



BIOFILTRAÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO E REÚSO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

André Almeida Nogueira

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
Ana Cláudia Figueiras Pedreira de
Cerqueira

Rio de Janeiro
Março de 2013

BIOFILTRAÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO
E REÚSO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

André Almeida Nogueira

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. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

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

Dr. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Nogueira, André Almeida

Biofiltração e oxidação avançada para tratamento terciário e reúso de efluente de refinaria/ André Almeida Nogueira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XX, 146 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de
Cerqueira.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 126-146.

1. Reúso 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Biofiltro. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos amores da minha vida: meus pais Lene e
Miguel e minha querida irmã Lara

Agradecimentos

Como não podia ser diferente, o meu primeiro agradecimento é a Deus, simplesmente por ter um dia recebido a dádiva maior que é a vida. E por poder acordar todos os dias e observar que até nas coisas mais simples da vida o Senhor tem participação efetiva. Pelo simples fato de respirar lhe devo graças.

À minha família, por ser a base forte na minha vida, por ter me guiado e me ensinado todos os valores corretos para ter uma boa estrutura como pessoa, coisa que estudo nenhum pode me ensinar. Não existe herança maior do que essa. Amo vocês do fundo do meu coração e mais do que tudo!

Às minhas orientadoras, Prof. Márcia e Ana Cláudia, cada uma atuando em uma vertente para que o trabalho pudesse ser realizado. Prof. Márcia, mais no dia-a-dia, onde sempre se mostrou disposta a tirar dúvidas, discutir resultados, realmente viveu a pesquisa junto comigo. Peço desculpa aos demais orientadores, mas melhor orientadora impossível. E a Ana na parte técnica do trabalho, não menos importante, já que sem ela o trabalho não teria sido realizado, além das dicas e conselhos. Uma dupla muito entrosada, diga-se de passagem.

Aos meus queridos amigos, que participaram junto comigo nessa caminhada, primeiramente, aos meus amigos de casa: João, Elber e anteriormente Rômulo e, praticamente, Aiany. Ótimos amigos que dividiram os mesmos problemas, comemoraram as mesmas conquistas, viveram as mesmas ótimas histórias e dividiram o mesmo aluguel.

Aos meus amigos do mestrado, como Anderson Cazumbá, parceirão, pelo jeito teremos ainda mais 4 anos de histórias, sobretudo, engraçadas. Sem me esquecer de Camila, Fernanda, Tina, Alex, Tafarel, Heloísa, Marta, Débora, Carla, Vitor, Luciana, Karla, Daniel, Luiz Felipe, Thainá, Luiz, Michel, Paula, Robson, Martina e Fred. Ótimas pessoas!

Aos meus amigos do LabPol, que foram de grande ajuda neste projeto e na amizade também: Rafael Esteves, Felipe, Bianca, João Paulo, Eduardo, Sandra, Doralice, Samanta, Barbara, Bruno Labanca, Bruno Souza, Isabelli, Antônio, Amanda, Thiago, Suéllen, Tarsila, Elisângela, Bruno Nogueira.

E a todos que contribuíram para que o projeto conseguisse ter êxito no seu final, muito obrigado!

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

BIOFILTRAÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO E REÚSO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

André Almeida Nogueira

Março/2013

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Programa: Engenharia Química

As indústrias de produção e processamento de petróleo têm um grande impacto sobre o meio ambiente, uma vez que geram uma quantidade considerável de efluentes e consomem grandes quantidades de água em seus processos. A fim de minimizar o impacto negativo sobre os recursos naturais, este estudo tem como objetivo avaliar uma sequência de tratamentos iniciando com o uso de um biofiltro contendo um suporte de argila expandida (Biolite[®]) para a redução no valor de alguns parâmetros indesejados de um efluente de refinaria de petróleo, pré-tratado biologicamente, para adequá-lo à prática do reúso industrial. Devido à complexidade dos efluentes gerados por essas indústrias, muitas vezes alguns compostos ainda permanecem na matriz mesmo após um tratamento biológico. Desta forma, utilizou-se como pós-tratamento o POA (Processos Oxidativos Avançados) H₂O₂/UV visando adequar o efluente para a utilização da Osmose Inversa. Além de ser eficaz na remoção de matéria orgânica, o H₂O₂/UV serve como uma etapa de desinfecção. Após oito meses de operação, o biofiltro obteve resultados estáveis na remoção de Carbono Orgânico Total (46,44%), amônio (46,16%), turbidez (60,97%), UV 254 Abs. (23,25%). Observou-se uma eficiência máxima após os processos de biofiltração e H₂O₂/UV de 87,94% para COT e 79,22% para UV 254 Abs. Estudou-se também o potencial de incrustações do efluente tratado via índice de densidade de sedimentos (SDI, do inglês *Silt Density Index*) e

obteve-se valores próximos de 1, o que indica poucos problemas de incrustações em membranas de Osmose Inversa por vários meses.

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

BIOFILTRATION AND ADVANCED OXIDATION FOR TERTIARY
TREATMENT AND REUSE OF REFINERY WASTEWATER

André Almeida Nogueira

March/2013

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Department: Chemical Engineering

The industries that produce and process oil have a big impact on the environment, since they generate a considerable amount of waste and consume large amounts of water in their processes. In order to minimize the negative impact on natural resources, this study aims to evaluate a sequence of treatments starting with the use of a biofilter containing a support of expanded clay (BioLite®) for the reduction in value of some unwanted parameters of an effluent oil refinery, pretreated biologically for adaptation the practice of industrial reuse. Due to the complexity of effluents generated by these industries often some compounds remain in the matrix even after a biological treatment. Therefore, was used as the post treatment the AOP (Advanced Oxidation Processes) H₂O₂/UV process to adjust the effluent for the use of reverse osmosis. In addition to being effective in removing organic matter, the H₂O₂/UV process serves as a disinfection step. After eight months of operation, the biofilter obtained stable results in the removal of Total Organic Carbon (46.44%), ammonium (46.16%), turbidity (60.97%), Abs 254 nm (23.25%). It was observed the maximum efficiency after biofiltration processes and H₂O₂/UV process where it was obtained removals 87.94% for TOC and for Abs 254 nm 79.22% was also studied the potential for fouling of the treated effluent via SDI (Silt Density Index) and it was obtained values close to 1, which indicates few problems of fouling in reverse osmosis membranes by several months.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 – Objetivo Geral.....	4
2.2 – Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 - Indústria do Petróleo.....	5
3.1.1 – Considerações Iniciais.....	5
3.1.2 – Refinaria de Petróleo.....	5
3.1.3 – Refinaria Gabriel Passos (REGAP).....	7
3.1.4 – Tratamento de efluente em refinarias.....	10
3.1.5 – O efluente industrial a ser estudado.....	12
3.2 - Processos Biológicos de Tratamento de Efluentes.....	12
3.2.1 – Considerações Iniciais.....	12
3.2.2 – Degradação aeróbia da matéria orgânica.....	14
3.2.3 – Conversão da matéria nitrogenada.....	15
3.2.4 – Classificações de processos biológicos.....	18
3.2.5 – Biofiltro.....	22
3.2.6 – Aplicações do processo biofiltro.....	26

3.3 – Processos Oxidativos Avançados.....	30
3.3.1 – Considerações iniciais.....	30
3.3.2 – Aplicações de Processos Oxidativos.....	33
3.3.3 – Reações envolvendo o radical OH.....	37
3.3.4 – Radiação Ultravioleta.....	38
3.3.4.1 – Aplicações de desinfecção por UV.....	42
3.3.5 – H ₂ O ₂ /UV.....	43
3.3.5.1 – Fatores que influenciam o processo H ₂ O ₂ /UV.....	45
3.3.5.2 – Aplicações do processo H ₂ O ₂ /UV.....	47
3.4 – Processos de Separação por Membranas.....	50
3.4.1 – Considerações iniciais.....	50
3.4.2 – Classificação dos processos de separação por membranas.....	52
3.4.3 – Transporte e seletividade em membranas.....	53
3.4.4 – Modos de Operação.....	54
3.4.5 – Polarização de concentração e incrustação da membrana.....	55
3.4.6 – Microfiltração.....	59
3.4.7 – SDI.....	61
3.4.8 – Osmose Inversa.....	63
3.4.9 – Literatura sobre os processos de separação por membranas (PSM).....	65
3.5 – Reúso Industrial.....	67
3.5.1 – Considerações Iniciais.....	67

3.5.2 – Legislação e resoluções.....	68
3.5.3 – Conceito de reúso de água.....	69
3.5.4 – Reúso industrial em refinarias de petróleo.....	71
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1 – Efluente Industrial Utilizado.....	75
4.2 – Proposta de Tratamento.....	76
4.3 – Ensaio com o Biofiltro.....	77
4.3.1 – Condições operacionais – 1ª etapa.....	77
4.3.2 – Condições Operacionais – 2ª etapa.....	79
4.3.3 – Inoculação.....	80
4.3.4 – Parâmetros de controle e monitoramento no Biofiltro.....	81
4.4 – Ensaio com o Processo Oxidativo Avançado H₂O₂/UV.....	81
4.4.1 – Condições operacionais.....	82
4.4.2 – Parâmetros de controle e monitoramento do POA.....	83
4.5 - Ensaio com processos de separação com membranas.....	83
4.5.1 – Microfiltração.....	83
4.5.2 – Índice de Densidade de Sedimentos – SDI.....	85
4.6 – Cálculo da Eficiência de Remoção.....	86
4.7 – Metodologia Analítica.....	86
4.7.1 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT). 86	
4.7.2 – Amônia (NH ₄ ⁺).....	87

4.7.3 – Absorbância em $\lambda=254\text{nm}$	87
4.7.4 – Turbidez.....	88
4.7.5 – pH e Temperatura.....	88
4.7.6 – Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	88
4.7.7 – Condutividade.....	89
4.7.8 – Microscopia óptica da biomassa aderida ao biofilme.....	89
4.7.9 – Cromatografia de Íons.....	89
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.1 – Caracterização dos efluentes.....	91
5.2 – Biofiltro.....	92
5.2.1 – Remoção de Carbono Orgânico Total (COT).....	92
5.2.2 – Remoção de Nitrogênio Amoniacal.....	94
5.2.3 – Variação de pH durante o tempo de operação e monitoramento da temperatura.....	96
5.2.4 – Remoção de Turbidez.....	97
5.2.5 – Variação de Condutividade durante o tempo de operação.....	98
5.2.6 – Remoção de UV 254 Abs.....	99
5.2.7 – Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	100
5.2.8 – Caracterização do biofilme por microscopia óptica.....	101
5.3 – Processo Oxidativo – H₂O₂/UV.....	104
5.3.1 – Influencia da lâmpada na reação.....	105

5.3.2 – Influencia da concentração na reação.....	108
5.3.3 – Comportamento da remoção de COT em relação ao tempo de reação.....	113
5.4 – Testes de SDI.....	116
5.5 – Teste com os Processos de Separação com Membranas.....	119
5.5.1 – Microfiltração.....	119
5.5.2 – Osmose Inversa.....	121
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	123
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Foto aérea da REGAP (Petrobras, 2009).....	8
Figura 3.2 – Participação no refino nacional (PETROBRAS, 2009).....	8
Figura 3.3 - Estação de tratamento industrial da REGAP.....	9
Figura 3.4 – Produção de energia e síntese celular no processo oxidativo microbiano (adaptado de RITTMANN e McCARTY, 2001).....	13
Figura 3.5 – Esquema simplificado sobre a degradação aeróbia de poluentes (adaptado BASSIN e DEZOTTI <i>in</i> DEZOTTI, 2008).....	14
Figura 3.6 – Ciclo do Nitrogênio (adaptado de SOARES, 2001 <i>apud</i> BASSIN, 2008).....	15
Figura 3.7 – Classificação dos processos biológicos aeróbios em função do tipo de reator.....	18
Figura 3.8 – Transferência de massa em um biofilme (adaptado de VON SPERLING, 2006).....	20
Figura 3.9 – Configurações para fluxo de efluente, ar e retrolavagem em biofiltros (adaptado de MENDONZA-ESPINOSA e STEPHENSON, 1999).....	24
Figura 3.10 – Espectro da luz e sua divisão (adaptada de LIT UV EUROPE, 2012)	40
Figura 3.11 – Desinfecção causada pela radiação UV (adaptado EPA, 1999b).....	41
Figura 3.12 – Processo de separação por membrana – esquema simplificado.....	50
Figura 3.13 – Modos de operação em processos de separação com membranas.....	55
Figura 3.14 – Diferentes períodos da formação de incrustação na membrana (adaptado de BELFORT, 1994).....	58

Figura 3.15 – Aparato necessário para a realização do teste de SDI (adaptado de TAYLOR <i>et al.</i> , 1996)	61
Figura 4.1: Fluxograma simplificado da origem do efluente utilizado no estudo....	75
Figura 4.2: Sequência de tratamentos avaliada.	77
Figura 4.3: Suporte Biolite® da Degremont (Disponível em: < http://www.degremont.com.br/Documents/Technologies/aguas%20usadas/Biofor/biofor-2008-en.pdf >)..	78
Figura 4.4: Reatores utilizados na 1ª etapa dos ensaios com Biofiltro.....	78
Figura 4.5: Reator utilizado na 2ª etapa dos ensaios com Biofiltro.....	79
Figura 4.6: Esquema simplificado sistema Biofiltro.	80
Figura 4.7 - MBBR do qual foi retirada a biomassa para inocular o Biofiltro.....	80
Figura 4.8 – Reator utilizado para os experimentos com H ₂ O ₂ /UV e seu esquema simplificado.....	82
Figura 4.9 – Sistema de Microfiltração utilizado.....	84
Figura 4.10 – Esquema simplificado do sistema de Microfiltração.....	84
Figura 4.11 – Sistema de Osmose Inversa.....	94
Figura 5.1 – Variação de COT na entrada e saída no biofiltro e a sua porcentagem remoção.....	95
Figura 5.2 – Variação da concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída no biofiltro e a porcentagem de remoção.....	96
Figura 5.3 – Variação do pH durante a operação do biofiltro.....	97
Figura 5.4 – Remoção de turbidez e os valores absolutos para a entrada e saída e porcentagem de remoção da turbidez.....	98
Figura 5.5 – Monitoramento da Condutividade.....	100

Figura 5.6 – Porcentagem de remoção da absorvância em 254 nm e seus valores de entrada e saída.....	101
Figura 5.7 – Porcentagem de remoção de DQO e seus valores absolutos de entrada e saída no reator.....	102
Figura 5.8 - Microfotografias da biomassa aderida ao suporte com um aumento de 100X em A, B e C e de 400X em D.....	103
Figura 5.9 - Microfotografias da biomassa aderida ao suporte com um aumento de 400X.....	105
Figura 5.10 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:1 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	105
Figura 5.11 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:2 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	106
Figura 5.12 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:4 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	107
Figura 5.13 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:1 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	107
Figura 5.14 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:2 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	108
Figura 5.15 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:4 (C:H ₂ O ₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.....	109
Figura 5.16 – Remoção acumulada de COT utilizando a lâmpada de 55 W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	

