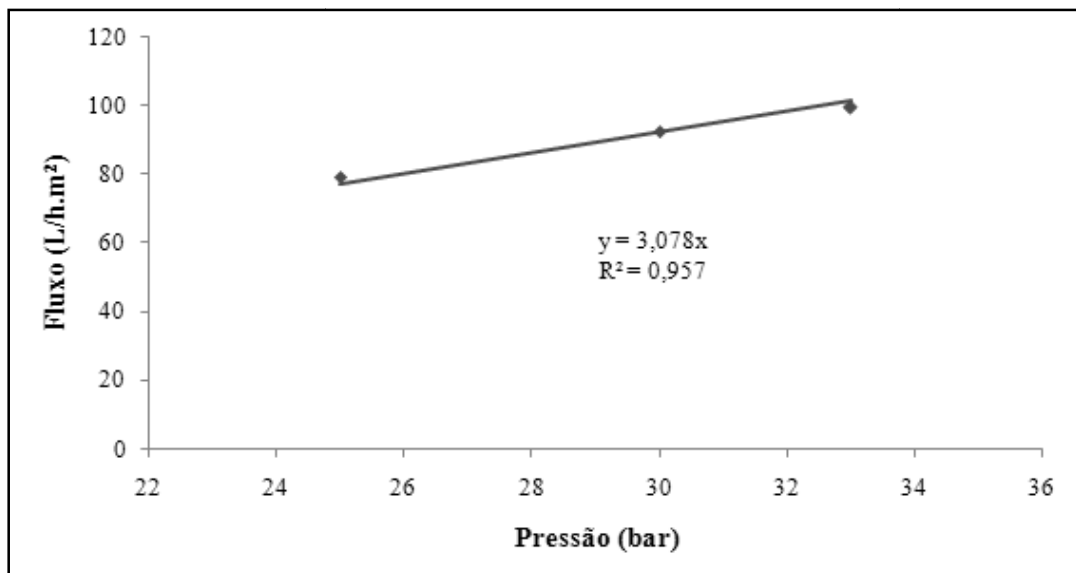


Figura 5.25 Fluxo de água em função da diferença de pressão através da membrana de poliamida.

A permeabilidade hidráulica obtida foi de, aproximadamente,  $3,08 L/h.m^2.bar$ , sendo que a permeabilidade informada pelo fabricante da membrana, Dow Chemical Company, é de  $3,3 L/h.m^2.bar$ , o que mostra que a membrana estava operando em condições favoráveis.

A rejeição salina foi calculada após a etapa de compactação da membrana, utilizando-se 4L de uma solução contendo 2000 mg/L de NaCl. O resultado para rejeição salina encontra-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Rejeição salina após a etapa de compactação.

Pressão (bar)	Rejeição (%)
25	98,43
30	98,46
33	97,62

Após obtidas as propriedades de transporte e rejeição salina para a membrana realizou-se os testes de permeação a fim de se avaliar as características do permeado obtido, a formação de incrustações e a queda de fluxo.

#### 5.4.3. Teste de Permeação

O teste de permeação foi realizado com a finalidade de se obter um permeado com características adequadas ao reuso em caldeiras.

Para esse teste utilizou-se 4 litros de efluente pré tratado pelo filtro lento de areia a uma pressão de 30 bar. Essa pressão foi definida a partir de informações do fabricante do sistema de osmose inversa.

Durante o teste de permeação avaliou-se, além das características do efluente, o grau de recuperação no qual se obteve um efluente apto para reuso. Entretanto, por se utilizar um sistema de osmose inversa de bancada com membrana plana, os resultados referentes às características do efluente são mais importantes que o grau de recuperação.

Após o processo de osmose o efluente apresentou uma DQO de, aproximadamente, 2 mg/L e condutividade de 13,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , com grau de recuperação de 25%, podendo ser reutilizado como água de caldeira, conforme Tabela 5.10. O grau de recuperação obtido no processo parece ser baixo, entretanto, quando se analisa um sistema de bancada esse valor é satisfatório. Em um sistema de osmose inversa industrial, esse grau de recuperação pode ser aumentado fazendo-se uso de mais de um módulo, dispostos em série.

O permeado obtido durante o tratamento apresenta características adequadas para reuso em caldeiras de baixa e média pressão, sendo que a amônia já apresentava valores adequados após passagem pelo filtro lento de areia. Cabe ressaltar, ainda, que o



concentrado gerado nesse processo pode ser descartado em corpos hídricos por se enquadrar nos limites de descartes exigidos pela legislação do Estado do Rio de Janeiro. As características do permeado e concentrado encontra-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Características do permeado e concentrado.

Parâmetros	Permeado	Concentrado
DQO (mg/L)	1,81	55
Condutividade (µS/cm)	13,7	1239

Tabela 5.10 Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007; \* KURITA). Destaque para os parâmetros enquadrados pelo tratamento com OI.

Parâmetros	Torre de Resfriamento	Caldeira Baixa Pressão (<10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (>50 bar)
Condutividade (µS/cm)	12.000 *	4.000*	600-1.000*	60 *
Turbidez (NTU)	50	x	x	x
pH	6,9-9,0	7,0-10	8,2-10	8,2-9,0
Sólidos Dissolvidos	500	700	500	200
Dureza	650	350	1	0,07
SST	100	10	5	0,5
Alcalinidade	350	350	100	40
DQO	75	5	5	1
DBO	25	x	x	x
Amônia	20 *	1*	1*	1*
Fosfato	4	x	x	x
Silica	50	30	10	0,7
Ferro Total	0,5	<0,1	<0,025	<0,02

Durante os experimentos avaliou-se, também, a queda do fluxo de permeado, que pode ser proveniente de incrustações ou bioincrustações. A Figura 5.26 apresenta o gráfico do fluxo em função do tempo no qual é observada a queda do mesmo, que corresponde a 11% do fluxo inicial.

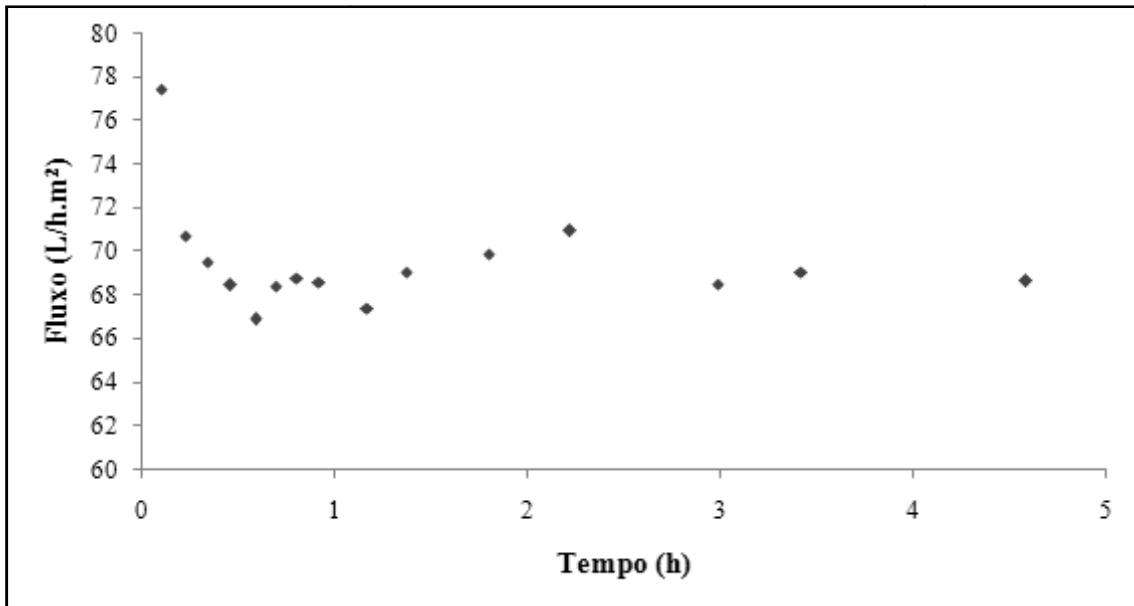


Figura 5.26 Fluxo permeado em função do tempo.

#### 5.4.4. Teste de Permeação de Longa Duração

Apurado que o efluente se mostrava apto para reuso em caldeira após o processo com membrana (OI), avaliou-se a eficiência do filtro de areia como pré-tratamento do sistema de osmose inversa. Efetuou-se um teste de longa duração (150 horas) utilizando efluente tratado pelo FLA na condição ótima ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ) e efluente tratado apenas pelo MBBR, no qual foi avaliada a queda do fluxo e a possível formação de bioincrustações.

A Figura 5.27 apresenta o resultado da avaliação do fluxo para os dois efluentes. Como pode-se observar, a queda do fluxo foi mais pronunciada quando utilizou-se efluente sem pré-tratamento, o que mostra que o filtro de areia diminuiu a quantidade de partículas responsáveis por incrustação, que é o principal motivo da redução do fluxo.

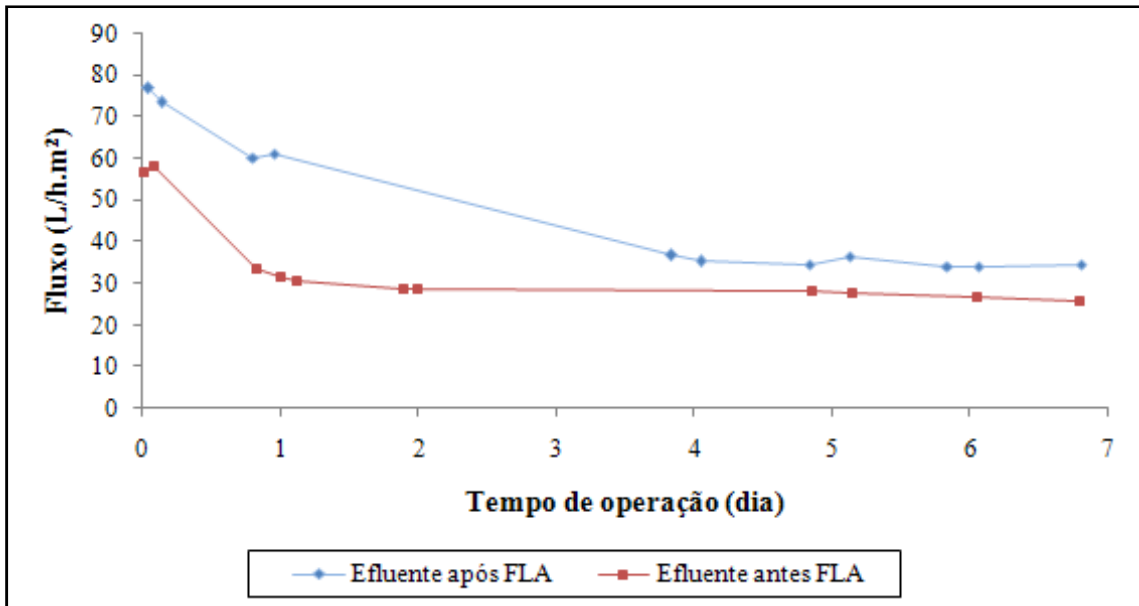


Figura 5.27 Análise da queda do fluxo na membrana para o efluente antes e após o FLA.

A Figura 5.28 mostra a comparação entre as membranas após o processo de longa duração (150 horas) e uma membrana nova. Pode-se observar que na membrana em que permeou-se o efluente sem pré-tratamento houve um acúmulo maior de partículas em sua superfície.

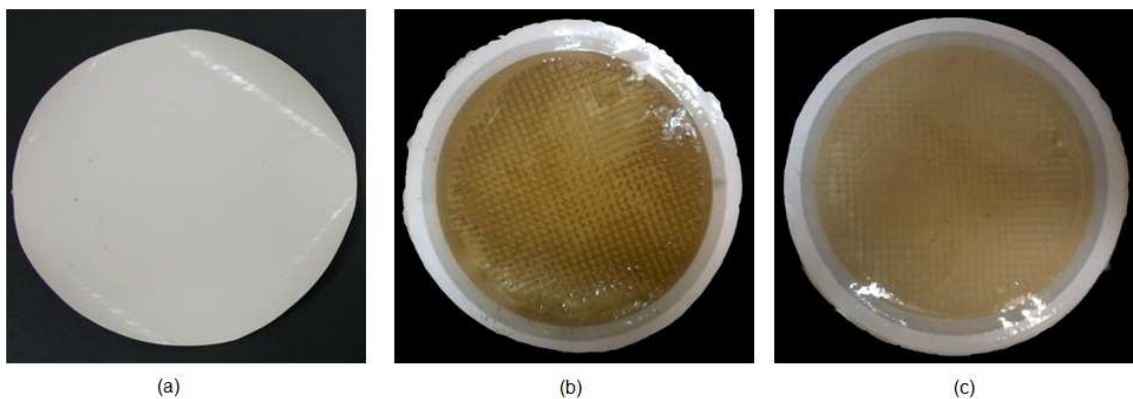


Figura 5.28 Imagens da membrana nova (a) e após o uso, (b) efluente antes do FLA e (c) efluente tratado pelo FLA.

A formação de bioincrustação foi avaliada ao final do teste de permeação de longa duração, realizando-se microscopia de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura.

#### 5.4.5. Microscopia de Epifluorescência

Na análise por epifluorescência verificou-se a viabilidade celular utilizando um corante fluorescente, na qual as células vivas ficavam coradas de verde, e as mortas, de vermelho. A Figura 5.29 e Figura 5.30 apresentam os resultados para essa análise. Observa-se que a membrana apresenta maior quantidade de células coradas quando o efluente utilizado não passou pelo pré-tratamento, ou seja, o efluente tratado apenas pelo MBBR continha mais microrganismos que o efluente tratado pelo FLA. Portanto, como já era de se esperar, o efluente sem o pré tratamento apresentou um potencial de formação de biofilme maior que o efluente após o FLA, o que comprova a eficiência desse pré-tratamento para o processo de osmose inversa.

Cabe ressaltar que, nessa análise, pode-se verificar a presença de esporos sobre a membrana quando permeou-se o efluente sem pré-tratamento, confirmando a eficiência do filtro lento de areia em remover esporos.

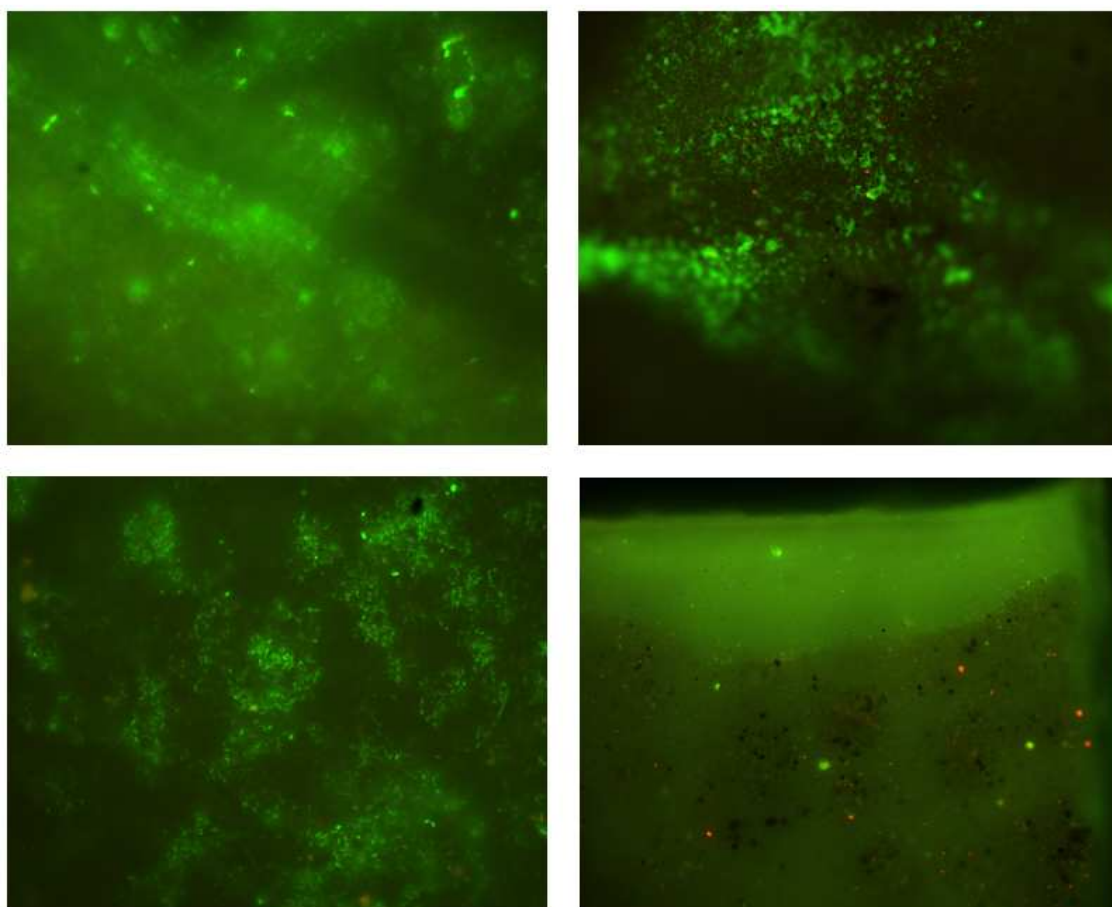


Figura 5.29 Resultados obtidos na microscopia de epifluorescência para o efluente sem pré-tratamento, ou seja, apenas com tratamento biológico.