	109
Figura 5.17 – Remoção acumulada de COT utilizando a lâmpada de 95 W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	110
Figura 5.18 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm utilizando a lâmpada de 55 W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	111
Figura 5.19 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm acumulada utilizando a lâmpada de 95 W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	111
Figura 5.20 – Remoção acumulada de COT utilizando as lâmpadas de 55 W e 95 W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	112
Figura 5.21 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm utilizando as lâmpadas de 55 W e 95W com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	113
Figura 5.22 – Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:1 C:H ₂ O ₂ – 55 W.....	114
Figura 5.23 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:1 C:H ₂ O ₂ – 95 W.....	114
Figura 5.24 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2 C:H ₂ O ₂ – 55W.....	115
Figura 5.25 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2 C:H ₂ O ₂ – 95W.....	115
Figura 5.26 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:4 C:H ₂ O ₂ – 95W.....	116
Figura 5.27 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2 C:H ₂ O ₂ – 55W.....	117
Figura 5.28 – Valores de SDI para concentrações 1:2 e 1:4 com as lâmpadas de 55W e 95W.....	118
Figura 5.29 – Quantidade acumulada de COT removido, SDI e energia fornecida	

ao sistema durante a reação com 1:4 C:H ₂ O ₂ – 95W.....	119
Figura 5.30 – Quantidade acumulada de COT removido, SDI e energia fornecida ao sistema durante a reação com 1:4 C:H ₂ O ₂ – 55W.....	121
Figura 5.31 – Testes de fluxo no sistema de Osmose Inversa.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Refinarias e quantidade de água consumida para processar petróleo (ANP, 2011).....	6
Tabela 3.2 – Processos da refinaria e efluentes gerados por eles (adaptado de BARBOSA, 2007).....	17
Tabela 3.3 – Condições ideais para o processo de nitrificação por micro-organismos (METCALF e EDDY, 1991 <i>apud</i> BASSIN e DEZOTTI <i>in</i> DEZOTTI, 2008).....	26
Tabela 3.4 – Pesquisas sobre biofiltro e seus resultados.....	31
Tabela 3.5 – Potencial de oxidação de varios oxidantes em água (IGLESIAS, 2005).....	32
Tabela 3.6 – Classificação dos POAs (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI <i>in</i> DEZOTTI, 2008).....	34
Tabela 3.7 – Pesquisas sobre POAs e respectivos resultados.....	39
Tabela 3.8 – Características dos diferentes tipos de luz UV.....	41
Tabela 3.9 – Recomendações para o efluente no uso da lâmpada UV (NATURALTEC, 2013).....	42
Tabela 3.10 - Utilização da radiação UV para desinfecção.....	45
Tabela 3.11 – Vantagens e desvantagens do POA H ₂ O ₂ /UV (adaptado de SOUZA, 2011).....	47
Tabela 3.12 – Aplicações do processo H ₂ O ₂ /UV.....	52
Tabela 3.13 – Classificação dos Processos de separação por membranas (adaptado Habert, 2003)	62
Tabela 3.14 – Faixas de SDI e suas implicações em membranas de OI (BAKER,	

2004)	63
Tabela 3.15 – Algumas aplicações do processo de OI (adaptado de Li <i>et al.</i> , 2008)	65
Tabela 3.16 – Artigos sobre PSM.....	72
Tabela 3.17 - Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING e PAWLOWSKY, 2007).....	73
Tabela 4.1: Substâncias e suas quantidades utilizadas no efluente sintético.....	76
Tabela 4.2 – Análises realizadas no efluente antes e após o Biofiltro e suas frequências.....	81
Tabela 4.3 – Condições dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV.....	83
Tabela 4.4 – Condições de operação da membrana FILMTEC BW30-2540.....	91
Tabela 5.1 – Características do efluente industrial recebido durante o período de 17/01/2012 a 29/11/2012, num total de 49 amostras.....	112
Tabela 5.2 – Variação de nitrito e nitrato na entrada e na saída do biofiltro.....	120

1. INTRODUÇÃO

A importância crucial da água em muitos aspectos da saúde humana, do desenvolvimento e do bem-estar é de conhecimento de todos. A água em seu estado límpido é vital para a sobrevivência de todos os organismos e para o funcionamento dos ecossistemas, comunidades e economias. Mas, à medida que a sociedade avança e a população humana cresce, a quantidade e a qualidade da água no planeta fica cada vez mais ameaçada. Com o crescimento populacional, ocorre também o aumento das atividades agrícolas e industriais para suprir essa demanda, atividades essas que necessitam de grandes volumes de água em seus processos.

Um paradoxo ocorre quando está se falando de água, pois sua quantidade no planeta é abundante, no entanto 97,5% do total de água no mundo é salgada e apenas 2,5% é constituído de água doce. Sendo que, destes 2,5% disponíveis, a maior parte é considerada de difícil acesso, como as águas subterrâneas e águas de geleiras (SANTOS, 2005).

O Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Águas (ANA) em 2012, dispõe de 18% de toda água doce superficial da Terra. No entanto, estes recursos hídricos são geograficamente mal distribuídos pela extensão do país. A região amazônica contém 74% do total de água nacional, porém abriga apenas 7% da população do país segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2007. A ausência de água doce mais dramática pode ser vista na região Nordeste, que inclui a maior parte da região semiárida do país. Esta região abrange 18% do território brasileiro e 28% de sua população possui apenas 5% dos recursos hídricos do país e está sujeita a secas recorrentes e severas, fracassos das colheitas e escassez de alimentos.

Desta forma, atualmente busca-se alternativas para evitar o desperdício e proteger os recursos hídricos existentes. De acordo com uma pesquisa realizada pela Agência Nacional de Águas (ANA) em 2012, os setores que mais consomem água são os setores de irrigação, seguido pelo setor urbano e pelo setor industrial, que são responsáveis, respectivamente por 47%, 26% e 17% da captação total de água do país (2373 m³/s). Um ponto importante a ser considerado é que boa parte da água utilizada fica contaminada com substâncias prejudiciais aos ecossistemas existentes nos locais de despejos desses efluentes.

A Organização das Nações Unidas cita alguns dados alarmantes a respeito de águas contaminadas. Em um discurso, datado no dia 22 de março de 2010, Dia Mundial da Água, cita que (ONU Água, 2010):

“(...)A cada dia, milhões de toneladas de esgoto tratado inadequadamente e resíduos agrícolas e industriais são despejados nas águas de todo o mundo.”

Esses efluentes não tratados adequadamente podem contaminar os corpos receptores e estes por sua vez podem se tornar uma via para causar problemas de saúde e até a morte de pessoas. A preocupação é real, tanto que a ONU no mesmo discurso afirma que:

“(...)Todos os anos, morrem mais pessoas das consequências de água contaminada do que de todas as formas de violência, incluindo a guerra.”

O setor industrial tem sido apontado como o mais preocupante, devido ao seu potencial de agressão ao meio ambiente. Pensando nisso, as leis vigentes que prezam proteger os corpos receptores estão ficando cada vez mais rígidas, com isso as indústrias tem se preocupado mais com o controle de seus processos e o lançamento de seus efluentes. A resolução CONAMA 430/2011 estabelece as condições e padrões para o lançamento de efluentes nos corpos receptores. Neste contexto, a prática do reúso é inserida, pois além de reduzir o volume de efluentes descartados, é uma prática viável economicamente e operacionalmente devido às tecnologias hoje disponíveis.

A indústria de refino de petróleo apesar da sua grande evidência econômica, no ponto de vista ambiental necessita de pesquisas e políticas ambientais para melhor atender a qualidade da enorme quantidade de efluente gerado e a complexidade dos contaminantes presentes nesses efluentes.

Como destacado, um grande problema é a geração de grandes volumes de efluentes por essas indústrias, de forma que o reúso industrial seria uma ferramenta ambiental e econômica importante para a redução do volume de efluentes lançados nos corpos receptores. O reúso pode diminuir o impacto causado por esses efluentes de alta complexidade (presença de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos).

Este trabalho visa testar um acoplamento de processos de tratamento de efluentes, com o objetivo de atender aos parâmetros de qualidade de água adequados para o reúso industrial.

A sequência de tratamento estudada foi composta por um processo biológico de tratamento de efluentes, visando a remoção de matéria orgânica e nutrientes, um processo de oxidação avançada para remover a matéria orgânica residual e ao mesmo tempo atuar como uma etapa de desinfecção do efluente e por fim uma etapa com processos de separação por membranas para dar um polimento final no efluente.

Os processos escolhidos foram: Biofiltro para a etapa biológica, H_2O_2/UV na etapa de processos oxidativos e por fim, o sistema de Osmose Inversa.

Os capítulos posteriores vão expor com maior clareza os objetivos da presente pesquisa, bem como a revisão da literatura dos processos escolhidos. No ítem de Materiais e Métodos serão informadas as condições de operação de cada etapa, bem como os critérios usados para analisar a eficácia das mesmas. Todos os valores, análises, explicações e ponderações serão discutidos no capítulo de Resultados e Discussão. Por fim, serão explicitadas as conclusões advindas dos resultados e possíveis sugestões.

2. OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

O objetivo deste trabalho de pesquisa foi reduzir a concentração de carbono orgânico total (COT) e de outros parâmetros do efluente proveniente da refinaria REGAP (MG) para possibilitar o reúso da água de acordo com os limites seguros. Para tanto, foi avaliada uma combinação de processos.

2.2 - Objetivos específicos

1. Observar a formação de biofilme na Biolite[®] e a eficiência de remoção de matéria orgânica residual do efluente da indústria de petróleo pelo biofiltro;
2. Avaliação do POA H₂O₂/UV para a oxidação da matéria orgânica através do acompanhamento da redução de carbono orgânico total (COT) e da medição da absorvância do efluente tratado no comprimento de onda de 254 nm, característico de duplas e triplas ligações;
3. Utilização do POA H₂O₂/UV pós biofiltro para minimizar a bioincrustação na membrana de osmose inversa e realizar a desinfecção do efluente;
4. Investigar a utilização de Microfiltração para a substituição da etapa de processos oxidativos avançados;
5. Avaliar o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) de todos os processos testados;
6. Avaliação dos resultados para melhor atender às condições da membrana de osmose inversa e análise da viabilidade do reúso industrial com os resultados obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O foco central deste capítulo está na fundamentação teórica dos experimentos propostos no trabalho, realizado a partir de pesquisas já realizadas anteriormente nas áreas afins.

Será apresentada uma rápida contextualização da indústria do petróleo e uma revisão bibliográfica sobre os processos utilizados no presente trabalho, como, biofiltração, os processos oxidativos avançados e os processos de separação com membranas.

3.1 - Indústria do Petróleo

3.1.1 – Considerações Iniciais

O petróleo bruto é uma mistura complexa que contém principalmente hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. Estes compostos são combinados de forma variável, conferindo diferentes características aos diversos tipos de petróleos encontrados na natureza. O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com odor característico e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto.

O petróleo é atualmente a principal fonte de energia no mundo, servindo também como base para fabricação dos mais variados produtos, tais como benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e até mesmo medicamentos.

3.1.2 – Refinaria de Petróleo

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que tem como objetivo a transformação da matéria-prima petróleo em derivados. Esse processo se inicia com a destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo

cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada.

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP (gás liquefeito de petróleo), nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, deverão ser tratadas para se transformarem em produtos finais, ou ser enviadas como matéria-prima para outros processos de refino que as beneficiarão.

A fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetida a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são gerados cortes de gasóleos e um resíduo, conhecido como óleo combustível.

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As correntes obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) são enviadas para unidades de tratamento para purificação e produção do produto comercial.

O parque de refino no Brasil, segundo a ANP (2011), é composto por 16 refinarias e possui uma capacidade de refino de 336.394 m³/dia (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Refinarias e quantidade de água consumida para processar petróleo (ANP, 2011).

Refinaria	Município (UF)	Capacidade Nominal
		m ³ /dia
REPLAN - Refinaria de Paulínia	Paulínia (SP)	66.000
RLAM - Refinaria Landulpho Alves	São Francisco do Conde (BA)	44.500
REVAP - Refinaria Henrique Lage	São José dos Campos (SP)	40.000
REDUC - Refinaria Duque de Caxias	Duque de Caxias (RJ)	38.500
REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas	Araucária (PR)	35.000
REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini S.A.	Canoas (RS)	32.000
RPBC - Refinaria Presidente Bernardes	Cubatão (SP)	27.000
REGAP - Refinaria Gabriel Passos	Betim (MG)	24.000
RECAP - Refinaria de Capuava	Mauá (SP)	8.500
REMAN - Refinaria Isaac Sabbá	Manaus (AM)	7.300
RPCC - Refinaria Potiguar Clara Camarão	Guamaré (RN)	5.600
RIOGRANDENSE - Refinaria de Petróleo Riograndense S.A.	Rio Grande (RS)	2.705
MANGUINHOS - Refinaria de Petróleos de Manguinhos S.A.	Rio de Janeiro (RJ)	2.200
LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste	Fortaleza (CE)	1.300
UNIVEN - Univen Refinaria de Petróleo Ltda.	Itupeva (SP)	1.456
DAX OIL - Dax Oil Refino S.A.	Camaçari (BA)	333
Total		336.394

Na Tabela 3.2 estão descritos os processos utilizados no refino do petróleo e os prováveis efluentes gerados em consequência.

Tabela 3.2 – Processos da refinaria e efluentes gerados por eles (adaptado de BARBOSA, 2007)

Unidade da Refinaria	Efluentes Gerados
Armazenamento de óleo Cru e dos produtos	Água de fundo acumulada durante a estocagem (óleo livre e emulsionado, sólidos em suspensão e lama)
Dessalinização do Óleo Cru	Óleo livre e emulsionado, amônio, fenóis, sólidos em suspensão e cloreto
Fracionamento	Sulfetos, óleo, cloretos, mercaptans e fenóis
Craqueamento Térmico	Óleo, amônio, fenol e sulfetos
Craqueamento Catalítico	Águas salinas, óleo, sulfetos, amônio e fenol
Hidrocrackeamento	Sulfetos, fenóis e amônio
Reforma Catalítica	Sulfetos, amônio, mercaptans e óleo
Coqueamento	Sulfetos, amônio e sólidos em suspensão
Polimerização	Sulfetos, mercaptans e amônio
Alquilação	Sólidos dissolvidos e em suspensão, sulfetos e ácido sulfúrico ou fluorídrico
Isomerização	Fenóis e outros materiais que demandam oxigênio
Extração por Solvente	Fenóis, glicóis e aminas
Desparafinação	Solvente
Hidrotratamento	Sulfetos, amônio e fenóis
Desasfaltação	Sulfetos, óleo e amônio
Processos de Adoçamento	Soda cáustica exausta, catalisadores e soluções de tratamento
Fracionamento	Sulfetos, óleo, cloretos, mercaptans e fenóis
Embalagem e Mistura	Óleo emulsionado
Geração de Hidrogênio	Óleo emulsionado, enxofre e fenóis

O refino de petróleo resulta em mais de 2.500 produtos, consumindo grande volume de água para a sua produção e, conseqüentemente, gera um expressivo volume de efluente líquido contaminado, em geral, com hidrocarbonetos.

3.1.3 – Refinaria Gabriel Passos (REGAP)

A Refinaria Gabriel Passos, mais conhecida como REGAP, é uma refinaria de petróleo

da Petrobras localizada na divisa dos municípios de Betim e Ibitié, em Minas Gerais. Foi inaugurada em 30 de março de 1968 e em 1982, grandes obras de ampliação aumentaram em mais de 100% a capacidade de processamento da unidade (Figura 3.1). Em 1994, a REGAP foi a segunda refinaria da Petrobras a ter instalada uma unidade de coque (PETROBRAS, 2012).



Figura 3.1 – Foto aérea da REGAP (Petrobras, 2009)

Além de coque, os principais produtos desta refinaria são: gasolina, óleo diesel, querosene de avião (GLP), aguarrás, asfalto e enxofre. Com uma capacidade instalada de 115mbb/d em 12,5 km² de área, a REGAP representa cerca de 8% do refino nacional. A Figura 3.2 apresenta um gráfico mostrando a participação dos Estados no refino brasileiro.