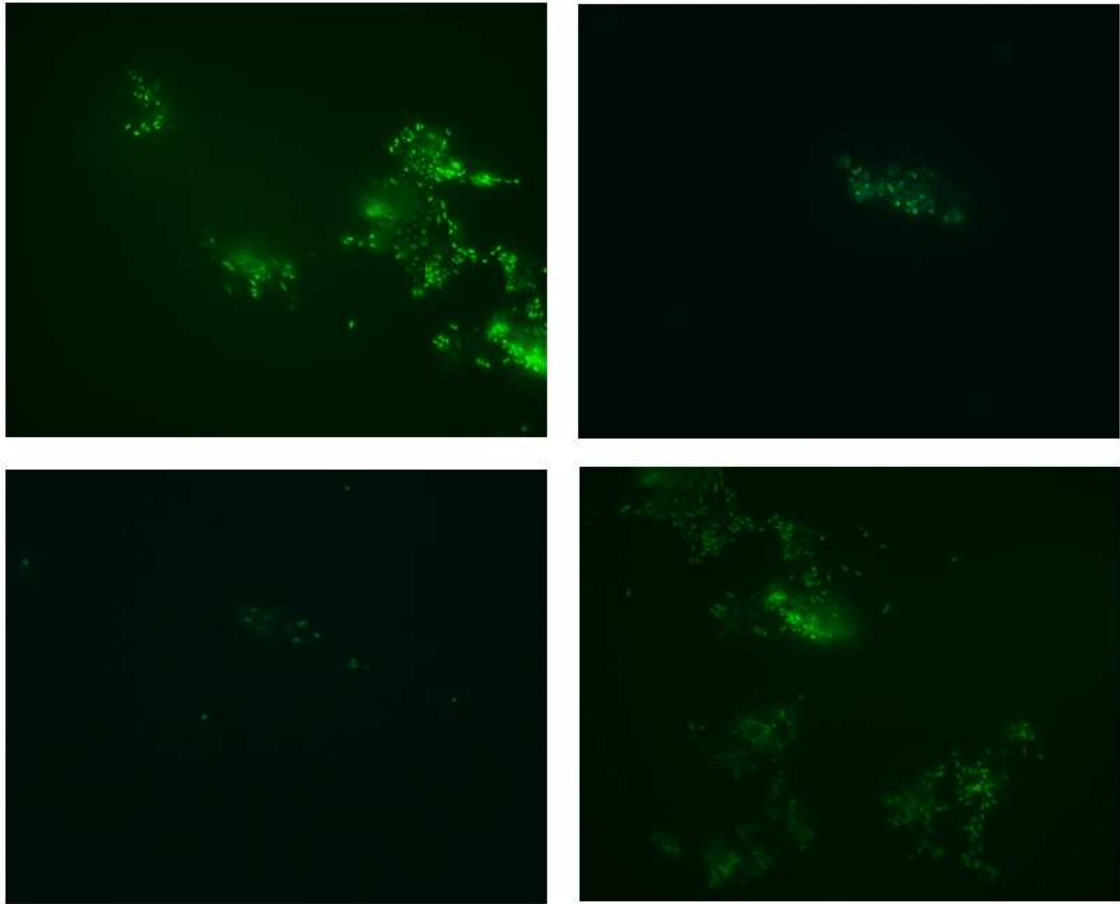
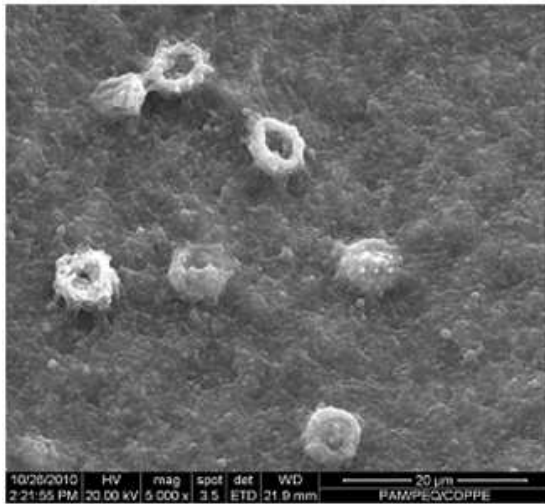


Figura 5.30 Resultados obtidos na microscopia de epifluorescência para o efluente após pré-tratamento, ou seja, após filtro lento de areia.

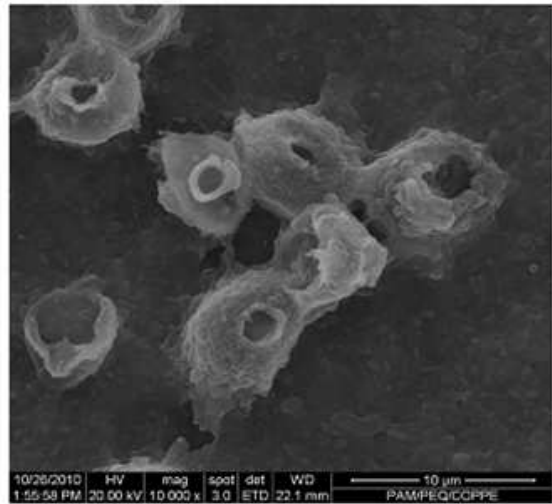
#### 5.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizou-se, ainda, inspeções por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a evolução do crescimento microbiano. Como pode-se observar na Figura 5.31 e Figura 5.32, a membrana em que foi utilizado o efluente pré tratado apresentou menor adesão de microrganismos quando comparada com a membrana em que se permeou o efluente sem pré-tratamento, corroborando com os resultados obtidos na microscopia de epifluorescência.

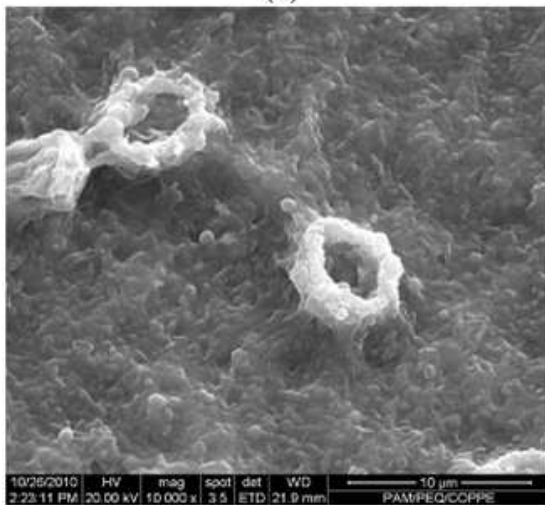
Durante as microscopias, verificou-se, ainda, a presença de esporos no efluente sem pré-tratamento, o que comprova a avaliação visual obtida na microscopia de epifluorescência.



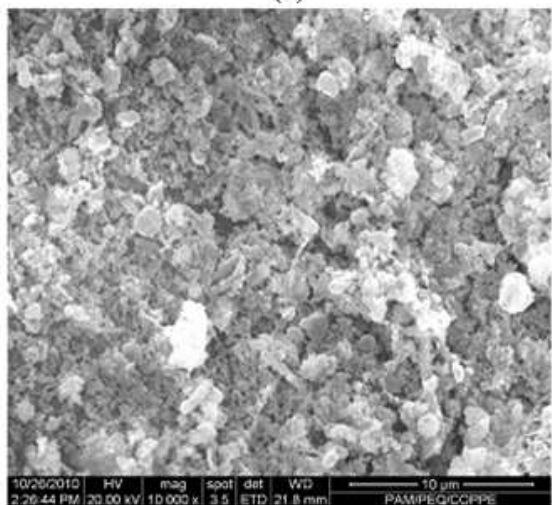
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5.31 Fotomicrografia das membranas onde permeou-se efluente sem pré-tratamento, aumento de 5000X (A), e 10000X(B, C, D).