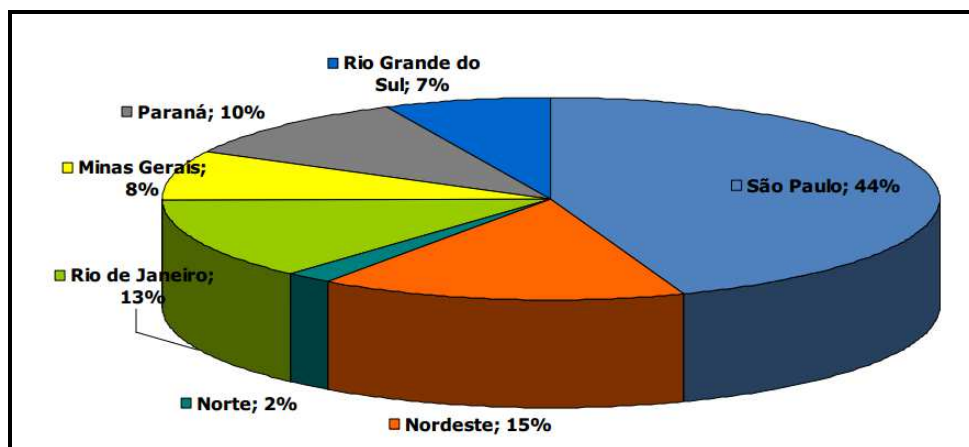


Figura 3.2 – Participação no refino nacional (PETROBRAS, 2009)

A Regap possui uma estação de tratamento de despejos industriais e alguns estudos em escala piloto nessa área. A Figura 3.3 mostra as etapas de tratamento de despejos industriais da refinaria, que descarta atualmente cerca de 300 m³/h de efluente.

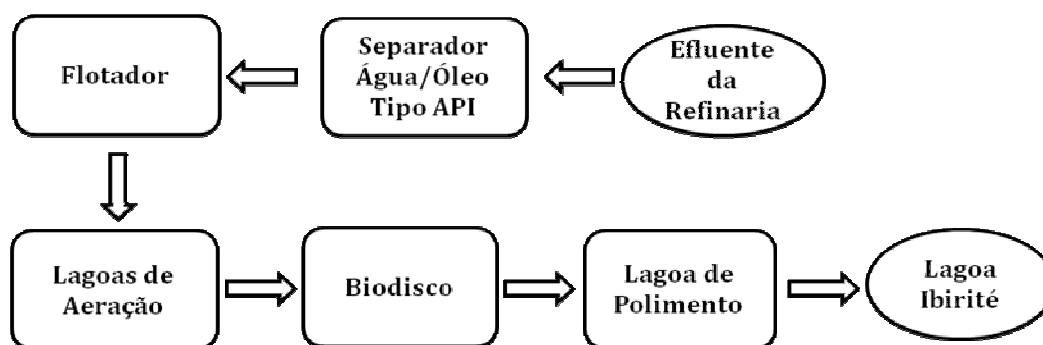


Figura 3.3 - Estação de tratamento industrial da REGAP

Algumas unidades-piloto estão sendo testadas, para a melhoria do tratamento de efluentes que existe hoje. Tratamentos como sistemas de clarificação avançada, filtros de areia de alta taxa e membranas de ultra e microfiltração para remoção de sólidos, carvão ativado para remoção de carga orgânica, MBR para avaliar diferentes fornecedores da tecnologia que empregam membranas distintas e tecnologias de osmose inversa e eletrodíálise reversa para remoção de íons são algumas das tecnologias testadas.

Devido às incrustações biológicas e a redução da vida útil da membrana na etapa de osmose inversa, a linha de pesquisa para esta etapa do processo ainda precisa ser avaliada.

A REGAP contém duas unidades-piloto de OI que visam adequar o efluente para reúso na geração de vapor. Uma das unidades, com capacidade instalada de 2,2 m³/h, é constituída por uma membrana de poliamida suportada em polisulfona microporosa (TORRES, 2006).

A Petrobras estuda técnicas para viabilizar o reúso em torres de resfriamento (processo com maior consumo de água) e outras aplicações, como na geração de vapor.

Unidades-piloto foram instaladas na REGAP visando adequar processos de tratamento e obter parâmetros de processo para o projeto de unidades industriais de tratamento de efluentes visando o reúso. Estas unidades incluem processos de flotação, filtração, processos biológicos e processos com membranas. As tecnologias com membranas, tais como MBR, OI e eletrodialise reversa, vem se mostrando muito eficientes no tratamento do efluente industrial e já estão sendo implementadas em alguns projetos de reúso (PETROBRAS, 2011).

3.1.4 – Tratamento de efluentes em refinarias

Os efluentes de refinarias de petróleo têm como uma das principais características uma grande parcela de contaminantes orgânicos, os quais contribuem para valores elevados de DQO. Por isso, a grande preocupação ao se projetar uma estação de tratamento em refinarias de petróleo é a remoção desses compostos, visando principalmente adequar os teores de óleos e graxas na legislação ambiental vigente. No entanto, dependendo dos tipos de processo utilizados pela refinaria, alguns compostos, tais como, fenóis, nitrogênio amoniacal, benzeno e sulfetos devem, individualmente, merecer uma atenção especial (SAVELSKI e BAGAJEWICZ, 2000).

Segundo FONTANA et al. (2002), os processos na indústria química e petroquímica fazem intensivo uso de água. Como resultado, correntes de efluente líquido contendo poluentes são geradas. Devido a restrições impostas por legislações ambientais e razões econômicas, existe um grande interesse em reduzir este consumo de água, assegurando que o nível de contaminação do efluente a ser descartado não ultrapasse o determinado pelas legislações vigentes.

Os efluentes aquosos de uma refinaria de petróleo se diferem muito, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminante. Alguns dos principais contaminantes comumente encontrados são (BISWAS e ARAR, 1988):

- Hidrocarbonetos livres e emulsionados;
- Fenóis, incluindo metil e dietil fenóis;
- Mercaptanas;
- Sulfetos;
- Amônio.

Os tratamentos possíveis a serem aplicados em efluentes industriais são: o tratamento preliminar, tratamento primário, secundário e terciário.

O tratamento primário, que engloba, por exemplo, a floculação e a sedimentação, têm como finalidade a remoção dos sólidos suspensos, sólidos grosseiros e de parte da matéria orgânica.

A floculação é uma etapa do processo de tratamento de água em que, após adicionar-se os coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de alumínio) ou FeCl_3 (cloreto férrico), as partículas em suspensão se tornam pequenos flocos que irão aumentando de tamanho por agregação, através de adsorção, das partículas dissolvidas ou em estado coloidal decantando (KUNZ *et al.*, 2002).

Apesar de uma parte da matéria orgânica ser removida nos tratamentos preliminar e primário, a matéria orgânica solúvel permanece no efluente, sendo então, necessária a utilização do tratamento secundário de forma complementar.

O tratamento secundário é responsável pela remoção da matéria orgânica biodegradável, através de processos biológicos. Como exemplo de tecnologias aplicadas nessa etapa de tratamento, pode-se citar o lodo ativado, filtro biológico, entre outros.

O tratamento terciário é utilizado para a remoção de matéria orgânica solúvel recalcitrante, bem como inorgânicos específicos (fosfatos, nitratos e metais pesados). Nessa etapa é comum a aplicação de tratamentos como adsorção, precipitação e oxidação química, tendo como destaque os processos oxidativos avançados por apresentarem alta eficiência (BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008). Como exemplo de

tratamento terciário pode-se citar além dos POAs, a adsorção com carvão ativado e a osmose inversa.

Segundo SAIEN & NEJATI (2007), a fração aromática não é facilmente degradada pelos tratamentos convencionais, além de ser a fração mais tóxica. Técnicas avançadas para remoção desse tipo de poluente têm sido avaliadas e empregadas em muitas refinarias. Os tratamentos primários, como a separação água e óleo em separador API e os tratamentos secundários, como o sistema de lodos ativados, são comumente utilizados em refinarias.

O processo de tratamento de efluente a ser aplicado em uma refinaria, assim como em qualquer indústria, depende das características do efluente produzido, dos objetivos a ser alcançados e da área disponível para a implantação do mesmo.

3.2 - Processos Biológicos de Tratamento de Efluentes

3.2.1 – Considerações Iniciais

Os processos biológicos para o tratamento de efluentes são processos amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais e domésticos há muito tempo. Sua grande aceitação se deve às suas vantagens de caráter econômico e também operacional.

Tratamentos biológicos de efluentes envolvem a transformação de contaminantes orgânicos biodegradáveis, sejam eles dissolvidos ou em suspensão, em compostos mais simples (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2S e outros) por meio dos ciclos metabólicos dos micro-organismos (WEI *et al.*, 2003).

Os processos biológicos são dependentes da ação de micro-organismos e reproduzem, em uma unidade previamente projetada, os fenômenos biológicos que ocorrem naturalmente. Em outras palavras, os sistemas biológicos empregados no tratamento de águas residuais consistem em protótipos artificiais, compactos e concentrados de processos naturais (BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008).

Nas células microbianas ocorrem as reações responsáveis pela transformação dos poluentes, que são assimilados como fontes de carbono nas etapas dos processos químicos denominados metabolismo. Estas podem ser divididas em duas categorias (LA RIVIÉRE, 1980 *apud* VON SPERLING, 1996):

- Catabolismo: são as reações referentes à produção de energia na célula a partir da degradação de substratos. É nessa etapa que ocorre a assimilação do poluente como matéria carbonácea e nitrogenada necessária para a realização do processo;
- Anabolismo: são as reações referentes ao crescimento e reprodução celular com o auxílio da energia liberada no catabolismo.

A remoção de matéria orgânica pode ser realizada por catabolismo oxidativo ou fermentativo. No catabolismo oxidativo a matéria orgânica (doador de elétrons) é oxidada através de agentes oxidantes, como o oxigênio, nitrato ou sulfato que são usados como os aceptores finais de elétrons (reação redox), liberando energia para que outra fração de elétrons do doador seja convertida em novas células. A Figura 3.4 apresenta um esquema mostrando a produção de energia e a produção de novas células microbianas.

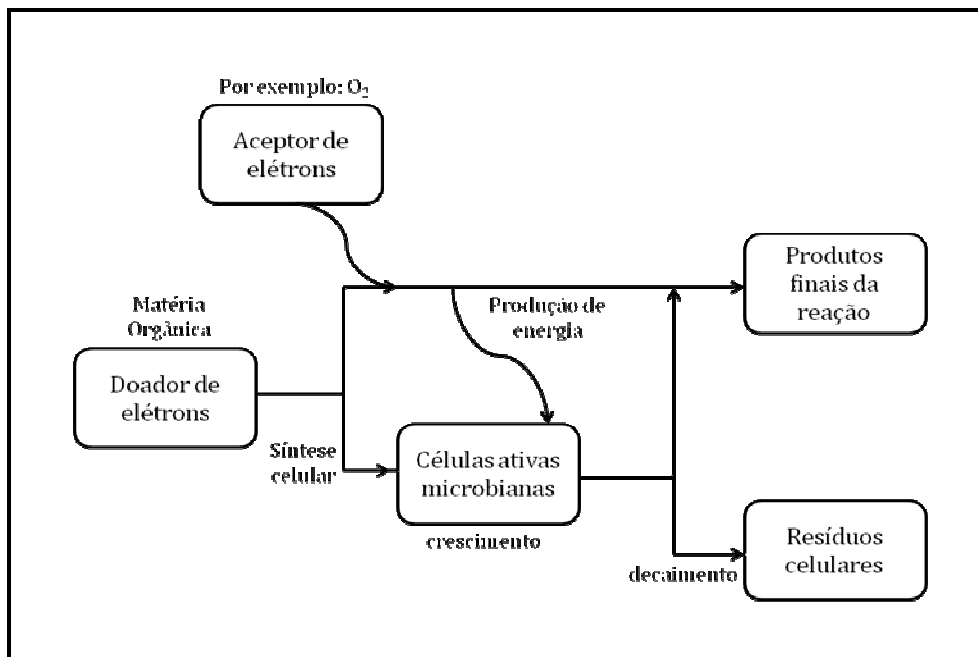


Figura 3.4 – Produção de energia e síntese celular no processo oxidativo microbiano (adaptado de RITTMANN e McCARTY, 2001).

Quando vários agentes oxidantes (aceptores de elétrons) estão presentes, o primeiro a ser utilizado é aquele que produz maior quantidade de energia. Por isso, mesmo com a presença de outros agentes oxidantes, o oxigênio dissolvido é o primeiro a ser utilizado como acceptor de elétrons.

Obviamente que nem toda a matéria orgânica presente no efluente será transformada, sendo as substâncias mais resistentes denominadas recalcitrantes.

3.2.2 – Degradação aeróbia da matéria orgânica

O objetivo principal, em geral, dos processos biológicos é a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. A degradação biológica, como indicado na Figura 3.5, inicia com a etapa de adsorção dos poluentes na superfície da estrutura microbiológica. Após algumas transformações ocasionadas devido à atuação de enzimas extracelulares, as moléculas são então inseridas nas rotas metabólicas de catabolismo (produção de energia para as atividades celulares) ou anabolismo (crescimento e reprodução celular).

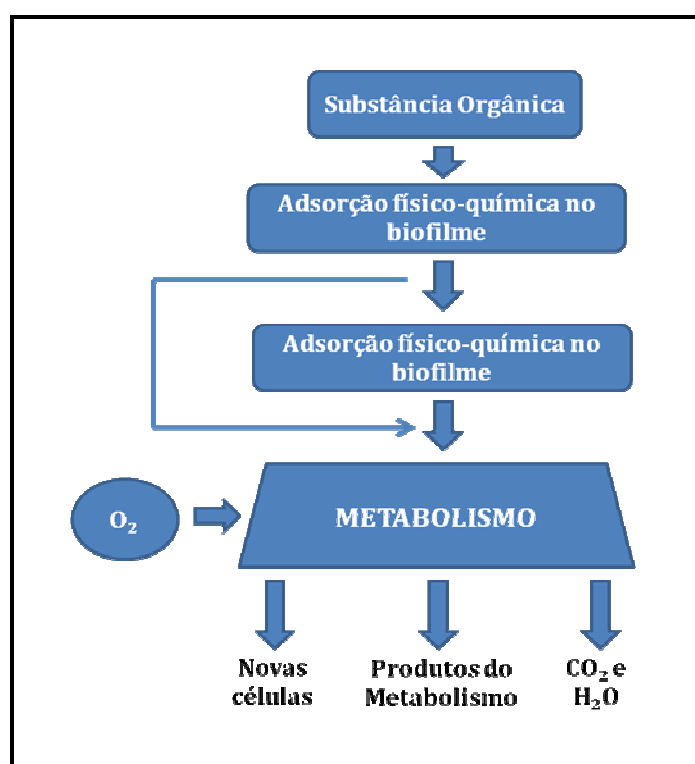


Figura 3.5 – Esquema simplificado sobre a degradação aeróbia de poluentes (adaptado BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008)

A oxidação bioquímica por via aeróbia apresenta um alto rendimento energético, tornando possível a produção mais elevada de células do que em outros processos, como, por exemplo, as reações anaeróbias (VON SPERLING, 1996).

3.2.3 Conversão da matéria nitrogenada

A preocupação na remoção de nitrogênio no tratamento de efluentes se faz necessária por uma série de motivos. A sua presença favorece o crescimento de bactérias e algas, e em excesso esse crescimento consome grande quantidade do oxigênio dissolvido do meio. Desta forma, o efluente com uma quantidade alta de nitrogênio ao ser descartado em um corpo receptor poderia ocasionar a eutrofização de um corpo receptor.

O alto consumo de oxigênio dissolvido pode acarretar uma mortandade de peixes e de outros organismos aquáticos por asfixia. Além disso, pode ocasionar também, o aparecimento de toxicidade no corpo receptor, devido ao favorecimento do crescimento desordenado de algas. Algumas delas liberam toxinas através de suas rotas metabólicas (AVNIMELECH, 1999).

No meio ambiente, o nitrogênio pode ser encontrado mais frequentemente na forma de amônia (NH_3), amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio gasoso (N_2). O nitrogênio amoniacal pode se apresentar na forma de amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+), a proporção vai depender do pH e da temperatura do meio (ANTHONISEN *et al.*, 1976). Todas essas formas estão correlacionados no chamado ciclo do nitrogênio, como pode ser observado na Figura 3.6.