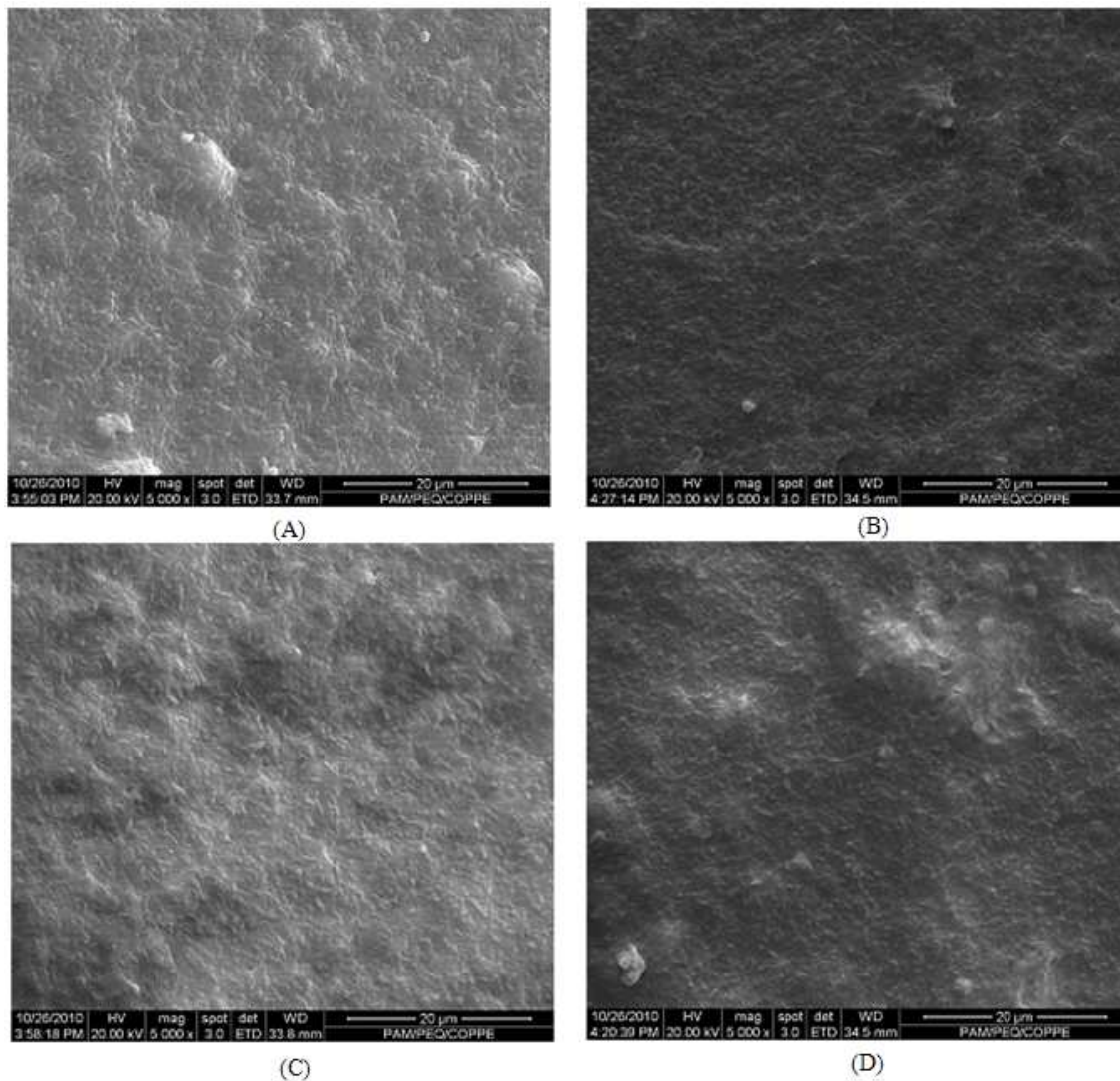


Figura 5.32 Fotomicrografia das membranas onde permeou-se efluente pré tratado pelo FLA, aumento de 5000X (A,B,C,D).

A partir da análise das microscopias de epifluorescência e eletrônica de varredura pode-se observar que o filtro lento de areia se apresenta como uma alternativa para o pré-tratamento de sistemas de osmose inversa, uma vez que remove, satisfatoriamente, microrganismos, diminuindo a bioincrustação formada na membrana.

ZHENG et al. (2010) concluíram, em seus estudos, que a filtração lenta em areia pode remover substâncias que são responsáveis por incrustações na membrana (proteínas, polissacarídeos e biopolímeros) presentes em águas residuais e melhorar o desempenho processos de separação com membranas, comprovando os resultados obtidos nesse trabalho.

## 5.5. Considerações Finais

Após cada processo, pôde-se observar a possibilidade de reuso em diferentes pontos do conjunto de processos avaliados. O efluente, após passar pelo tratamento biológico, cuja eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogenada e fenol foi excelente, poderia ser descartado em corpos hídricos, caso a intenção do tratamento não fosse o reuso. Além disso, o uso do MBBR substituiria, por unidades mais compactas, as lagoas hoje usadas pela refinaria, reduzindo o tempo do tratamento biológico de 80 horas para 9 horas.

Quando a intenção do tratamento é obter um efluente apto para reuso em torres de resfriamento, o uso de filtros lentos de areia, com taxa de filtração baixa, é uma alternativa viável, gerando um efluente com características adequadas para esse fim.

Para o reuso em caldeiras, há a necessidade do uso de processos mais apurados, como a osmose inversa, uma vez que o padrão de qualidade para esse tipo de água é muito restritivo. Portanto, o efluente, após passar pelo tratamento biológico (MBBR), pelo filtro de areia (como um pré-tratamento para o processo de osmose) e pelo sistema de osmose inversa, apresentou-se em condições para reuso em caldeiras.

A Tabela 5.11 e Tabela 5.12 apresentam um resumo dos resultados obtidos em cada processo utilizado nesse estudo.

Tabela 5.11 Eficiência de remoção para cada processo.

Parâmetros	Eficiência de Remoção (%)			
	MBBR	FA 1 (6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	FA 2 (3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	Osmose Inversa
DQO	98	15 - 40	15 - 40	95
COD	40 - 80	-	-	-
Carbono Orgânico	-	20 - 27	28 - 40	-
Nitrogênio Amoniacal	75	30	60	-
Fenóis Totais	95	-	-	-
Microrganismo	-	40 - 60	75 - 90	-
Condutividade	-	-	-	98



Tabela 5.12 Resultados alcançados em cada processo.

Parâmetros	MBBR		FA 1		FA 2		Osmose Inversa		
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Alimentação	Concentrado	Permeado
COD (mg/L)	20 - 200	9 - 40	14 ± 2	-	18 ± 2	-	-	-	-
COT (mg/L)	-	-	-	11 ± 2	-	11 ± 2	-	-	-
DQO (mg/L)	200 - 5500	20 - 80	45 ± 9	35 ± 5	60 ± 3	35 ± 5	40	55	1,81
DQO filtrada (mg/L)	150 - 4000	15 - 80	-	-	-	-	-	-	-
Amônia (mg/L)	10 - 30	1 - 5	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,2	2 ± 0,7	0,7 ± 0,2	-	-	-
Fenol (mg/L)	5 - 10	0,02 - 0,2	-	-	-	-	-	-	-
Condutividade (µS/cm)	800 - 1500	800 - 1500	870 - 1300	860 - 1200	960 - 1200	950 - 1200	1200	1239	13,7
Temperatura (°C)	23,2 - 31,1	22,5 - 30,8	26 ± 1	26 ± 1	23 ± 0,5	23 ± 0,5	-	-	-
pH	6,7 - 11	6,3 - 9,1	6 - 8	6 - 8	6 - 8	6 - 8	-	-	-
SST (mg/L)	100 - 730	4,5 - 15	-	-	-	-	-	-	-
SSV (mg/L)	95 - 460	4 - 15	-	-	-	-	-	-	-
Microorganismos (ufc)	-	-	14 - 78 * 10 <sup>4</sup>	6 - 46 * 10 <sup>4</sup>	53 - 79 * 10 <sup>4</sup>	5 - 14 * 10 <sup>4</sup>	-	-	-

↑	↑	↑	↑
Efluente apto para o descarte em corpos hídricos	Efluente apto para reuso em torres de resfriamento	Efluente apto para reuso em torres de resfriamento	Efluente apto para reuso em caldeiras

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são destacadas as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho, assim como são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

### 6.1. Conclusões

As conclusões obtidas nesse trabalho foram:

- O efluente proveniente da refinaria Duque de Caxias – REDUC apresentava grande variabilidade em sua composição;
- O reator MBBR apresentou uma ótima remoção de matéria orgânica (acima de 98%) atingindo valores de DQO na saída sempre abaixo de 80 mg/L durante todo tratamento. Em termos de COD, a eficiência de remoção variou entre 40 e 80%, produzindo um efluente com COD entre 10 e 20 mg/L. A remoção de matéria orgânica pelo MBBR se mostrou mais eficiente que o tratamento biológico empregado atualmente na REDUC, que produz um efluente com DQO entre 80 e 200 mg/L;
- A eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal pelo MBBR foi alta, sempre acima de 75% durante todo o tratamento, gerando um efluente com concentração de amônia entre 1 e 5 mg/L;
- O reator MBBR foi capaz de remover fenóis totais, apresentando uma eficiência de remoção sempre acima de 95%, produzindo um efluente com concentração de fenóis totais entre 0,02 e 0,2 mg/L;
- Os sólidos suspensos totais e voláteis na saída do reator apresentaram valores baixos, o que indica um pequeno desprendimento de biomassa;

- Em relação ao biofilme, verificou-se a abundância e variabilidade de espécies microbianas através de microscopias, constatando a presença de protozoários livres, pedunculados e ciliados, rotíferos e bactérias;
- O desempenho do MBBR se apresentou estável, mesmo quando submetido a choques de cargas, além de operar de forma constante durante um maior tempo de operação;
- O amadurecimento do filtro lento de areia operado com menor taxa ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ) apresentou maior duração, entretanto, esse filtro apresentou um equilíbrio maior na comunidade microbiana e, conseqüentemente, maior eficiência na remoção dos parâmetros avaliados;
- O filtro lento de areia, para as duas taxas de filtração,  $6$  e  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , se mostrou capaz de remover DQO e amônia, mesmo com um afluente com baixas concentrações destes. Além disso, a remoção de microorganismos foi significativa para ambas as taxas;
- A remoção de DQO, para ambos os filtros, variou entre 15 e 40%, gerando um efluente com DQO igual a  $35 \pm 5 \text{ mg/L}$ . Em relação a COT, o efluente gerado foi semelhante, apresentando uma concentração de COT de  $11 \pm 2 \text{ mg/L}$ , no entanto, a eficiência de remoção foi maior para o filtro operado com taxa de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  (acima de 28%), enquanto o filtro operado com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  apresentou remoção abaixo de 27% durante o tratamento;
- Em termos de nitrogênio amoniacal, a remoção foi diferente entre os dois filtros, atingindo 60% para o filtro operado com taxa de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  e 30% para o filtro operado com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ . Apesar da diferença na eficiência de remoção, a qualidade do efluente, em termos de amônia, foi semelhante, apresentando concentração de  $0,7 \pm 0,2 \text{ mg/L}$  para ambos os filtros;
- A eficiência de remoção de microrganismos foi maior para o filtro operado com taxa de  $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , atingindo o patamar de 90%, em contrapartida, o filtro operado com taxa de  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  atingiu remoções máximas de 60%;

- Os efluentes gerados pelos filtros lentos de areia apresentaram características semelhantes. Entretanto, o FLA , quando operado com taxa mais baixa ( $3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dia}$ ), apresentou maiores remoções de COT, amônia e microrganismos;
- Obteve-se efluente com características adequadas para reuso em torres de resfriamento quando trabalhou-se com tratamento biológico, utilizando o MBBR, e filtro lentos de areia;
- O índice de densidade de sedimentos no efluente após o filtro de areia apresentou valor dentro da faixa aceitável para uso em membranas de osmose inversa;
- O efluente, após osmose inversa, apresentou características adequadas para reuso em caldeiras e o concentrado gerado poderia ser descartado por se enquadrar nos limites de descartes exigidos pela legislação em vigor;
- A queda do fluxo durante o teste de osmose inversa indicou a formação de incrustações e/ou bioincrustações;
- As microscopias de epifluorescência e eletrônica de varredura confirmaram a formação de bioincrustação na membrana, sendo que esta se mostrou mais evidenciada quando operou-se o sistema de osmose inversa com efluente sem o pré-tratamento;
- O filtro lento de areia se mostrou eficiente para o pré-tratamento do processo de osmose inversa, diminuindo custos e geração de resíduos e produzindo uma água de ótima qualidade;
- Essa rota de tratamento gera uma quantidade pequena de resíduos, representada pela geração mínima de sólidos no MBBR, que pode ser recirculado para o próprio reator, e o concentrado gerado pela osmose inversa, que pode ser despejado em corpos hídricos;
- A união dos três processos, MBBR, filtro lento de areia e osmose inversa, pode produzir grandes volumes de água para reuso com custos mais baixos.

## 6.2. Sugestões

Os seguintes pontos poderão ser analisados em trabalhos futuros:

- Identificação e caracterização dos microrganismos presentes tanto no MBBR quanto no filtro lento de areia por meio de técnicas mais avançadas, com as técnicas moleculares;
- Realização dos testes de osmose inversa com pressões mais baixas e grau de recuperação maior;
- Avaliar outros processos de separação por membrana para a remoção de sal;
- Verificação da viabilidade econômica do acoplamento dos sistemas (MBBR, filtro lento de areia e osmose inversa).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 1997, *NBR 13.969 - Tanques Sépticos - Unidades de Tratamento Complementar e Disposição Final dos Efluentes Líquidos - Projeto, Construção e Operação*. Disponível em: [www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br). Acesso em: Outubro 2010.
- ABREU, S.B., 2009, *Comportamento de Filtros Rápidos de Camada Profunda no Tratamento de Águas de Abastecimento Mediante o Emprego de Polímeros como Auxiliares de Filtração*, Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.
- ADIN, A., 2003, “Slow Granular Filtration for Water Reuse”, *Water Science and Technology*, v.3, n.4, pp.123-130.
- AGENDA 21, 1994, *The Earth Summit Strategy to save our Planet*. Boulder, Colorado, pp.321.
- AGUILA, N.K.S.D., DI BERNARDO, L., 2005, “Organismos Responsáveis pelo Amadurecimento do Filtro Lento de Areia Precedida da Pré-Oxidação com Ozônio ou Peróxido de Hidrogênio”. In: MORAES, L.R.S., BORJA, P.C., *Política e Plano Municipal de Saneamento Ambiental, Experiências e Recomendações*, Ministério das Cidades, Brasília, DF, Brasil.
- AL-AHMAD, M., ALEEM, A.F.A., MUTIRI, A., *et al.*, 2000, “Biofouling in RO Membrane Systems. Part 1: Fundamentals and Control”, *Desalination*, v.132, pp.173-179.
- ALEEM, F.A.A., AL-SUGAIR, K.A., AL-AHMAD, M.I., 1998, “Biofouling Problems in Membrane Processes for Water Desalination and Reuse in Saudi Arabia”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.41, pp.19-23.
- AMJAD, Z., 1992, *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.

- AMORIM, R. S., 2005, *Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo – Caso REPLAN*, Dissertação de M.Sc.,UFF, Niterói, RJ, Brasil.
- ANDREOTTOLA, G, FOLADORI, P, GATTI, G, *et al.*, 2003a, “Upgrading of a Small Overloaded Activated Sludge Plant Using a MBBR System”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, v. 38 (10), pp. 2317- 2328.
- ANDREOTTOLA, G, DAMIANI, E, FOLADORI, P, *et al.*, 2003b, “Treatment of Mountain Refuge Wastewater by Fixed and Moving Bed Biofilm Systems”, *Water Science and Technology*, v. 48 (11-12), pp. 169-177.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomustíveis), *Anuário Estatístico 2004*. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 18 de outubro de 2010.
- ANOXKALDNES. MBBR™ Biofilm technology. Disponível em: <http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prodc1/mbbr.htm>. Acesso em: dezembro 2010.
- APHA, AWWA, WPCF, 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C, USA.
- APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.
- ARANTES, C., 2004, *Uso da Filtração Lenta para a Remoção de *Cylindrospermopsis Raciborskii* e Saxitoxinas*, Dissertação de M.Sc., UnB, Brasília, DF, Brasil.
- ASLAN, S., CAKICI, H., 2007, “Biological Denitrification of Drinking Water in a Slow Sand Filter”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, pp. 253-258.
- ASME (American Society of Mechanical Engineers), 2002, “Companion Guide to the ASME - Boiler & Pressure Vessel Code”, Editor K. R. Rao, v. 1.

- AYGUN, A., NAS, B., BERKTAY, A., 2008, "Influence of High Organic Loading Rates on COD Removal and Sludge Production in Moving Bed Biofilm Reactor", *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9, pp. 1311-1316.
- BARROS,L.C., FRANCO, M.J., MANO,A.P., 2004, "Tratamento de Águas Residuais em Refinaria", 7º Congresso de Águas, Lisboa, Portugal.
- BASSIN, J. P., 2008, *Nitrificação de Efluentes Salinos em Reatores de Leito Móvel com Biofilme e Biorreatores Agitados*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BELLAMY, W.D., HENDRICKS, D.W., LOGSDON, G.S., 1985a, "Slow Sand Filtration: Influences of Selected Process Variables", *Journal American Water Works Association*, v.77, n.12, pp.62-66.
- BELLAMY, W.D., SILVERMAN, D.W.,HENDRICKS, D.W., *et al.*, 1985b, "Removing *Girdia* Cysts with Slow Sand Filtration", *Journal American Water Works Association*, v.77, n. 2, pp. 52-60.
- BENIGNO, A.P.A., ROCHA, A.V.P., SILVA, J.S., *et al.*, 2006, "Avaliação da Eficiência da Filtração Lenta na Remoção de Microorganismos Patogênicos e sua Aplicabilidade no Tratamento de Água", *XLVI Congresso Brasileiro de Química*, Salvador, BA, Brasil.
- BENITO-ALCÁZAR, C., VINCENT-VELA, M.C., GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J.M., *et al.*, 2010, "Study of Different Pretreatments for Reverse Osmosis Reclamation of a Petrochemical Secondary Effluent", *Journal Hazardous Materials*, v.178, pp.883-889.
- BHARGAVA,D.S., OJHA, C.S.P., 1989, "Theoretical Analysis Of Backwash Time In Rapid Sand Filters", *Water Research*, v. 23, Issue 5, pp. 581-587.
- BONNELYE, V., SANZ, M.A., DURAND, J.P., *et al.*, 2004, "Reverse Osmosis on Open Intake Seawater: Pretreatment Strategy", *Desalination*, v.167, pp.191-200.