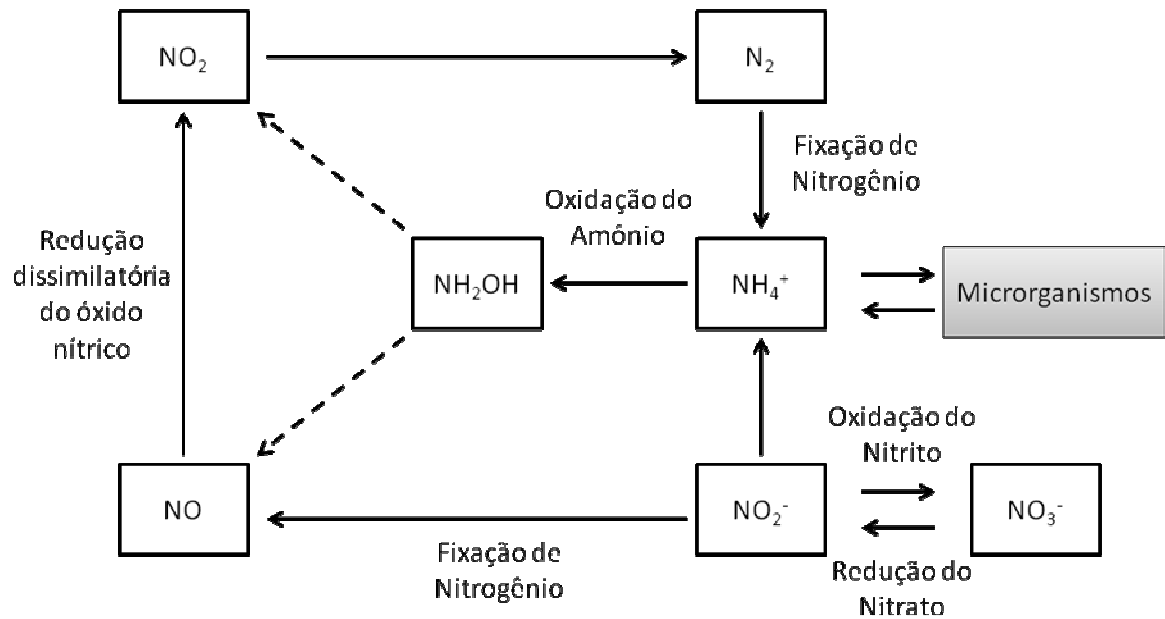


Figura 3.6 – Ciclo do Nitrogênio (adaptado de SOARES, 2001 *apud* BASSIN, 2008)

A eliminação do nitrogênio de águas residuais é realizada em duas etapas: nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação o amônio se transforma em nitrito e posteriormente em nitrato em condições aeróbias, tendo o oxigênio como acceptor de elétrons. Já na segunda etapa, a desnitrificação, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso, essa etapa ocorre em condições anóxicas, tendo o nitrato como a substância acceptora de elétrons (MADIGAN *et al.*, 1997; UEMOTO e SAIKI, 2000).

A nitrificação é tida como a etapa limitante do processo, sendo realizada coletivamente por dois grupos de bactérias. Bactérias dos gêneros *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosolibrio*, participam da primeira etapa do processo de nitrificação (nitritação) onde ocorre a transformação da amônia em nitrito (Equação 3.1) (SUZUKI *et al.*, 1974). A segunda etapa envolve os gêneros *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrosospira* e *Nitrospina* (WATSON *et al.*, 1986; MEINCKE *et al.*, 1992), onde ocorre a mineralização do nitrito em nitrato (Equação 3.2). A Equação 3.3 mostra a reação global de nitrificação. A primeira reação exotérmica libera quatro vezes mais energia do que a segunda (GIBBS e SCHIFF, 1960).

Nitritação:



Nitratação:



Reação Global:



Pela Equação 3.3, através da estequiometria, obtém-se a quantidade de oxigênio que é necessária para a nitrificação. Esse valor encontrado é de 4,57 g de oxigênio para cada g de nitrogênio oxidado. Sendo, 3,43 g de oxigênio na etapa de nitratação e 1,14 g na etapa de nitratação.

As bactérias nitrificantes (autotróficas) apresentam uma velocidade de crescimento mais lenta que as bactérias heterotróficas devido ao menor potencial redox entre a substância a ser degradada (no caso a amônia ou o nitrito) e o receptor final de elétrons (oxigênio). Outro fator que induz a sua baixa velocidade de crescimento está relacionado com a sua necessidade de usar sais inorgânicos como fonte de energia e geralmente não podem utiliza-se de matérias orgânicas. Elas devem oxidar amônia e nitrito para suas necessidades energéticas e firmar o dióxido de carbono inorgânico (CO_2) para preencher seus requisitos carbonícos. Sendo que, a maior parte da produção de energia dessas bactérias (em torno de 80%) é destinada a correção de CO_2 via ciclo de Calvin e a pequena parte restante (20%) para crescimento e reprodução.

Desta forma, a geração de ATP é menor e o crescimento destes micro-organismos é mais lento (MADIGAN *et al.*, 1997). As baixas velocidades de crescimento celular apresentadas pelos micro-organismos nitrificantes aumentam a sensibilidade do processo e o torna mais suscetível a inibições por substâncias químicas.

Temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido são alguns dos parâmetros que influenciam de forma direta nas taxas de nitrificação (BORZANI *et al.*, 2001). Além destes, a concentração de nitrogênio amoniacal, carga orgânica aplicada e a idade do lodo ou biofilme também influenciam.

A temperatura no reator não pode nem ser alta (acima de 40°C) e nem muito baixa (abaixo de 10°C). Altas temperaturas acarretam em alto consumo de oxigênio e de alcalinidade necessário à nitrificação. Em contrapartida, baixas temperaturas diminuem a atividade nitrificante (BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008).

Em relação ao pH, os micro-organismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, com ponto ótimo de operação entre 7,5 e 8,6

(METCALF e EDDY, 1991). A Tabela 3.3 mostra as faixas ideais para operação de processos que visam a nitrificação.

Tabela 3.3 – Condições ideais para o processo de nitrificação por micro-organismos (METCALF e EDDY, 1991 *apud* BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008)

Parâmetro	Valores Ideais
pH	$6 < \text{pH} < 8$
Temperatura	$10^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$
Oxigênio Dissolvido	$> 0,5 \text{ mg/L}$
Nutrientes	$\text{DBO}_5/\text{N}/\text{P} = 100/5/1$

A relação entre carbono e nitrogênio (C/N) é um dos fatores críticos dos sistemas de nitrificação. Principalmente em relação à nitrificação, a sua taxa aumenta substancialmente com a diminuição da relação C/N ou através de altas concentrações de amônio no sistema. Altas concentrações de matéria orgânica, ao contrário, proporcionam condições favoráveis ao desenvolvimento de micro-organismos heterotróficos que competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes (PENG e ZHU, 2006).

3.2.4. Classificações de processos biológicos

Os processos biológicos para tratamento de efluente, comumente, são classificados de acordo com duas características. Uma delas está ligada diretamente a existência ou não de oxigênio em seu processo. Assim, eles são divididos em dois grupos: processos aeróbios e anaeróbios/anóxicos.

Outra classificação muito utilizada é em função do tipo de reator utilizado no processo. Eles podem ser classificados como reatores de biomassa em suspensão ou reatores de biomassa aderida (Figura 3.7). Nos reatores de crescimento em suspensão, não há suporte inerte para a aderência dos micro-organismos, que crescem geralmente floculados. No caso dos reatores aeróbios, o próprio sistema de aeração mantém os

flocos biológicos em suspensão. Já nos reatores com biomassa aderida, há, por exemplo, os suportes poliméricos que podem ser mantidos fixos ou móveis no reator, garantindo a aderência da biomassa sob a forma de biofilme aderido ao meio inerte.

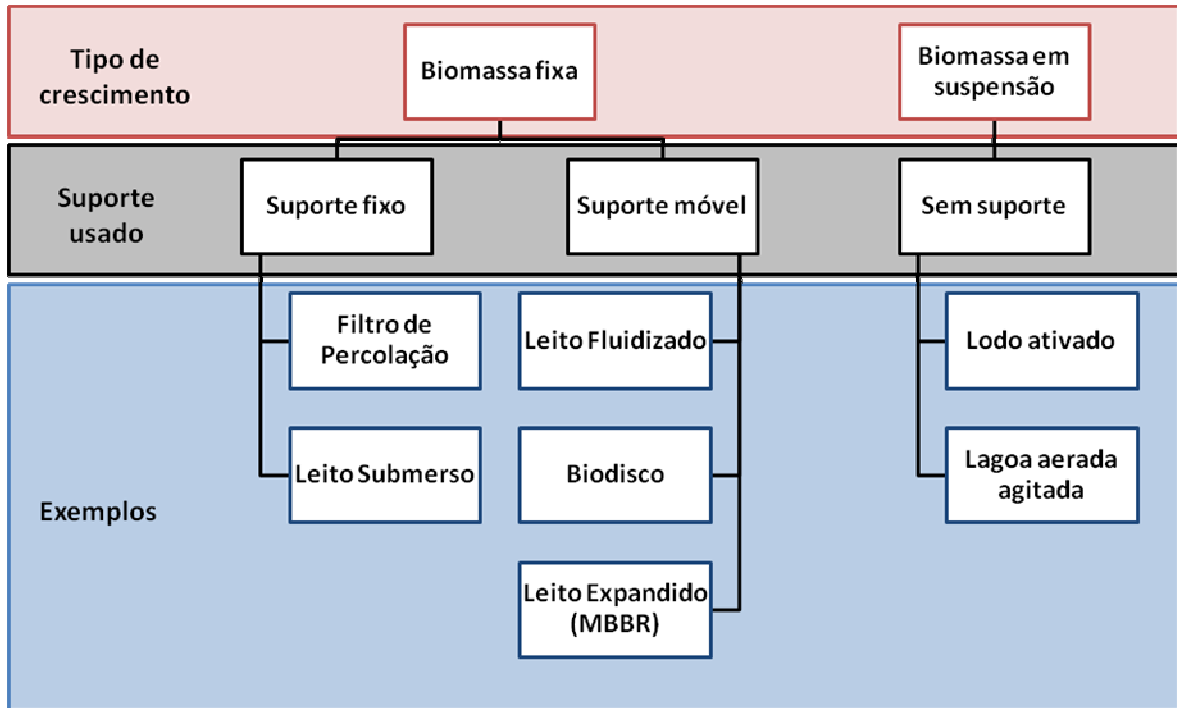


Figura 3.7 – Classificação dos processos biológicos aeróbios em função do tipo de reator.

Os reatores que operam com biomassa em suspensão são os mais utilizados nas indústrias nos dias de hoje, além de serem os mais conhecidos. Esse fato se deve, principalmente, a difusão do processo de lodos ativados, o qual ainda é considerado o principal processo biológico destinado ao tratamento de águas residuais. Esse sucesso do processo de lodos ativados tem relação com seu custo relativamente baixo e por seu grande potencial de degradação.

Em contra partida, necessita-se de uma grande área para sua utilização, desta forma, os reatores com biomassa fixa vêm conquistando espaço por apresentarem maior eficiência e sustentabilidade do que os processos com biomassa em suspensão, especialmente em condições operacionais críticas, como por exemplo, em baixas temperaturas, na presença de compostos inibitórios, com cargas altas ou variáveis (BOONAERT *et al.*, 1999; LEVSTEK *et al.*, 2003 *apud* ROUSE *et al.*, 2007).

Os reatores com biomassa fixa, também conhecidos como reatores com biofilme, retêm os micro-organismos no seu interior, sendo de grande interesse na biotecnologia, especialmente por oferecer condições de adaptação a organismos que apresentam velocidades de crescimento reduzidas. Além disso, podem obter altas velocidades de remoção de poluentes, tempos de retenção hidráulica reduzidos e apresentar boa estabilidade, dependendo da concentração celular, além do fato de que requerem menor área para a sua instalação.

Com o auxílio de suportes, dotados de elevadas áreas superficiais, pode-se acumular grande quantidade de biomassa no interior dos reatores com biofilme. Dessa forma, pode-se imaginar a possibilidade de ocorrer regiões na estrutura do biofilme cuja cinética é controlada pela transferência de massa, podendo ocorrer que a transferência de nutrientes e oxigênio seja mais lenta no interior dos biofilmes, o que pode acarretar em menores velocidades de consumo do substrato (Figura 3.8).

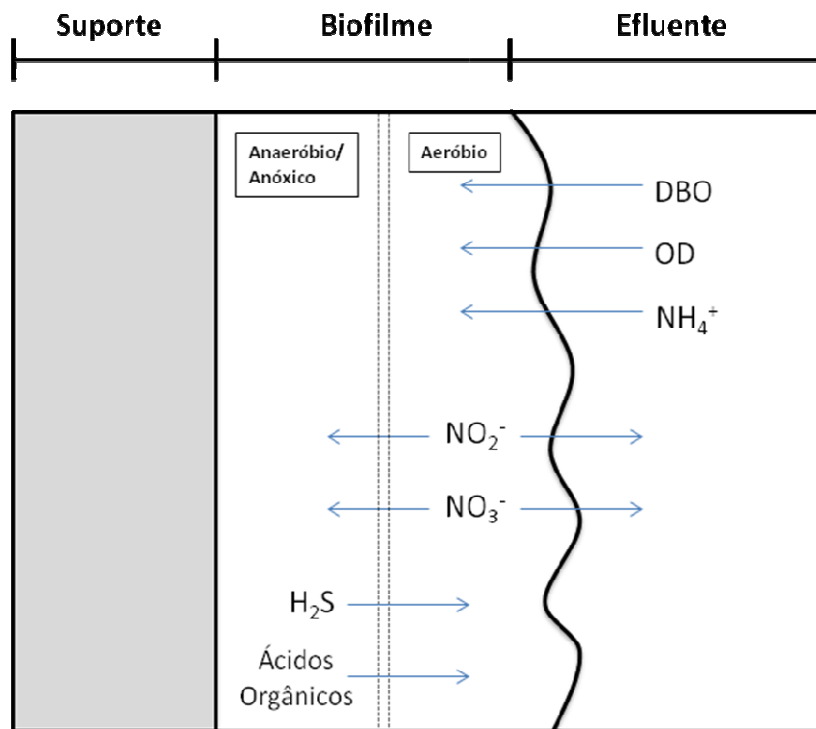


Figura 3.8 – Transferência de massa em um biofilme (adaptado de VON SPERLING, 2006)

Em sistemas com biomassa em suspensão, o transporte de soluto do meio líquido para a célula é um processo relativamente rápido, não sendo a etapa limitante do processo. Em contrapartida, agregados microbianos presentes nos biofilmes são ambientes densamente empacotados, onde o fluxo de líquido é limitado (BASSIN e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008).

O biofilme é definido como uma estrutura complexa de células e produtos celulares com um elevado grau de organização, imobilizados de forma conjunta em uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares, que formam espontaneamente grânulos densos, que crescem aderidos a superfícies sólidas fixas ou móveis onde as bactérias formam comunidades estruturadas, coordenadas e funcionais (DAVEY e O'TOOLE, 2000; NICOLELLA *et al.*, 2000).

O biofilme é composto basicamente por: células bacterianas, polímeros extracelulares produzidos pelas próprias bactérias, produtos de lise celular e hidrólise, material orgânico aderido e compostos orgânicos. Esses compostos vão variar de acordo com a carga orgânica aplicada, hidrodinâmica do sistema (forças de cisalhamento hidrodinâmico, por exemplo) e outras propriedades de operação. Essas vão determinar as propriedades importantes do próprio biofilme. Tais propriedades estão relacionadas com a força de adesão, elasticidade e capacidade de adsorção do biofilme (LIU e TAY, 2001).

Os polímeros extracelulares produzidos pelas células bacterianas são denominados “biopolímeros” ou “polissacarídeos” que atuam como agente de cimentação no biofilme, aumentando a aderência dos micro-organismos ao suporte (KWOK *et al.*, 1998).

Vantagens de uma célula estar contida em um biofilme (FITCH *et al.*, 1999):

- Resistência a desidratação, devido à alta hidratação da matriz de biopolímeros;
- Protegidos de predadores, como os protozoários;
- Capacidade de lidar com variações do afluente.

No caso de reatores com biofilme onde ocorre simultaneamente a remoção de matéria orgânica e a nitrificação, além da competição por substrato, as bactérias heterotróficas e nitrificantes competem por espaço, gerando camadas na estrutura do biofilme. O crescimento mais rápido das bactérias heterotróficas faz com que esse conjunto

microbiano fique localizado nas camadas mais externas do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento da biomassa são maiores, enquanto as bactérias nitrificantes ficam localizadas nas camadas mais profundas do biofilme. Desta forma, uma camada heterotrófica pode se formar sobre a população nitrificante, o que constitui uma desvantagem a essa última, especialmente quando a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio líquido é pequena. Essa limitação de OD, que é resultado do consumo e resistência à transferência de massa através da camada heterotrófica, afeta negativamente o desempenho da nitrificação (DEZOTTI *et al* 2011). O aumento no fluxo de substrato em biofilmes pode ser obtido através do aumento da turbulência hidrodinâmica, mas em contrapartida pode ocasionar um maior desprendimento de biofilme (LIU e TAY, 2001).

3.2.5 - Biofiltro

Biofiltros submersos são sistemas com biofilme aderido a um material inerte, seja ele fixo ou não. Estes podem apresentar a capacidade única de remover sólidos suspensos, matéria orgânica e nutrientes em um único reator. Desta forma, podem ser usados como tratamento secundário ou terciário de efluentes.

A mídia utilizada para a imobilização do biofilme pode ser granular ou estruturada. Quando utiliza-se a mídia granular, o sistema é capaz de remover, além da matéria orgânica, sólidos suspensos ao mesmo tempo, não existindo então a necessidade da utilização de um estágio de separação de sólidos posterior (tanques de sedimentação).

As finalidades do material de enchimento são: permitir o acúmulo significativo de biomassa, com o conseqüente aumento do tempo de retenção celular; melhorar o contato entre os constituintes: afluente e os sólidos biológicos contidos no reator; atuar como uma barreira física, evitando que os sólidos sejam carregados para fora do sistema de tratamento; e ajudar a promover a uniformização do escoamento no reator (ANDRADE NETO *et al*, 1999).

Porém, a principal limitação desses reatores está ligada a obstrução do leito (entupimento ou colmatação dos interstícios), por isso se faz necessária, de tempos em tempos, uma retrolavagem para evitar o entupimento do sistema e o crescimento exagerado do biofilme. Além disso, os compostos que degradam muito lentamente, tais como certos hidrocarbonetos clorados não são indicados para serem tratados através do biofiltro, porque o tamanho de um biofiltro é inversamente proporcional à taxa de

degradação. Uma das grandes vantagens de se utilizar o biofiltro está diretamente ligada ao sistema ser compacto, necessitando de uma pequena área para sua utilização (DEVINNY e CHITWOOD, 2000).

Alguns parâmetros influenciam nas características e na operação dos biofiltros. Dependendo do tipo de mídia ou do fluxo do afluente pode-se ter determinadas vantagens e desvantagens. Por isso, sempre é importante fazer um estudo sobre as características que pretende-se obter no biofiltro para alcançar os objetivos desejados. A seguir será descrito alguns parâmetros importantes para a operação do biofiltro.

a) Hidrodinâmica

As características de fluxo dos reatores são influenciadas pela entrada de líquido, por uma possível entrada de ar, pela forma de retrolavagem, bem como pela mídia utilizada (PEYTON, 1996; VENUGOPALAN *et al.*, 2005). Essas características não são só importantes quanto ao espaço físico do reator, mas também influenciam, ao mesmo tempo, na estrutura física e fisiológica do biofilme.

Os biofiltros, geralmente, operam a velocidades de alimentação de 1 a 10 m³/m²h¹, mas os biofiltros com fluxos ascendentes recentes têm sido capazes de atingir até 90% de remoção de NH₄⁺ utilizando uma velocidade de operação de 30 m³m⁻²h⁻¹ nos tratamentos de água da chuva e de águas residuais diluídas (VEDRY *et al.*, 1994; PELADAN *et al.*, 1997).

Já em relação a forma de alimentar o efluente ao biofiltro, pode-se ter duas configurações: fornecido na parte superior ou na parte inferior do reator. Melhor dizendo, os biofiltros podem ser operados no modo de fluxo ascendente ou de fluxo descendente e isso vai depender das necessidades exigidas (Figura3.9).

As duas formas de operação possuem suas vantagens, no sistemas de fluxo descendente, os micro-organismos nitrificantes, que habitam a parte inferior do biofilme, recebem ar rico em oxigênio (quando existem entradas de ar no sistema), e, portanto, não irão sofrer com limitações de oxigênio, o que é interessante para um processo que visa a nitrificação (GONZALEZ-MARTINEZ e WILDERER, 1991).

Tem sido afirmado que os sistemas de fluxo ascendente, com fluxo de ar/efluente em co-corrente são capazes de lidar com maiores taxas de alimentação do que os sistemas de fluxo descendente. Outras vantagens de se operar em fluxo ascendente são (IILDA e TERANISHI, 1984):

- O tempo de funcionamento do filtro é aumentado;
- Evita-se a formação de bolsas de ar;
- Oxigenação mais eficaz, devido as bolhas não coalescerem;
- Mantem uma ótima proporção área/volume.
- Probabilidade reduzida de problemas com odor, pois o ar ambiente estará em contato apenas com o efluente já tratado.

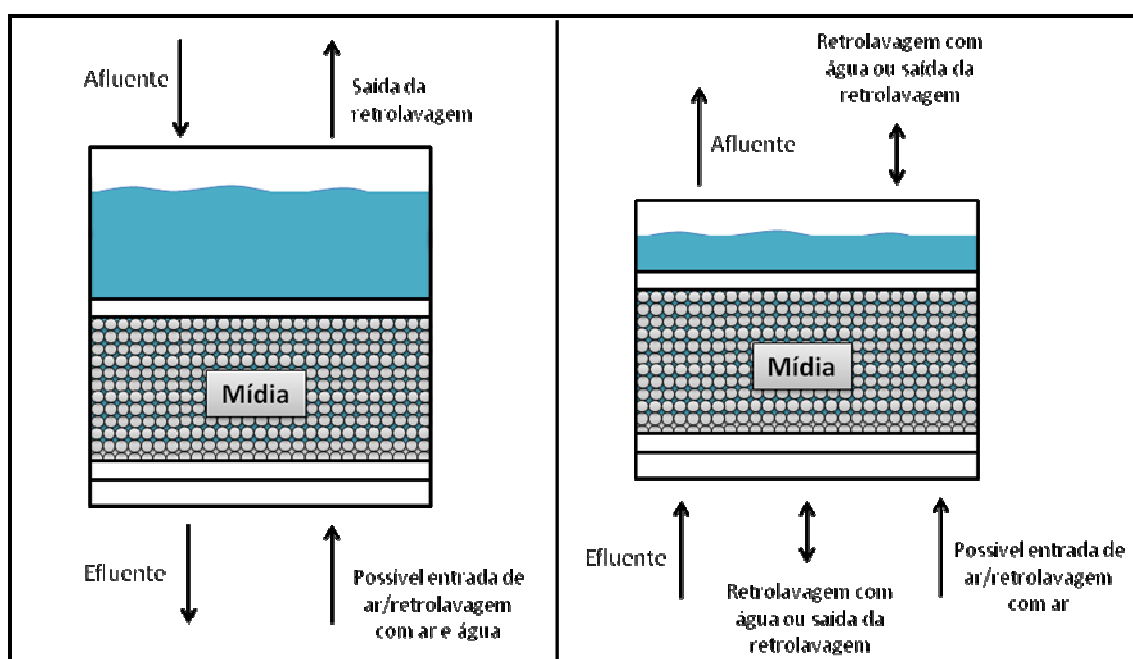


Figura 3.9 – Configurações para fluxo de efluente, ar e retrolavagem em biofiltros (adaptado de MENDONZA-ESPINOSA e STEPHENSON, 1999)

b) Mídia

A mídia usada como suporte para o crescimento do biofilme em reatores biológicos tem uma influência significativa sobre as características hidráulicas e na transferência de massa de oxigênio e substrato. A mídia deve ser resistente ao desgaste e quimicamente estável, com uma área superficial específica elevada e com um peso específico aparente baixo (KENT *et al.*, 1996). Meios granulares podem tanto ser mais densos do que a água para se obter meios submersos como também ser menos densos do que a água para a obtenção de meios flutuantes. Normalmente, os meios mais densos vão necessitar de maiores taxas de fluxo nas retrolavagens e, por consequência, os custos de energia serão

mais elevados. Em escala industrial, os biofiltros operam normalmente com uma profundidade de leito de 2-4 m (PUJOL *et al.*, 1994).

O processo com mídia submersa pode ser usado tanto para configurações de fluxo descendente ou de fluxo ascendente de efluente, enquanto o processo com mídia flutuante é usado apenas em sistemas de fluxo ascendente. As mídias usadas no processo submerso tendem a ser feitas de produtos naturais, tais como xisto ou filossilicatos. Em contrapartida, mídias flutuantes tendem a ser produzidas a partir de produtos sintéticos, como o poliestireno e outros polímeros (VEDRY *et al.*, 1994; ANDERSEN *et al.*, 1995).

A área superficial específica elevada ($1000-1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) dos meios granulares permite uma maior concentração de biomassa no sistema. A remoção de sólidos durante o processo dispensa a necessidade de clarificadores secundários, no entanto, a retrolavagem é necessária para remover o excesso de biomassa e sólidos retidos, o que aumenta o custo inicial e os custos de operação do sistema (DILLON e THOMAS, 1990; SMITH e HARDY, 1992).

O tamanho do material granular afeta diretamente a eficácia do tratamento em termos de remoção física de sólidos. O uso de mídias com grandes dimensões (maiores do que 6 mm) provoca uma redução na remoção de nutrientes e de sólidos através dos espaços vazios e uma diminuição na área disponível para o crescimento de biofilme. No entanto, isso significa reduzir os requisitos de lavagem e, conseqüentemente, os custos operacionais. Usando mídias pequenas (menores que 3 mm) existirá uma maior área para o crescimento do biofilme, embora sejam necessárias retrolavagens mais frequentes e vigorosas (ROBINSON *et al.*, 1994).

A rugosidade da mídia também afeta o desempenho do processo. Mídias com superfícies ásperas fornecem mais locais para fixação de biofilme do que a mídia lisas. Em outras palavras, mídias lisas restringem o crescimento do biofilme, pois os microorganismos não se fixam adequadamente à superfície. Reatores que usam tais mídias podem ser instáveis sob o fluxo de ar variável e altas taxas de alimentação, podendo causar desprendimento do biofilme. Mídia mais ásperas permitem que as bactérias se fixem firmemente a elas, produzindo biofilmes mais estáveis (HARENDRANATH *et al.*, 1996).

Um exemplo de suporte que possui boas características para atender as exigências de uma mídia submersa é a Biolite[®]. A Biolite[®] é um suporte esférico inerte feito de argila expandida, possui diâmetros variando entre 2,5 e 3,5 mm, uma porosidade nominal de

37,95% e um tamanho médio de poros de 0,0664 μm . Possui também uma área superficial específica de 0,6 m^2/g e uma densidade de 1250 g/L (PRIETO *et al.*, 2002; GARCÍA-ENCINA e HIDALGO, 2005). Segundo KARRABI *et al.* (2011), as células microbianas não podem entrar em seus poros e colonizar o espaço poroso interno, a biomassa bacteriana cresce apenas na superfície externa das esferas como biofilme. Apesar da elevada porosidade da Biolite ($\pm 45\%$), os poros disponíveis para as células bacterianas ($> 2 \mu\text{m}$) no interior dos grânulos, representam menos de 5% do volume total de poros, e correspondem provavelmente às rugosidades superficiais das esferas.

3.2.6 – Aplicações do processo biofiltro

O processo biológico de biofiltros tem a vantagem de ter a capacidade de remover sólidos suspensos, matéria orgânica e nutrientes em um único reator. Além disso, a biofiltração pode ser utilizada tanto como tratamento secundário como tratamento terciário de efluentes. Isso vai depender efetivamente dos objetivos a serem alcançados com o processo.

A Tabela 3.4 apresenta alguns trabalhos da literatura, bem como os resultados obtidos em estudos com biofiltros.

Tabela 3.4 – Pesquisas sobre biofiltro e seus resultados

Artigo	Avaliações e Resultados
<p>Abordando a crise de nutrientes: Avaliação de um filtro biológico para atender os baixos limites de descarte de nitrogênio (VISWANATHAN <i>et al.</i>, 2007)</p>	<p>Este artigo descreve a pesquisa realizada para avaliar a viabilidade de remoção biológica de nutrientes através de um filtro biológico de fluxo ascendente anóxico configurado para a desnitrificação (DN) e para atender um limite de descarte de 3 mg de nitrogênio total/L. Uma planta piloto BAF-DN foi operada a taxas nominais de fluxo de efluente que variaram entre 5 e 11,5 gpm/ft^2, obtendo uma média de eficiência de remoção de $\text{NO}_x\text{-N} > 85\%$, com uma remoção consistentemente de 105 $\text{lbs}/\text{ft}^3/\text{dia}$ de nitrato e nitrito. Durante o momento de pico de carga, o fluxo ascendente operou a uma taxa de carga máxima hidráulica de 11,5 gpm/ft^2 e uma carga de nitrato e nitrito de 195 $\text{lbs}/\text{ft}^3/\text{dia}$ a 15,6 $^\circ\text{C}$. Os resultados mostraram que os níveis de SST do efluente ficaram abaixo de 5 mg/L. Os autores concluíram que a desnitrificação é possível nessa configuração modificada desta planta piloto BAF-DN com fluxo ascendente.</p>

<p>Desnitrificação em um reator de leito com biofilme (Biofor) - Experiências com diferentes fontes de carbono (ÆSØY <i>et al.</i>, 1997)</p>	<p>O objetivo deste estudo foi investigar a eficiência da desnitrificação quando lodo hidrolisado e resíduos sólidos orgânicos foram utilizados como fonte de carbono em um reator de leito fixo comparados ao etanol e ácido acético como fonte de carbono. Esgoto sintético foi usado em uma temperatura na faixa de 9 ± 11 °C. A taxa de desnitrificação, o consumo de DQO e a queda de pressão foram acompanhados. A taxa de desnitrificação máxima obtida foi quando o etanol foi utilizado como fonte de carbono e foi aproximadamente de $2,5 \text{ kg NO}_3\text{-N/m}^3\text{d}$. Quando o ácido acético foi utilizado obteve-se uma taxa menor, de $2 \text{ kg NO}_3\text{-N/m}^3\text{d}$. A razão de DQO/NO₃-N requerida com etanol foi de cerca de $4,5 \text{ g DQO/g de NO}_3\text{-N}$. Uma taxa reduzida foi encontrada para efluentes com concentrações inferiores a 15 mg DQO/L. Quando o lodo hidrolisado e resíduos sólidos orgânicos foram utilizados, obteve-se uma taxa de desnitrificação como a do etanol, mas uma relação de $8\text{-}10 \text{ g DQO/g de NO}_3\text{-N}$ foi requerida.</p>
<p>Degradação de fenol por <i>Rhodococcus erythropolis</i> UPV-1 imobilizado em Biolite ® em um reator biológico (PRIETO <i>et al.</i>, 2002)</p>	<p>Células microbianas aclimatadas ao fenol foram aderidas a superfície externa dos grânulos do Biolite®. As células microbianas, quando em crescimento exponencial, aderiram mais rapidamente ao suporte do que aquelas em fase estacionária. A imobilização resultou numa melhoria notável da atividade respiratória das células, e uma fase lag mais curta que antecede a degradação ativa de fenol. Em condições de operação ideais, as células imobilizadas foram capazes de degradar completamente fenol em meio mineral definido a uma taxa máxima de 18 kg m^{-3} de fenol por dia. Uma vez que a biodegradação de fenol em meio mineral definido foi bem estabelecida, um efluente industrial contendo fenol e formaldeído, proveniente de uma indústria de produção de resina foi avaliado. Neste caso, após o condicionamento de águas residuárias (ou seja, o pH, fonte de nitrogênio e concentração de micronutrientes), as células imobilizadas foram capazes de remover completamente o formaldeído e biodegradar o fenol parcialmente a uma velocidade de $1 \text{ kg de fenol m}^{-3}$ por dia.</p>
<p>Tratamento integrado biológico e ozônio de águas residuárias de impressão têxtil (LOTITO <i>et al.</i>, 2012)</p>	<p>Os autores avaliaram um tratamento integrado consistindo de um tratamento biológico, utilizando um biofiltro e um químico com ozônio para o tratamento de um efluente de impressão têxtil. Esse efluente é caracterizado por ter concentrações elevadas de agentes tensoativos e de amônio. Os resultados mostraram que a combinação dos processos assegura cumprir com os limites de descarte direto para todos os parâmetros investigados, operando</p>