- BOTROUS, A.E.F., DAHAB, M.F., MIHÁLTZ, P., 2004, “Nitrification of Highstrength Ammonium Wastewater by a Fluidized-Bed Reactor”, *Water Science and Technology*, v. 49, n. 5-6, pp. 65-71.
- BRANDT, D.C., LEITNER, G.F., LEITNER, W.E., 1992, “Water Chemistry and Industrial Applications”. In: AMJAD,Z., *Reverse Osmosis- Membrane Technology*, Chapter 1. Chapman & Hall.
- BRASIL. (PNRH) Política Nacional de Recursos Hídricos. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm). Acesso em: Novembro, 2010.
- BREHANTA, A.; BONNELYEB, V.; PEREZA, M., 2002, “Comparison of MF/UF Pretreatment with Conventional Filtration Prior to RO Membranes for Surface Seawater Desalination” *Desalination*, v. 144, issue 1-3, pp.353-360.
- BRITO, L.L.A., CARDOSO, A.B., SALVADOR, D.P., *et al.*, 2005, “Amadurecimento de Filtros Lentos de Areia e Remoção de Microrganismos Indicadores de Qualidade da Água ao Longo da Profundidade do Leito: Uma Avaliação em Instalação Piloto”, *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 10, n. 4, pp.307-317.
- BRITO-PELEGRINI, N.N., PELEGRINI, R.T., PATERNIANI, J.E.S., 2007, “Filtração Lenta no Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário”, *Pesquisa e Tecnologia Minerva*, v.4, pp.85-93.
- BRUINSMA, G.M., VAN DER MEI, H.C., BUSSCHER, H.J., 2001, “Bacterial Adhesion to Surface Hydrophilic and Hydrophobic Contact Lenses”, *Biomaterials*, v. 22, pp. 3217-3224.
- BYRNE, W., 1995, *Reversis Osmosis – A Practical Guide for the Industrial Users*, Tall Oaks Publishing, Littleton, CO.
- CALVO – BADO, L.A., PETTITT, T.R., PARSONS,N., *et al.*, 2003, “Spatial and Temporal Analysis of the Microbial Community in Slow Sand Filters Used for Treating Horticultural Irrigation Water”, *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, n.4, pp.2116-2125.

- CAMMAROTA, M.C., 1998, *Produção de Exopolissacarídeos e Adesão Microbiana*. Tese de D.Sc, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMPOS, L.C., SU, M.F.J., GRAHAM, N.J.D., *et al.*, 2002, “Biomass Development in Slow Sand Filters”, *Water Research*, v. 36, Issue 18, pp. 4543-4551.
- CARVALHO, J.H.S., 2006, *Conservação de Água, Tratamento, Reuso e Reciclo de Efluentes em Refinaria de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, RJ, Brasil.
- CHEN C., LU C., 2004, “Characterization of Natural Organic Matters Effect on the Biodegradation in the Slow Sand Filter”, *Journal of Environmental Biology*, v. 25, Issue 4, pp. 477-483.
- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J., 2007, “Treatment of Pesticide Wastewater by Moving Bed Biofilm Reactor Combined with Fenton-Coagulation Pretreatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, pp. 577-584.
- CHINU, K.J., JOHIR, A.H., VIGNESWARAN, S., *et al.*, 2009, “Biofilter as Pretreatment to Membrane Based Desalination: Evaluation in Terms of Fouling Index”, *Desalination*, v.247, pp.77-84.
- CLEASBY, J.L, HILMOE, D.J., DIMITRACOPOULOS, C.J., 1984, “Slow-Sand and Direct In-Line Filtration of a Surface Water”, *Journal AWWA*, v.76(12), pp. 44-55.
- COLLARES, S., 2004, *Avaliação do Uso de Recursos Hídricos em Refinarias de Petróleo: Um Estudo de Caso na Petrobras*. Dissertação de M.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil.
- CONCEIÇÃO,C.H.Z., 2002, *Eficiência da Pré-Filtração e Filtração Lenta no Controle das Características Químicas, Físicas e Biológicas da Água para Piscicultura*. Dissertação de M.Sc., Universidade estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- CULLEN, T., LETERMAN, R. D., 1985, “The Effect of Slow Sand Filter Maintenance on Water Quality”, *Journal AWWA*, v.77 (12), pp.48-55.
- DEZOTTI, M., 2008, *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. 1ª edição. E-papers, Rio de Janeiro.

- DI BERNARDO, L.; GRAHAN, N. J. D.; PATERNIANI, J. E. S., 1990, “Investigação Experimental sobre Desempenho de Mantas Sintéticas na Filtração Lenta de Águas de Abastecimento”. *XXII CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITÁRIA Y AMBIENTAL*, pp.18, San Juan, Puerto Rico.
- DI BERNARDO, L., 1993, “Métodos e Técnicas de Tratamento de Água”, ABES, v. 1, pp.498, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DI BERNARDO, L., BRANDÃO, C.C.S., HELLER, L., 1999, “Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas”. In: ABES, pp.1144, Rio de Janeiro.
- EGEMEN, E., CORPENING, J., NIRMALAKHANDAN, N., 2001, “Evaluation of an Ozonation System for Reduced Waste Sludge Generation”, *Water Science and Technology*, v. 44, n. 2-3, pp. 445-452.
- FAKHRU’L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABIDIN, Z.Z., *et al.*, 2010, “Application of Membrane-coupled Sequencing Batch Reactor for Oilfield Produced Water Recycle and Beneficial Re-use”, *Bioresource Technology*, v.101, pp.6942-6949.
- FAROOQ, S., AL-YOUSEF, A.K., 1993, “Slow Sand Filtration of Secondary Effluent”, *Journal of Environmental Engineering*, v.119, n.4, pp. 615-630.
- FLEMMING, H.C., 1997, “Reverse Osmosis Membrane Biofouling”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, v.14, pp.382-391.
- FLEMMING, H.C., 2002, “Biofouling in Water Systems – Cases, Causes and Countermeasures”, *Applied Microbiology Biotechnology*, v.59, pp.629-640.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. E-papers Serviços Editoriais Ltda. Rio de Janeiro, RJ.
- HELLER, L., MURTHA, N.A., 1998, “Avaliação da Aplicabilidade e Eficiência da Filtração Lenta Ascendente”. *XXVI Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária Y Ambiental*, Lima, Peru.

- HENRY, J.D., PRUDICH, M.E., EYKAMP, W., *et al.*, 1997, “Alternative Separation Process”. In: PERRY, R.H., GREEN, D.W., *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 7<sup>o</sup> Edition, Section 22, pp. 22-49, New York, McGraw-HILL.
- HESPANHOL, I., 1987, “Filtração Lenta”. In: Azevedo Neto, J.M., *Técnicas de Abastecimento de Água*, vol.2, Cetesb, São Paulo, SP, Brasil.
- HERZBERG, M., BERRY, D., RASKIN, L., 2010, “Impact of Microfiltration Treatment of Secondary Wastewater Effluent on Biofouling of Reverse Osmosis Membrane”, *Water Research*, v.44, pp.167-176.
- HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., 1992, *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, part I e VI.
- HOFFMANN, H., WOLFF, D.B., PLATZER, C., *et al.*, 2005, “Capacidade de Uso de Filtro de Areia como Pós-tratamento de Reatores Biológicos em Batelada para Remoção de Nutrientes”. *23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande, MS.
- HOOLEY, J.P., PITNER, G.A., AMJAD, J., 1992, “The importance of Water Analysis for Reverse Osmosis Design and Operation”. In: AMJAD, J., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Chapman & Hall, Chapter 5.
- HORN, H., WÄSCHE, S., HEMPEL, D.C., 2002, “Simulation of Biofilm Growth, Substrate Conversion and Mass Transfer Under Different Hydrodynamic Conditions”, *Water science and technology*, v.46, n.1-2, pp. 249-252.
- HOSSEINI, S.H., BORGHEI, S.M., 2005, “The Treatment of Phenolic Wastewater Using a Moving Bed Bio-Reactor”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 1027-1031.
- HUISMAN, L., 1982, “Research and Demonstration Project on Slow Sand Filtration”. *AIDIS Congress*, pp.99. Panamá.
- INEA, 2005, *Qualidade da Água*, Resolução CONAMA n<sup>o</sup> 357, Instituto Estadual do Ambiente, Rio de Janeiro, Brasil.