	<p>com um valor de carga orgânica aplicada inferior a 1,5 kg COD/m³d e com uma dose de ozônio de 135 mg/L. O processo foi caracterizado por uma produção de lodo baixa de 0,17 kg TSS/kg COD removido.</p>
<p>Destino do N-nitrosodimetilamina, trihalometanos e precursores de ácido haloacético em tratamento terciário incluindo a biofiltração (FARRÉ <i>et al.</i>, 2011)</p>	<p>Neste trabalho, a remoção de N-nitrosodimetilamina (NDMA), trihalometanos (THM) total e cinco precursores de ácidos haloacéticos (AIH) de um efluente secundário por carvão ativado biológico (CAB) foi investigada em escala piloto. Na planta piloto dois meios de filtrantes, areia e carvão ativado granular, foram testados. Além disso, foi avaliado a influência da ozonização antes da filtração no CAB. O destino de quatro produtos farmacêuticos contendo uma porção dimetilamino na estrutura química também foi individualmente investigado. Tanto a formação de NDMA e concentração de cada um dos fármacos estudados foram drasticamente reduzidos após o BAC, mesmo na ausência de pré-ozonização. A remoção de precursores de NDMA foi baixa no filtro de areia, em comparação com a remoção no CAB. Isso sugere que a adsorção pode desempenhar um papel importante na remoção de precursores de NDMA pelo CAB. Contrariamente, os precursores para a formação de THM e AIH são reduzidos em ambos, filtração de areia e BAC, indicando que os precursores para a formação destes são, em certa medida, biodegradáveis.</p>
<p>Biofiltração de águas residuárias da estação de tratamento de efluentes: Remoção eficaz de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e redução de toxicidade (REUNGOAT <i>et al.</i>, 2011)</p>	<p>Este estudo investiga a biofiltração para a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD), fármacos e produtos de cuidados pessoais (PPCPs) e redução da toxicidade. Dois meios de filtragem, areia e carvão ativado granular e a utilização de uma pré-ozonização, foram testados. Os experimentos foram realizados em escala piloto com efluente real. Um estudo anterior mostrou que a atividade biológica se desenvolveu na mídia de filtragem e a remoção de matéria orgânica dissolvida havia chegado a um estado de equilíbrio. Os resultados mostraram que o carvão ativado biológico (CAB) tem um bom potencial para a remoção do COD (35 e 60%) e PPCPs (> 90%), mesmo sem a pré-ozonização. A filtragem em areia mostrou uma melhoria limitada da qualidade do efluente. Os autores confirmaram que a concentração de oxigênio dissolvido pode ser um fator limitante ao processo. Os desempenhos dos filtros CAB foram estáveis durante mais de dois anos, sugerindo que o principal mecanismo de remoção de matéria orgânica e PPCPs é a biodegradação. Os autores concluíram que o processo CAB sem pré-ozonização poderia ser implementado como uma</p>

	opção de tratamento avançado de baixo custo para melhorar a qualidade do efluente em questão.
Novo sistema integrado fotocatalítico-biológico usando bactérias suportadas e TiO ₂ para a mineralização de isoproturon (PARRA <i>et al.</i> , 2000)	A fotodegradação do isoproturon (IP) foi realizada utilizando TiO ₂ suportado em anéis de vidro em um reator coaxial de 1,5 L. Após 60 min de reação, o IP foi completamente eliminado e cerca de 80% do carbono orgânico dissolvido (COD) permaneceu em solução. A solução após a fotocatalise foi avaliada pelos seguintes parâmetros: concentração de IP, do COT dos íons formados, bem como a toxicidade e a biodegradabilidade. Estas análises mostraram que a solução resultante do processo de fotocatalítico é biodegradável e sua mineralização completa pode ser realizada por um processo biológico. Deste modo, um reator combinado fotoquímico e biológico foi utilizado operando em modo semi-contínuo em escala de laboratório. Para a parte biológica do sistema usou-se bactérias suportadas em Biolite®. Neste sistema combinado, 100% de IP e 95% de COT foram removidos.
Influência de padrões de substrato de alimentação sobre o desenvolvimento de biofilme em reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF) (GARCIA-ENCINA e HIDALGO, 2004)	Estudou-se sobre a influência da composição da fonte de carbono para o desenvolvimento de biofilmes microbianos. Este estudo foi realizado em dois reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF) alimentados com efluente sintético. O primeiro reator foi alimentado com ácido acético como fonte única de carbono, enquanto o segundo foi alimentado com águas residuais contendo uma mistura de ácido acético, ácido propiônico e etanol. A Biolite® foi utilizada como suporte em ambos os reatores. Os autores observaram que a concentração de biomassa e a densidade do biofilme são maiores na parte inferior do leito do que nos níveis superiores. O estudo microscópico revelou diferenças importantes na estrutura do biofilme em função do tipo de alimentação utilizados em cada um dos reatores. Em todos os reatores houve a presença predominante de formas filamentosas metanogênicas, muito semelhantes a Methanosaeta (Methanotrix), que formam o elemento estrutural principal do biofilme.
Tratamento de esgoto doméstico usando um filtro biológico anaeróbio-anóxico-óxico com fibras de carbono e aerado com microbolhas (YAMASHITA <i>et al.</i> , 2010)	Avaliou-se a eficiência de um filtro biológico com 3 etapas, sendo anaeróbio-anóxico-óxico, para o tratamento de águas residuais. As concentrações médias de carbono orgânico total (COT), sólidos em suspensão (SS), N total (NT) e P total (PT) no afluente do reator foram de 46, 46, 37 e 5,8 mg L ⁻¹ , respectivamente. Obteve-se um efluente com COT com cerca de 5 mg L ⁻¹ e a concentração média de SS foi de 11 mg L ⁻¹ . Embora a eficiência de remoção média de TN tenha sido de 52%, esta aumentou para mais de 70% quando

	<p>mais amônio era nitrificada a nitrato no leito óxico sob as condições de tempo de residência hidráulico > 1,5 h e de oxigênio dissolvido > 2 mg L⁻¹. Eficiência de remoção média de TP obtida foi de 50%. No leito anaeróbio, 80% de sulfato diminuiu e 59% de carbono orgânico dissolvido (COD) foi removido. Estes resultados sugerem que as bactérias sulfato-redutoras desempenharam um papel importante na remoção de orgânicos e na redução de lodo em excesso no leito anaeróbio.</p>
--	--

3.3 - Processos Oxidativos Avançados

3.3.1 - Considerações iniciais

Efluentes industriais contém, em geral, uma gama de compostos que são caracterizados pela elevada estabilidade química, o que dificulta a sua completa mineralização. Nestes casos, é necessário adotar sistemas reativos muito mais eficazes do que os adotados convencionalmente.

Uma alternativa bastante estudada e consolidada com excelentes resultados são os processos oxidativos avançados (POAs) (RIZZO, 2011; ZOSCHKE *et al.*, 2012; KAULBACH, 1993; SOUZA, 2010). Além de bons resultados, outra vantagem desses processos é a de, geralmente, operarem a temperatura e pressão ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POAs começaram a ser avaliados para tratamento de águas e efluentes somente a partir da década de setenta, e então passaram a ser difundidos no meio científico. Até a década de noventa, vários trabalhos focavam a avaliação e a aplicação dos processos oxidativos em efluentes reais ou também na degradação de contaminantes orgânicos específicos. Mas foi em 1998 que as atenções aos POAs ganharam uma considerável importância, pois foi o ano em que foi publicado o *Handbok of Advanced Oxidation Processes* pela USEPA, reconhecendo o valor dos processos oxidativos avançados como processos promissores na degradação de poluentes (SOUZA, 2011).

Os Processos Oxidativos Avançados se baseiam na geração de um agente oxidante poderoso, que geralmente é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir de um agente oxidativo primário (ESPLUGAS *et al.*, 2002; BHATKHANDI *et al.*, 2002; SARRIA *et al.*, 2004; OLLER *et al.*, 2010). O radical hidroxila possui potencial de oxidação superior aos oxidantes que geralmente são utilizados, como o cloro e dióxido de cloro (Tabela 3.5), apenas o Flúor possui um potencial maior. Outro fato que garante o seu sucesso está ligado a sua não seletividade e às altas constantes de reação (na ordem de 10^6 - $10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) para reações entre radical hidroxila e muitos poluentes orgânicos (GLAZE, 1987).

Tabela 3.5 – Potencial de oxidação de varios oxidantes em água (IGLESIAS, 2005)

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Flúor (F)	3,0
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

O radical hidroxila reage com a maioria dos compostos existentes nos efluentes industriais devido ao seu alto potencial de oxidação. Essa reação vai se dar por via de adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Essas reações levam a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar na completa mineralização dos compostos em CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996).

Os radicais OH podem ser produzidos por meio de reações específicas empregando a radiação UV junto com diversos agentes oxidantes, como o ozônio (O₃), o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou por meio de suportes semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO₂), óxido férrico (Fe₂O₃), óxido de zinco (ZnO), dentre outros. Na presença de catalisadores sólidos, os POA são comumente denominados de processos heterogêneos, enquanto que nas demais situações, são designados de homogêneos (ANDREOZZI *et al.*, 1999, MANSILLA *et al.*, 1997; OLLIS, 1993).

Os processos oxidativos avançados são classificados de diversas formas, mas as mais empregadas estão relacionadas com a presença ou não da radiação ultravioleta e a quantidade de fases presentes na reação. A Tabela 3.6 resume e classifica os processos oxidativos existentes.

Tabela 3.6 – Classificação dos POAs (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI *in* DEZOTTI, 2008)

Processos	Homogêneo	Heterogêneo
Fotoquímico	H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-fenton	Fotocatálise Heterogênea
	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	
Não fotoquímico	O ₃ /OH	
	Reativo de Fenton	O ₃ /Catalisador
	O ₃ /Catalisador	
	H ₂ O ₂ /O ₃	

Entretanto, apesar de apresentar excelentes resultados, os processos fotoquímicos, devido a utilização de fontes de irradiação artificiais, são processos de alto custo. Segundo Raj & Quen (2005) o custo da aplicação dos POA normalmente ultrapassa o valor de US\$ 10,0 por m³ de efluente. Algumas alternativas estão sendo estudadas para

reduzir os custos do processo, como por exemplo, a utilização de energia solar como fonte de luz UV.

Os POAs, de certa forma, são indicados para o tratamento de efluentes industriais com um teor de carbono orgânico dissolvido (COD) relativamente baixo (< 5g/L), já que em valores mais elevados a quantidade de reagentes utilizados poderia encarecer o tratamento. Por isso, uma combinação com outros processos de tratamento, como pré-tratamento ou pós-tratamento, é amplamente utilizada para a redução dos custos e o aumento da eficiência global do tratamento (ANDREOZZI *et al.*, 1999; GAMAL EL-DIN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ *et al.*, 2011).

Como pré-tratamento, os POAs além de remover poluentes existentes no efluente, podem também aumentar a sua biodegradabilidade, transformando uma substância complexa e estável em intermediários menos nocivos que possam ser assimilados nos processos biológicos (KIWI *et al.*, 1994; REYES *et al.*, 1998; MANTZAVINOS *et al.*, 1999; PULGARÍN *et al.*, 1999; PARRA *et al.*, 2000; BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2001; SARRIA *et al.*, 2003).

Já os POAs usados como pós-tratamento servem como um polimento para descarte, após o enquadramento nas legislações ambientais, ao reúso industrial ou remoções de substâncias específicas. Vale ressaltar que esses processos podem ser aplicados também como uma etapa de desinfecção (processos que utilizam irradiação UV), o que é conveniente quando o processo anterior é um processo biológico, principalmente quando se trata de efluentes domésticos ou hospitalares (ACERO *et al.*, 2001; BUFFLE *et al.*, 2006; WERT *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2008; MATILAINEN *et al.*, 2010).

Vários estudos indicam que os processos oxidativos envolvendo ozônio e peróxido de hidrogênio em efluentes de refinaria de petróleo garantem excelentes resultados na remoção de matéria orgânica. Outros fatores que pesam a favor desses processos é a não geração de resíduos e por esse motivo são consideradas tecnologias limpas e também não há transferência de fases como ocorre com o carvão ativo, por exemplo (SOUZA, 2010; STEPNOWSKI, 2002).

3.3.2 – Aplicações de Processos Oxidativos

Vários estudos e pesquisas obtiveram bons resultados no uso dos Processos Oxidativos Avançados como alternativa aos tratamentos comumente utilizados. Esses processos tem se mostrado bastante dinâmicos, pois existe aplicabilidade na remoção de micropoluentes, no auxílio ao reúso industrial, no tratamento de vários efluentes de diferentes origens e diferentes complexidades. Na Tabela 3.7 estão listados algumas dessas pesquisas que demonstram a eficiência desses processos.

Tabela 3.7 – Pesquisas sobre POAs e respectivos resultados.

Artigo	Processos	Efluente	Avaliações e Resultados
Comparação dos processos oxidativos avançados na remoção de matéria orgânica natural (LAMSAL <i>et al.</i> , 2011)	O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Água da superfície de um rio	O processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV mostrou-se mais eficiente na redução de COT e UV254 do que os processos separados. O processo O ₃ /UV apresentou remoções de COT e UV254 de 31 e 88%, respectivamente. O processo H ₂ O ₂ /UV se mostrou o melhor processo no que diz respeito a não formação de trihalometanos e ácido haloacético.
Comparação de diferentes processos avançados de oxidação na degradação de fenol (ESPLUGAS <i>et al.</i> , 2002)	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , UV, UV/O ₃ , UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /UV/H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ e fotocatalise	Efluente com fenol	Nos processos com UV, a maior taxa de degradação foi obtida com o processo H ₂ O ₂ /UV. O reagente de Fenton rendeu os melhores resultados de remoção, chegando a ser cinco vezes maior que a ozonização. Porém, levando em consideração os custos dos processos, a ozonização seria o processo mais interessante.
Estudos de viabilidade: UV/cloro e oxidação avançada para a remoção de contaminantes emergentes (SICHEL <i>et al.</i> , 2011)	UV/HOCl, UV/ClO ₂ e UV/H ₂ O ₂	Efluente com contaminantes emergentes	Os autores avaliaram a redução de custo dos processos UV/cloro em detrimento ao processo H ₂ O ₂ /UV. Redução essa que variou entre 30 e 70%, de acordo com o contaminante emergente estudado. Observaram também a formação de trihalometanos e N-nitrosodimetilamina em quantidades muito baixa, sendo que o último ficou abaixo dos limites de

			quantificação.
Processos de oxidação avançada para o tratamento de efluentes contaminados com óleo mineral (ANDREOZZI <i>et al.</i> , 1999)	O ₃ /H ₂ O ₂ , UV/O ₃	Águas residuais contaminadas com óleo mineral	O processo UV/O ₃ apresentou ótimos resultados para esse tipo de efluente, atingindo remoções que variaram entre 80 e 90% de DQO em 30 minutos de reação. Foi realizado uma modelagem do sistema de reação para avaliar os parâmetros envolvidos. Uma estimativa preliminar dos custos dos POA também foi realizada.
Estudo da degradação de 15 contaminantes emergentes em baixa concentração por TiO ₂ imobilizado em planta piloto (MIRANDA-GARCIA <i>et al.</i> , 2010)	Fotocatálise com energia solar (TiO ₂)	Efluente com contaminantes emergentes	Os autores estudaram a degradação de 15 contaminantes emergentes, cada um com uma concentração inicial de 100 µg/L. A eficiência foi monitorada por ultracromatografia líquida (UPLC-UV) pela remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). Cinco ciclos de fotocatalise foram estudados para maior durabilidade e atividade do fotocatalisador. Após cinco ciclos, embora a fotoatividade do catalisador diminua lentamente, a degradação dos contaminantes continuou a ser observada.
Fotodegradação de ácido aminobenzeno orange 52 por três processos oxidativos avançados: UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ e VIS/TiO ₂ (GALINDO <i>et al.</i> , 1999)	UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ e VIS/TiO ₂	Efluentes contendo corantes aromáticos	Os autores mostraram que tanto UV/H ₂ O ₂ e UV/TiO ₂ podem ser utilizados de forma eficiente para degradar o corante AO52 aminoazobenzeno. Já o VIS/TiO ₂ , do ponto de vista cinético foi o menos eficaz. Um ponto importante no estudo é que foram detectados alguns subprodutos tóxicos da decomposição dos aromáticos pelo processo UV/H ₂ O ₂ , especialmente os derivados de anilina, mas esses subprodutos não foram detectados para ambos os sistemas heterogêneos. Os autores consideraram que nas fotodegradações com TiO ₂ os intermediários gerados nas fases iniciais são absorvidos na superfície do óxido e por isso sofrem uma decomposição mais rápida até a sua transformação completa

			em CO ₂ ou em ácidos alifáticos.
O efeito sinérgico da ozonização e fotocatalise na remoção de cor a partir de água reutilizada (ZOU e ZHU, 2008)	UV/O ₃ , UV/TiO ₂ e UV/TiO ₂ /O ₃		Os parâmetros utilizados para avaliar a eficiência dos processos foram: cor, a absorção em 254 nm e o carbono orgânico total (COT). Os efeitos da concentração de ozônio, a taxa de fluxo de circulação, a intensidade de UV e a taxa de fluxo de entrada de ozônio sobre a eficiência do processo também foram investigados. Os resultados mostraram que a ozonização combinada com o processo fotocatalítico (UV/TiO ₂ /O ₃) é mais eficiente do que a ozonização (UV/O ₃) ou fotocatalise (UV/TiO ₂) sozinhos. O UV/TiO ₂ /O ₃ aumentou a taxa de remoção de COT em quase 50% em comparação com o processo de ozonização, quando este foi utilizado como um pré-tratamento para a fotocatalise heterogênea. Isto pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre fotocatalise e ozonização.
Oxidação avançada de um efluente com tinta: comparação de O ₃ , H ₂ O ₂ /UV-C e TiO ₂ /UV (ALATON <i>et al.</i> , 2001)	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV-C e TiO ₂ /UV	Efluente que simula efluentes de tinturaria	Neste estudo, os autores observaram que para ozonização uma cinética de descoloração quase instantânea e uma taxa de redução razoável de COT, destacando-se dos demais POAs estudados. Foi analisado também a energia necessária para os processos. Para as POAs homogêneas foi calculado em termos de cinética de descoloração. A ozonização e H ₂ O ₂ /UV-C nas condições de tratamento selecionadas foram considerados os mais promissores para a completa descoloração do efluente de tinturaria.
Diferentes estratégias de tratamento para chorume nos países em desenvolvimento (MAHMUD <i>et al.</i> , 2012)	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Lixiviados	O objetivo desta pesquisa foi determinar a técnica de tratamento adequada para o tratamento eficaz de lixiviados. Foram testados: tratamento biológico aeróbio, coagulação química, processo de oxidação avançada (POA). Foram monitorados a

			DQO e a remoção de cor. A maior remoção foi obtida em uma razão molar de 1:3 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e obteve-se 68% de remoção de DQO e 87% de cor.
Comparação de vários processos de oxidação avançada e métodos de tratamento químico para remoção de DQO e cor de efluente de tingimento de poliéster e fibra de acetato (AZBAR <i>et al.</i> , 2003)	POAs (O_3 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Tratamentos Químicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 e FeSO_4)	Efluente têxtil	Foram analisadas as remoções de DQO e de cor de um efluente têxtil. Os POAs mostraram um desempenho superior aos tratamentos convencionais químico, onde a combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ rendeu os melhores resultados (99% de remoção de DQO e 96% para a remoção de cor). Porém, ao analisar a viabilidade econômica, constatou-se que o uso de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ era a escolha economicamente mais viável para o efluente em questão, com remoções um pouco menores, cerca de 90%.

3.3.3 Reações envolvendo o radical OH

A oxidação dos poluentes depende da estrutura do composto em questão. Podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical OH, tais como abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica nas ligações insaturadas e em anéis aromáticos, transferência eletrônica e reação via radical-radical (LEGRINE *et al.*, 1993).

a) Abstração do átomo de hidrogênio

Este tipo de reação ocorre em duas etapas, na primeira ocorre a oxidação de compostos orgânicos pelo radical OH produzindo outro radical, que rapidamente reage com uma molécula de O_2 formando o radical peróxido (Equação 3.4). Posteriormente, a reação leva a mineralização do composto orgânico (Equação 3.5).



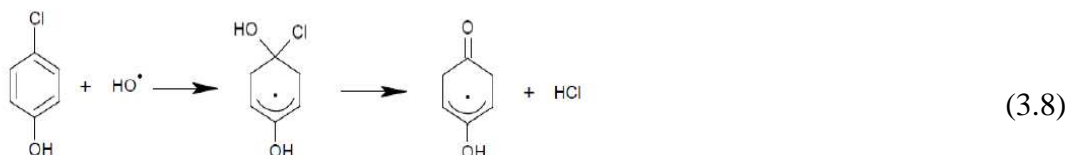
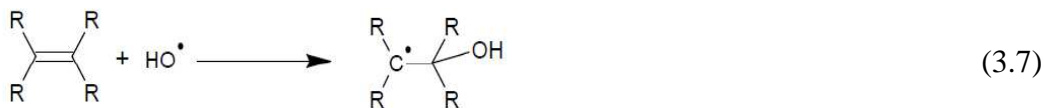
b) Reação radical-radical

Este tipo de reação ocorre quando são gerados radicais OH em altas concentrações, podendo ocorrer combinação dos radicais com a produção de H₂O, como apresentado pela Equação 3.6. Obviamente, essa reação é indesejada, já que inutiliza dois radicais hidroxila, que é a espécie de interesse.



c) Adição eletrofílica

O radical OH reage via adição eletrofílica em compostos orgânicos que possuem ligações duplas e que resulta na formação de radicais orgânicos, como é apresentado na Equação 3.7. A descoloração conseguinte da degradação de compostos aromáticos também é interpretada como um exemplo de adição eletrofílica (Equação 3.8).



d) Transferência eletrônica

Esse tipo de reação ocorre quando são desfavorecidas outras duas reações: as reações de adição eletrofílica e abstração de hidrogênio. A Equação 3.9 apresenta este tipo de reação.



3.3.4 – Radiação Ultravioleta

A luz UV pode ser usada, sob certas condições, para degradar poluentes. Quando uma molécula absorve luz, a sua capacidade de perder ou ganhar elétrons é frequentemente alterada. Transferência de elétrons envolvendo estado animado e o meio de contato (água, oxigênio) pode gerar espécies altamente reativas, como HO· e O^{·-2}, radicais capazes de oxidar uma grande variedade de poluentes.

Alguns contaminantes podem ser dissociados, apenas na presença de luz UV. Para que isto aconteça, o poluente deve absorver luz num comprimento de onda que é o mesmo que a emitida pela fonte de luz. Muitos poluentes orgânicos absorvem a luz em comprimentos de onda mais baixos, especialmente abaixo de 250 nm. Por esse motivo, a luz solar por si só não conduz à sua degradação direta, porque a radiação ultravioleta solar é apenas uma parte muito pequena do espectro solar (BLANCO *et al.*, 2009).

Em uma parte do espectro magnético entre 100 e 400nm se encontra uma região denominada Ultravioleta (UV). Esta por sua vez, é dividida em quatro faixas de comprimento de onda: UV-A, UV-B, UV-C e UV-Vácuo, cada faixa possui características particulares no que diz respeito à ação germicida (Tabela 3.8). A radiação UV se caracteriza como uma radiação eletromagnética com comprimento de onda menor do que a luz visível e maior que os dos raios-X (EPA, 1999a).

Tabela 3.8 – Características dos diferentes tipos de luz UV

Nome	Faixa de comprimento de onda (nm)	Ação Germicida em efluentes	Características
UV-A	315 – 400	Desprezível	Muito utilizada em fototerapias e bronzeamento artificial.
UV-B	280 – 315	Razoável	A mais destrutiva forma de luz UV, está associada ao câncer de pele.
UV-C	200 – 280	Muito boa	Esterilização de água e materiais cirúrgicos

Existe uma série de fatores que influenciam o desempenho das lâmpadas UV-C, os mais preponderantes segundo os fabricantes são: temperatura de operação, tempo de operação, que diretamente influencia o desgaste do eletrodo e flutuações de voltagens. Além disso, outro fator que influencia no desempenho está diretamente ligado ao fato da lâmpada utilizada ser nova ou não, pois a intensidade da radiação UV é muito instável para as 100 primeiras horas de uso. E no caso dela já ter sido bastante usada, deve-se preocupar com a intensidade da radiação, pois normalmente, diminui gradualmente em função do tempo de uso (TINOCO, 2011).

Como pode ser observado na Figura 3.10, o espectro da radiação emitida pelas lâmpadas UV-C tem pico de emissão em aproximadamente 254 nm, que corresponde também, obviamente, ao pico de eficiência germicida da lâmpada (CASTRO, 2004).

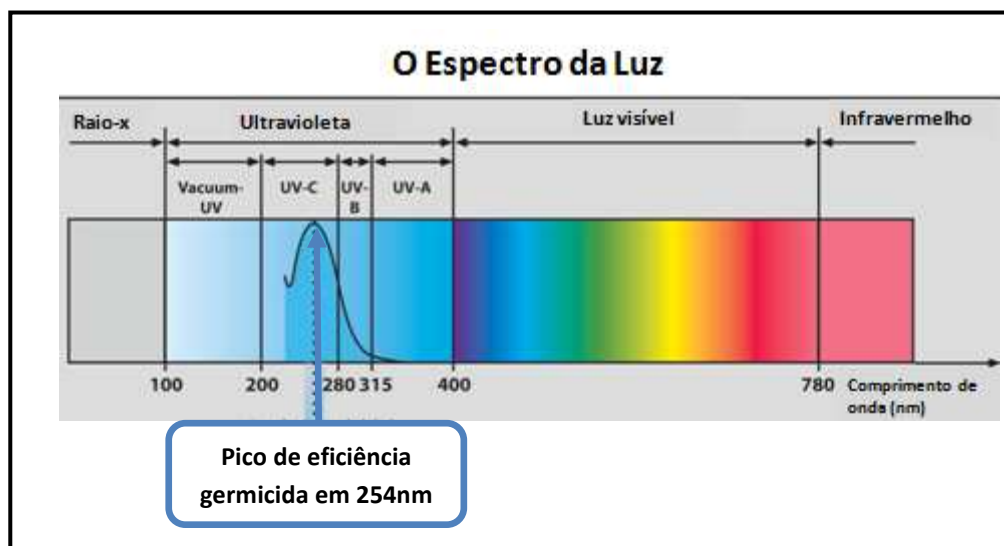


Figura 3.10 – Espectro da luz e sua divisão (adaptada de LIT UV EUROPE, 2012)

A atuação da lâmpada como agente germicida (esquematizada na Figura 3.11) está ligada ao fato dos comprimentos de onda específicos transferir energia electromagnética para o material genético dos micro-organismos causando danos irreversíveis à estrutura do DNA ou RNA. A extensão dos danos depende da exposição à radiação UV. Essa inativação vai ocorrer devido ao retardamento da capacidade dos micro-organismos se multiplicarem (MIERZWA, 2008).

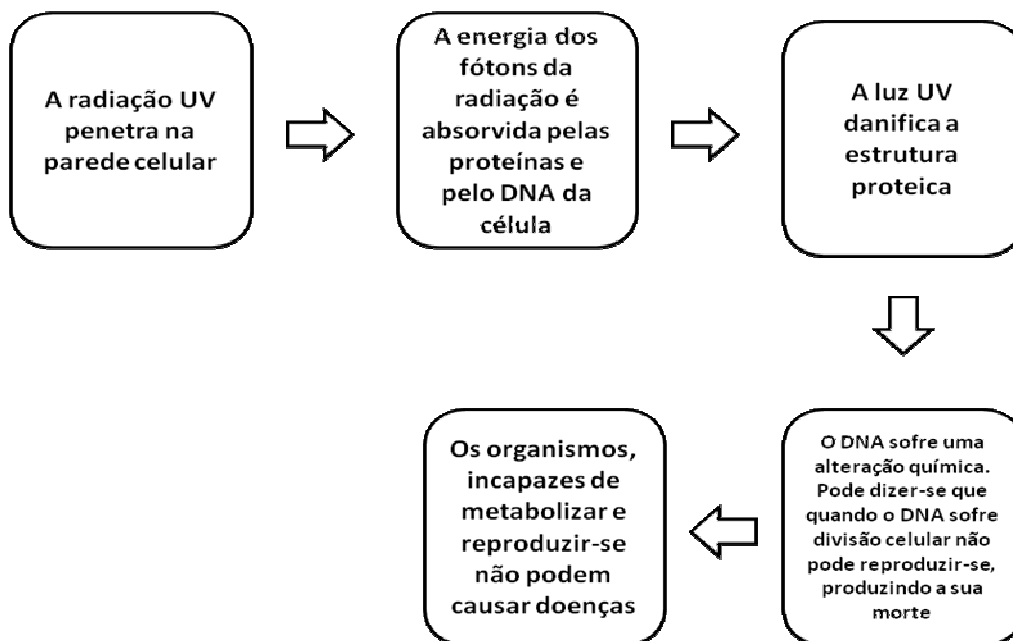


Figura 3.11 – Desinfecção causada pela radiação UV (adaptado EPA, 1999b)

No entanto, para obter um adequado tratamento utilizando a radiação UV, o efluente precisa atender a certas exigências. Pois, se os níveis de alguns parâmetros estiverem acima do indicado, a eficiência do processo pode ser prejudicada. Algumas empresas que fornecem as lâmpadas determinam esses parâmetros, por exemplo, na Tabela 3.9 pode-se ver algumas recomendações da empresa NaturalTec (NATURALTEC, 2013).

Tabela 3.9 – Recomendações para o efluente no uso da lâmpada UV (NATURALTEC, 2013)

Parâmetro	Valor Máximo Aceitável
Turbidez	5 NTU
Sólidos em Suspensão	10 mg/L
Ácido sulfídrico	0,05 mg/L
Dureza total	120 mg/L
Ferro	0,3 mg/L
Manganês	0,05 mg/L
pH	6,5 - 9,5

As doses de radiação UV necessárias para a inativação de micro-organismos variam para cada tipo de organismo e espécie. As bactérias, com a exceção das esporuladas, e os vírus são mais sensíveis a radiação UV. Doses mais elevadas são usadas para a inativação dos protozoários e helmintos, e em alguns desses, como é o caso dos cistos de protozoários e dos ovos de helmintos, altas doses são necessárias, acarretando em custos elevados de energia elétrica (TINOCO 2011).