- IVNITSKY, H. KATZ, I., MINZ, D., *et al.*, 2005, “Characterization of Membrane Biofouling in Nanofiltration Processes of Wastewater Treatment”, *Desalination*, v. 185, pp. 255-268.
- IVNITSKY, H., MINZ, D., KAUTSKY, L., *et al.*, 2010, “Biofouling Formation and Modeling in Nanofiltration Membranes Applied to Wastewater Treatment”, *Journal of Membrane Science*, v.360, pp.165-173.
- JAHREN, S.J., RINTALA, J.A., ØDEGAARD, H., 2002, “Aerobic Moving Bed Biofilm Reactor Treating Thermomechanical Pulping Whitewater Under Thermophilic Conditions”, *Water Research*, v. 36, pp. 1067-1075.
- JOHIR, A.H., KHORSHED, C., VIGNESWARAN, S., *et al.*, 2009, “In-line Flocculation-filtration as Pre-treatment to Reverse Osmosis Desalination”, *Desalination*, v.247, pp.85-93.
- JORDÃO, E. P., PESSOA, C. A., 1995, *Tratamento de esgotos domésticos*. 3ª edição, ABES, Rio de Janeiro.
- JOU, C. G., HUANG, G., 2003, “A Pilot Study for Oil Refinery Wastewater Treatment Using a Fixed-Film Bioreactor”, *Advances in Environmental Research*, v. 7, pp. 463-469.
- KERMANI, M., BINA, B., MOVAHEDIAN, H., *et al.*, 2008, “Application of Moving Bed Biofilm Process for Biological Organics and Nutrients Removal from Municipal Wastewater”, *American Journal of Environmental Sciences*, v.4, pp.675-682.
- KURITA (Soluções em Engenharia de Tratamento de Água), “Conceitos Básicos de tratamento de água de resfriamento”. Editado: SILVA & CARVALHO. Disponível em:[http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento\\_de\\_agua\\_de\\_Resfriamento.pdf](http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento_de_agua_de_Resfriamento.pdf). Acesso em outubro, 2010.
- LANG, J.S., GIRON, J.J., HANSEN, A.T., *et al.*, 1993, “Investigating Filter Performance as a Function of the Ratio of Filter Size to Media Size”, *Journal of the American Water Works Association*, v.85, pp.122-130.

- LANGENBACH, K., KUSCHK, P., HORN, H., *et al.*, 2009, “ Slow Sand Filtration of Secondary Clarifier Effluent for Wastewater Reuse”, *Environmental Science & Technology*, v. 43, n.15, pp.5896-5901.
- LAZAROVA, V., MANEM, J., 1995, “Biofilm Characterization and Activity Analysis in Water and Wastewater Treatment”, *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10, pp. 2227-2245.
- LELAND, D.; DAMEWOOD, M., 1990, “Slow Sand Filtration in Small Systems in Oregon”, *Journal American Water Works Association*, v. 82, Issue 6, pp. 50-59.
- LONDE, L.R., 2002, *Eficiência da Filtração Lenta no Tratamento de Efluentes de Leitões Cultivados*. Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- MACHADO, S.M.O., 2005, *Avaliação do Efeito Antimicrobiano do Surfactante Cloreto de Benzalcônio no Controle da Formação de Biofilmes Indesejáveis*. Dissertação de M.Sc., Universidade do Minho, Portugal.
- MADAENI, S.S., ESLAMIFARD, M.R., 2010, “Recycle Unit Wastewater Treatment in Petrochemical Complex Using Reverse Osmosis Process”, *Journal Hazardous Materials*, v.174, pp.404-409.
- MASSARANI, G., 2002, *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*. 2ª Edição. E-papers, Rio de Janeiro.
- MARIANO, J.B., 2001, *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, A.E.S., 2006, *Avaliação da Filtração Lenta na Remoção de Células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e Saxitoxinas*. Dissertação de M.Sc., UnB, Brasília, DF, Brasil.
- MERMILLOD-BLONDIN, F., MAUCLAIRE, L., MONTUELLE, B., 2005, “Use of Slow Filtration Columns to Assess Oxygen Respiration, Consumption of Dissolved Organic Carbon, Nitrogen Transformations, and Microbial Parameters in Hyporheic Sediments”, *Water Research*, v. 39, Issue 9, pp. 1687-1698.

- METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*, 3ª edição, McGraw-Hill, USA.
- METCALF & EDDY, INC, 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4ª edição. New York: McGraw-Hill.
- MONTEIRO, J.P., MAGRINI, A., SZKLO, A.S., *et al.*, 2004, “Gerenciamento de Água na Indústria de Refino de Petróleo e as Perspectivas de Reuso”, UFRJ,RJ,Brasil.
- MUHAMMAD, N; HOOKE, A., 2003, “Toxicity of Heavy Metals for Microorganisms Isolated from Slow Sand Filter Schmutzdecke”, *Environmental Technology*, v. 24, Issue 9, pp. 1097-1102.
- MUKHOPADYAY, D., 1999, “Method and Apparatus for High Efficiency Reverse Osmosis Operation”, *United States Patent Number 5,925,255*.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principle of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA.
- MURTHA, N.A., HELLER, L., LIBÂNO, N., 1997, “A Filtração Lenta em Areia como Alternativa Tecnológica para o Tratamento de Águas de Abastecimento no Brasil”. *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Foz do Iguaçu, SC, Brasil.
- MURTHA, N.A., HELLER, L., 1999, “Avaliação da Eficiência da Filtração Lenta em Areia Segundo a Profundidade do Leito Filtrante”. *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, pp.10, Rio de Janeiro, RJ.
- MURTHA, N.A., HELLER,L., 2003, “Avaliação da Influência de Parâmetros de Projeto e das Características da Água Bruta no Comportamento de Filtros Lentos de Areia”, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 8, n. 4, pp. 257-267.
- MUSTAFA,G.S., 2005, ”Efluentes Líquidos Zero na Indústria Química”, Universidade de Salvador, Salvador, BA, Brasil.
- NAKHLA, G., FAROOQ, S., 2003, “Simultaneous Nitrification-Denitrification in Slow Sand Filters”. *Journal of Hazardous Materials*, v. B96, pp. 291-303.

- NIVENS, D.E., PALMER, R.Jr., WHITE, D.C., 1995, “Continuous Nondestructive Monitoring of Microbial Biofilms: A Review of Analytical Techniques”, *Journal of Industrial Microbiology*, v.15, pp.263- 276.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., BADIN, H., 1993, “Small Wasterwater Treatment Plants Based on Moving Bed Biofilm Reactor”, *Water Science and Technology*, v. 28 (10), pp. 351-359.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A New Moving Bed Biofilm Reactor – Application and Results”, *Water Science and Technology*, v. 29 (10- 11), pp. 157-165.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESSMAN, F., 2004, “Estate of the Art in Europe of The Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) Process”. In: *WEFTEC’04. New Orleans*.
- ØDEGAARD, H., 2006, “Innovations in Wastewater Treatment: The Moving Bed Biofilm Process”. *Water Science Technology*, v. 53, n. 9, pp. 17-33.
- OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U., 2007, “Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry”, *Sanitary Engineering and Environmental*, v. 12, n. 3, pp. 305–316.
- OLIVEIRA, D.R., 2007, *Pré-tratamento do Processo de Osmose Inversa Utilizando Microfiltração e Investigação de Técnicas de Limpeza e Recuperação de membranas*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OLIVEIRA, D.V.M., 2008, *Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ORISTANIO, B.S.; PEIG, D.B.; LOPES, M.A.S., 2006, *Desenvolvimento de um Sistema de Pré-Tratamento para Osmose Reversa*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Ambiental, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, SP, Brasil.



- PATERNIANI, J.E.S., CONCEIÇÃO, C.H.Z., 2001, “Utilização da pré-filtração e filtração lenta no tratamento de água para piscicultura”, *Revista Ecosystema*, vol.26, n.1.
- PATERNIANI, J.E.S., CONCEIÇÃO, C.H.Z., 2004, “Eficiência da Pré-filtração e Filtração Lenta no Tratamento de Água para Pequenas Comunidades”, *Engenharia Ambiental*, v.1, n.1, pp.17-24.
- PATERNIANI, J.E.S., LONDE, L.R., 2003, “Filtração Lenta para Reutilização de Água em Irrigação”, *Revista Irriga*, v.8, n.1, pp. 10-20.
- PATTERSON, D.J., HEDLEY, S., 1992, *Free-Living Freshwater Protozoa – A Colour Guide*. 1ª Edição, Wolfe Publishing Ltd., Londres.
- PEARCE, G., TALO, S., CHIDA, K., *et al.*, 2004, “Pretreatment Options for Large Scale SWRO Plants: Case Studies of trials at Kinshasa, Saudi Arabia, and Conventional Pretreatment in Spain”, *Desalination*, v.167, pp.175-189.
- PELEGRINI, N.N.B., 2006, *Sistema de Filtração Lenta no Tratamento de Percolado do Aterro Sanitário de Limeira-SP*. Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- PERALTA, C.C., 2005, *Remoção do Indicador Clostridium Perfringens e de Oocistos de Cryptosporidium Parvum por Meio de Filtração Lenta - Avaliação em Escala Piloto*. Dissertação de M.Sc., UnB, Brasília, DF, Brasil.
- PETROBRAS, *Refinarias Petrobras*, 2010. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.asp>. Acesso em: 18 de outubro de 2010.
- RAMOS, G.M., 2008, *Fibra Oca Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração Baseadas em Poli (Álcool Vinílico) com Resistências a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas*. Tese de D.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- REIS, G.G., 2007, *Influência da Carga Orgânica no Desempenho de Reatores de Leito Móvel com Biofilme (MBBR)*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- RORIZ, A., MACHADO, I., CUNHA, J., 2007, *Tratamento de Efluentes de uma Indústria do Ramo Têxtil*. In: Relatório do Mini Anteprojeto, Braga, Portugal.
- RUSTEN, B., MATTSSON, E., BROCH-DUE, A., *et al.*, 1994, “Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater in Novel Moving Bed Biofilm Reactors”, *Water Science and Technology*, v. 30 (3), pp. 161-171.
- RUSTEN, B; HEM, L; ØDEGAARD, H., 1995, “Nitrification of Municipal Wastewater in Moving Bed Biofilm Reactor”, *Water Environment Research*, v. 67 (1), pp. 75-86.
- RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y., *et al.*, 2006, “Design and Operations of the Kaldnes Moving Bed Biofilm Reactors”, *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 322-331.
- SÁ, J.C., BORGES, E.L., BRANDÃO, C.C.S., 2004, “Influência do Diâmetro Efetivo da Areia na Eficiência da Filtração Lenta no Tratamento de Águas Contendo *Microcystis Aeruginosa*. In: *AIDIS. Forjando el Ambiente que Compartimos*, pp.1-7, San Juan, Puerto Rico.
- SÁ, J.C., 2006, *Influência das Características da Camada Filtrante e da Taxa de Filtração na Eficiência de Remoção de Microcystis aeruginosa e Microcistina na Filtração Lenta em Areia*. Tese em D.Sc., UnB, Brasília, DF, Brasil.
- SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R. *et al.*, 2006, “Effects of Temperature on Tertiary Nitrification in Moving-Bed Biofilm Reactors”, *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981-2993.
- SÁNCHEZ, L.D., LATORRE, J., GALVIS, G., 1999a, “Período de Maduración: Efecto de la Limpieza de la Biomembrana en un Filtro Lento de Arena”. *20° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Rio de Janeiro, RJ.
- SÁNCHEZ, L.D., LATORRE, J., GALVIS, G., 1999b, “Comportamiento de la Población de Algas y Protozoos Después de la Limpieza de la Biomembrana en un Filtro Lento en Arena”. *20° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Rio de Janeiro, RJ.

- SANTIAGO, V.M.J., FLORIDO, P., SABÓIA, E., *et al.*, 2004, “Avaliação de Tecnologias Visando Reuso de Efluentes”, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SARTOR, D.C., 2007, *Estudo Preliminar para Reuso da Purga Proveniente da Torre de Resfriamento Utilizando Processos com Membranas*. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- SAUER, K., 2003, “The Genomics and Proteomics of Biofilm Formation”, *Genome Biology*, v. 4(21), pp. 219.1-219.5.
- SCARE, R.F., 2003, “Escassez de Água e Mudança Institucional: Análise da Regulação dos Recursos Hídricos no Brasil”, USP, SP, Brasil.
- SCHNEIDER, E.E., 2010, *Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme para Tratamento de Efluente da Indústria do Petróleo, com Posterior Ozonização Acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SCHNEIDER, R.P., FERREIRA, L.M., BINDER, P., *et al.*, 2005, “Dynamics of Organic Carbon and of Bacterial Populations in a Conventional Pretreatment Train of a Reverse Osmosis Unit Experiencing Severe Biofouling”, *Journal of Membrane Science*, v.266, pp.18-29.
- SCHOR, A.R., 2006, *Riscos e Alternativas para o Abastecimento de Água em uma Refinaria de Petróleo - Estudo de Casos: Refinaria de Duque de Caxias- REDUC*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SCOTT, K., 1997, *Handbook of Industrial Membrane*. Oxford: Elsevier.
- SILVA, M.K., 2005, *Estudo da Influência das Monocloroaminas sobre as Membranas de Poliamida na Osmose Inversa*. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- SIMÕES, M, PEREIRA, M.O., SILLANKORVA, S., *et al.*, 2007, “The Effect of Hydrodynamic Conditions on the Phenotype of *Pseudomonas fluorescens* biofilmes”, *Biofouling*, v.23, pp.249-258.

- SOKÓL, W., 2003, "Treatment of Refinery Wastewater in a Three- Phase Fluidised Bed Bioreactor with a Low Density Biomass Support", *Biochemistry Engineering Journal*, v. 15, pp. 1-10.
- SZKLO, A., 2005, *Fundamentos do Refino de Petróleo*. Editora Interciências. Rio de Janeiro, RJ.
- TIMMS, S., SLADE, J., FRICKER, C., 1995, "Removal of Cryptosporidium by Slow Sand Filtration", *Water Science and Technology*, v. 31, Issue 5-6, pp. 81-84.
- TONETTI, A.L., 2004, *Pós-tratamento de Efluente Anaeróbio por Filtros de Areia*. Dissertação M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999, *Wastewater Technology Fact Sheet Intermittent Sand Filter*, In: EPA 832-F-99-067, Office of Water, Washington.
- VALENZUELA, M. G. R., 1991, *Estudo do Desempenho de uma Instalação de Pré-Filtração Lenta com Mantas para Tratamento de Águas de Abastecimento*. Dissertação de M.Sc., USP, São Carlos, SP, Brasil.
- VARGAS, G.M.R., 2003, *Investigação de Alguns Parâmetros Operacionais e de Rejuvenescimento na Performance do Processo de Osmose Reversa*. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- VENDRAMEL, S.M.R., 2009, *Nitrificação de Efluente Industrial em Reator de Leito Móvel com Biofilme: Efeito da Salinidade*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VERAS, L.R.V., 1999, *Tratamento de Água Superficial por Meio de Diferentes Alternativas da Tecnologia de Filtração em Múltiplas Etapas*. Tese de D.Sc., USP, São Carlos, SP, Brasil.
- VIAL, D., DOUSSAU, G., GALINDO, R., 2003, "Comparison of Three Pilot Studies Using Microza Membranes for Mediterranean Seawater Pre-treatment", *Desalination*, v.156, pp.43-50.

- VON SPERLING, M., 1996, *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*, 2ª Ed., v. 2. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG.
- VON SPERLING, M.V., 1997, “Princípios de Tratamento Biológico de Águas Residuárias- Lodos Ativados”, UFMG, MG, Brasil.
- WAGNER, J., 2001, *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*. 2ª Edição, Minnetonka: Osmonics Inc.
- WIECZOREK, A., ANGELIS, D.F., FURLAN, L.T., *et al.*, 2005, “Melhoria na Qualidade da Água pela Implantação de um Novo Sistema de Tratamento de Efluente Industrial na Refinaria REPLAN/ PETROBRAS”, *HOLOS Environment*, v.5, pp.23.
- WOLFF, D.B., CHAVEZ, J.C.O., PAUL, E., *et al.*, 2004, “Remoção da Poluição Orgânica e Nitrogenada de Esgoto Urbano em Reator Híbrido Operado com Baixa Temperatura”. In: *AIDIS. Forjando el Ambiente que Compartimos*, pp.1-7, San Juan, Puerto Rico.
- ZHENG, X., MEHREZ, R., JEKEL, M., *et al.*, 2009, “Effect of Slow Sand Filtration of Treated Wastewater as Pre-Treatment to UF”, *Desalination*, v. 249, pp. 591-595.
- ZHENG, X., ERNST, M, JEKEL, M., 2010, “Pilot-Scale Investigation on the Removal of Organic Foulants in Secondary Effluent by Slow Sand Filtration Prior to Ultrafiltration”, *Water Research*, v. 44, pp. 3203-3213.
- ZIM, G., 2006, *Desempenho de Reatores Biologicos Aeróbios de Leito Fluidizado Inverso na Remoção de Carga Orgânica*. Dissertação de M.Sc, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.