Algumas vantagens desse processo são (HILSDORF, 2002):

- Por ser um processo físico dispensa a manipulação, transporte e armazenamento de produtos químicos;
- É eficaz na inativação de alguns vírus, esporos e cistos de protozoários, que são considerados resistentes a alguns desinfetantes;
- Não há efeito residual danoso ao homem, animal ou vida aquática;
- É de fácil operação e requer menos tempo de contato quando comparada a outros desinfetantes;
- O reator de desinfecção por radiação UV requer menor área;

Algumas desvantagens desses processos são:

- Efeito limitado sobre outros contaminantes;
- Sólidos suspensos e a turbidez interferem na eficácia da desinfecção;
- Destruição limitada de micro-organismos e vírus (254 nm);
- Técnica de polimento pode ser prejudicada se a concentração de orgânicos na água de alimentação for muito alta.

3.3.4.1 – Aplicações de desinfecção por UV

Na Tabela a seguir (Tabela 3.10) estão listados alguns trabalhos que utilizaram a radiação UV para desinfecção.

Tabela 3.10 - Utilização da radiação UV para desinfecção

Artigo	Avaliações e Resultados
<p>Utilização sequencial de luz ultravioleta e cloro para a desinfecção de água de reúso (WANG <i>et al.</i>, 2011)</p>	<p>Foram analisados processos de desinfecção com radiação UV,, com cloro e com UV seguido de cloro para águas residuais municipais para a inativação de <i>Escherichia coli</i>, <i>Shigella dysenteriae</i> e avaliação da toxicidade. Verificou-se que as bactérias inativadas foram reativadas depois de um dia sem radiação. Com a irradiação com luz fluorescente observou-se um aumento na reparação das bactérias. O aumento da dose UV causou mais danos às bactérias e inibiu o auto-reparo. No entanto, o melhor resultado foi o uso sequencial de 8 mJ/cm² de radiação UV e baixa concentração de cloro (1,5 mg/L), onde conseguiu-se inibir eficazmente a fotorreativação e inativar a <i>E. coli</i> abaixo dos limites de detecção dentro de sete dias. Comparado com a cloração isoladamente, a desinfecção sequencial proporcionou uma redução da genotoxicidade do efluente tratado, em especial para a amostra com a concentração de NH₃-N elevada.</p>
<p>Desinfecção de águas residuais de suinocultura utilizando cloro, ozônio e luz ultravioleta (MACAULEY, 2006)</p>	<p>Este estudo foi realizado para determinar o potencial de desinfecção com cloro, ozônio e radiação UV de bactérias de um efluente proveniente de uma criação de suínos. Os resultados indicam que uma dose de cloro de 30 mg/L alcança uma redução de 2,2 - 3,4 log de bactérias totais. No entanto, o aumento da dose de cloro não aumentou significativamente a desinfecção, devido à presença de bactérias resistentes ao cloro. Já a luz UV se mostrou um desinfetante bacteriano eficaz, mas o seu alto consumo energético ainda é um entrave para a sua utilização. Os autores mostraram que com uma dose de ozônio de 100 mg/L a eficiência de inativação de bactérias pode atingir 3,3 - 3,9 log.</p>

3.3.5 - H₂O₂/UV

O H₂O₂ em solução pode se decompor em espécies radiculares, ou de acordo com o seu potencial de oxidação ($E^0 = +1,77$), também pode reagir diretamente com as substâncias químicas presentes num efluente, oxidando-as. Contudo, seu poder de oxidação pode ser aumentado, segundo ANDREOZZI *et al.* (1999) e ANDREOZZI *et al.* (2003), unindo o mecanismo de degradação por fotólise com radiação UV ao mecanismo químico oxidativo do H₂O₂, o que leva ao H₂O₂ uma cisão homolítica produzindo

radicais OH, conseqüentemente pode propiciar uma maior degradação do que a obtida com a aplicação dos processos de forma separada. Toda substância química possui um espectro característico de absorção onde ocorre essa fissão, em particular o H₂O₂ requer uma emissão do comprimento de onda de radiação UV de 220 nm.

As Equações 3.10 a 3.12 mostram formação do radical HO· sendo que a desejada é apenas a Equação 3.10 e as demais acontecem de forma paralela e mostram a ação do peróxido como capturador de elétrons (BELTRAN, 1994).



Os radicais hidroxila reagem com substâncias orgânicas, geralmente, de acordo com as Equações 3.13 a 3.15 (LEGRINI *et al.*, 1993)



Este processo é influenciado por muitos fatores, como a concentração de H₂O₂, pH, comprimento de onda e da intensidade da radiação, bem como inicial concentração do substrato (SHEN *et al.*, 1996).

Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, concentrações altas de peróxido são necessárias. No entanto, quando está em altas concentrações, o peróxido age como um capturador de radicais OH, tornando o processo menos eficiente, como mostra as Equações 3.11 e 3.12. Assim, a concentração de H₂O₂ deve ser adequada para cada efluente.

O processo oxidativo H_2O_2/UV , assim como todo processo, possuem vantagens e desvantagens quando comparado a outros processos já existentes. A Tabela 3.11 apresenta algumas dessas questões abordadas.

Tabela 3.11 – Vantagens e desvantagens do POA H_2O_2/UV (adaptado de SOUZA, 2011)

Vantagens	Desvantagens
Solubilidade do H_2O_2 em água	Custo do processo
Geração de dois radicais OH por molécula de H_2O_2 fotolisada	H_2O_2 funciona como um “capturador” de radicais hidroxilas
Estabilidade térmica	
Procedimentos de operações simples	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas
Inexistência de problemas de transferência de massa	

3.3.5.1 – Fatores que influenciam o processo H_2O_2/UV

Como já citado anteriormente, alguns parâmetros do processo podem influenciar direta ou indiretamente os resultados. Alguns desses fatores são abordados a seguir.

a) pH

A estabilidade do peróxido de hidrogênio varia em função do pH e da temperatura, sendo que maiores temperaturas favorecem a sua decomposição. Em pH básico também ocorre a decomposição, portanto deve-se ter atenção ao pH do meio reacional.

Andreozzi *et al.* (1999) relataram que a fotólise do H_2O_2 aquoso depende do pH e cresce à medida que condições mais alcalinas são utilizadas por causa do coeficiente de absorvidade molar do anion HO^{2-} . Em pH ácido o efeito dos “sequestradores” de radicais, principalmente carbonatos (Equação 3.16) e bicarbonatos (Equação 3.17), é anulado ao serem decompostos em CO_2 e H_2O (*stripping* de CO_2) e, por isso, baixos valores de pH são normalmente preferidos para o processo H_2O_2/UV .



b) Concentração de H_2O_2

Segundo Tuhkanen (2004), devido ao coeficiente de extinção molar do peróxido de hidrogênio ser baixo ($19,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a 254 nm, a sua concentração inicial no meio deve ser alta a fim de se obter uma grande exposição para formação de radicais OH, que são formados por fóton incidente absorvido no sistema. De fato, Pera-Titus *et al.* (2004) reforçam o uso de condições altamente oxidantes, ou seja, em altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e longos períodos de irradiação UV

c) Forma de adição do H_2O_2

Segundo Bandara *et al.* (1997), a taxa de adição de H_2O_2 pode influenciar na mineralização. Os autores observaram um aumento na taxa de mineralização com a adição de peróxido aos poucos na reação, ao invés de adicioná-lo no início da reação. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo fato do H_2O_2 , mesmo em condições ótimas de operação, poder atuar como capturador de $\text{OH}\cdot$ (Equação 3.11), e ainda pela ocorrência de intermediários que dificulta o alcance do estado pseudo-estacionário. Assim, haverá competição entre os intermediários e o poluente alvo pelo radical $\text{OH}\cdot$.

d) Comprimento de onda e intensidade da radiação

Estes mesmos autores (BANDARA *et al.*, 1997) destacam a dependência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com a emissão da radiação UV, onde o uso de lâmpadas UV emitindo menores comprimentos de onda aumenta a absorvidade do peróxido de hidrogênio e aumentam assim a produção do radical OH.

Apesar de lâmpadas de UV de baixa pressão, que possuem um pico de emissão de 254 nm, serem as mais comumente empregadas, as de média pressão são as mais indicadas para o processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, pois atuam em uma faixa de comprimento de onda, entre 200 – 300 nm, cobrindo a máxima absorbância do H_2O_2 , em 220 nm. Devido à baixa

absortividade do peróxido em 254 nm, alguns reatores utilizam maiores quantidades de lâmpadas de baixa pressão durante o processo como uma maneira de elevar a eficiência.

3.3.5.2 – Aplicações do processo H₂O₂/UV

Na Tabela 3.12 estão listados alguns artigos que reforçam a variedade de aplicações do processo H₂O₂/UV.

Tabela 3.12 – Aplicações do processo H₂O₂/UV

Artigo	Efluente	Avaliações e Resultados
Eficiente remoção de microcistina-LR por UV-C/H ₂ O ₂ em amostras de água naturais e sintéticas (HE <i>et al.</i> , 2011)	Efluente sintético e Águas de diferentes lagos	Foi estudada a remoção de uma toxina de cianobactérias denominada microcistina-LR (MC-LR). Obteve-se uma remoção de 93,9% da toxina em uma concentração de 1mM de H ₂ O ₂ no efluente sintético. Ao estudar a remoção em matrizes reais (lagos), observou-se que a presença de alcalinidade e matéria orgânica, contribuíram para uma diminuição significativa da taxa de degradação de MC-LR.
Formação e remoção de atividade genotóxica durante o processo UV/H ₂ O ₂ e GAC para o tratamento de água potável (HERINGA <i>et al.</i> , 2010)	Água de rio utilizada para abastecimento	Os resultados indicaram que o tratamento com UV/H ₂ O ₂ pode levar à formação de subprodutos genotóxicos, que podem ser removidos por meio de filtração GAC subsequente.
Fotodegradação aprimorada de contaminantes em efluentes de refinaria petróleo (STEPNOWSKI <i>et al.</i> , 2001)	Efluente de refinaria de petróleo	O estudo tinha a finalidade de aumentar a eficiência do tratamento de águas residuais de uma planta de refinaria. A oxidação dos hidrocarbonetos presentes ocorreu em concentrações relativamente baixas de H ₂ O ₂ , a irradiação UV adicional, como já era de se esperar, acelerou o processo devido ao aumento da formação de radicais hidroxila. As substâncias 1,2-dicloroetano e éter t-butil metílico degradaram de um modo semelhante e obteve-se a redução total após 24 h. A taxa de degradação de diclorometano foi a mais baixa das observadas no estudo. A sua máxima redução foi de 83% utilizando a mais alta

		concentração de peróxido aplicada.
Eliminação de resíduos farmacêuticos em esgoto hospitalar, biologicamente pré-tratado, usando a tecnologia avançada de irradiação UV: uma avaliação comparativa (KOHLENER <i>et al.</i> , 2012)	Efluente hospitalar	Foi estudado o efeito da irradiação com UV com diferentes dosagens de H ₂ O ₂ . A eficiência do processo de remoção foi avaliada por análise de 14 micropoluentes normalmente encontrados nesse tipo de efluente. Comparou-se o POA, utilizando lâmpadas UV de baixa e média pressão, com um MBR em questões de remoção e análise de custo-benefício. Os melhores resultados foram obtidos lâmpadas de baixa pressão.
Oxidação de Atrazina em água por radiação Ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio (BELTRÁN <i>et al.</i> , 1993)	Efluente com Atrazina	Estudou-se a oxidação da atrazina na água, por meio de fotólise direta em 254 nm e com H ₂ O ₂ /UV. A influência de bicarbonato/carbonato e de uma substância húmica comercial sobre a taxa de oxidação também foi observada. Dependendo da concentração inicial de atrazina, conversões superiores a 99% foram obtidas com ambos os processos, em menos de 15 min. A taxa de oxidação foi especialmente rápida com a combinação de peróxido de hidrogênio e UV. Na presença de substância húmica as taxas de degradação de ambos os processos diminuem, pois absorve a substância húmica absorve a radiação e e captura os radicais hidroxila.
Estudo da viabilidade sobre a aplicação de tecnologias de oxidação avançada para o tratamento de águas residuais (CHONG <i>et al.</i> , 2012)	Águas residuais	Este estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental para aplicação dos POA no tratamento de águas residuais descentralizada ver melhor o que é isso. Um processo de seleção abrangente e uma avaliação para a aplicação dos POAs para reciclagem de águas residuais e fins de reutilização foram realizados neste estudo. Diferentes processos oxidativos foram avaliados quanto à sua adequação no tratamento de efluentes de uma planta de águas residuais no sudeste de Queensland, Austrália, para produzir água reciclada Classe A ⁺ . Entre as diferentes POAs avaliados, apurou-se que o processo H ₂ O ₂ /UV foi a melhor opção de tratamento, em termos técnicos, benefícios

		econômicos e ambientais.
Oxidação de paracetamol a partir de soluções aquosas por meio de ozonização e sistema H_2O_2/UV (ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003)	Efluente sintético contendo Paracetamol	A oxidação de paracetamol em soluções aquosas foi estudada por ozonização e H_2O_2/UV . Observou-se que ambos os sistemas de oxidação são capazes de destruir o anel aromático do substrato com uma conversão parcial do teor de carbono inicial em dióxido de carbono. Para as condições experimentais adotadas obteve-se graus de mineralização de até 30% e 40%, para ozonização e H_2O_2/UV , respectivamente.
Tratamento de águas cinzas por UVC/ H_2O_2 (CHIN <i>et al.</i> , 2009)	Águas cinzas	Tratamento de águas cinzas (esgoto gerado nas atividades domésticas) por UV-C/ H_2O_2 foi investigado quanto à remoção da DQO. Uma redução de 87% foi obtida depois de se instalar a irradiação durante a noite e subsequente durante 3 h com 10 mM de H_2O_2 . A biodegradabilidade inicial do efluente, DBO_5/COD , era 0,22 e após 2 h de tratamento com UVC/ H_2O_2 , a relação DBO_5/COD foi 0,41, o que indicou o seu potencial como um pré-tratamento para um processo biológico.
Degradação do complexo Pb-EDTA pelo processo H_2O_2/UV (JIRAROJ <i>et al.</i> , 2005)	Efluente sintético contendo PbEDTA/ CdEDTA/ ZnEDTA	A degradação da PbEDTA em solução aquosa pelo processo H_2O_2/UV foi estudada. O efeito do teor de H_2O_2 , pH da solução e presença de nitrato foram investigados. O processo H_2O_2/UV foi eficiente não só para a degradação do complexo PbEDTA mas também para a remoção simultânea de chumbo por precipitação. A presença de nitrato em quantidades significativas, reduziu a decomposição do complexo e a remoção de metal. Os subprodutos de degradação PbEDTA observadas foram NTA, IDA, ácido oxálico e nitrato. A degradação do CdEDTA e ZnEDTA também foi estudada. Verificou-se que a decomposição do complexo EDTA-metal e remoção de metal pelo processo H_2O_2/UV dependem da natureza do metal. CdEDTA e ZnEDTA foram decompostos rapidamente, mas a precipitação do metal não foi obtida.

3.4 Processos de Separação por Membranas

3.4.1 – Considerações iniciais

As membranas ganharam um lugar de destaque na indústria química por apresentarem uma grande variedade de aplicações. A membrana polimérica age como um divisor entre duas fases adjacentes atuando como uma barreira seletiva, que regula o transporte de substâncias entre os dois compartimentos. Obtendo então, duas correntes distintas, permeado e concentrado (Figura 3.12).

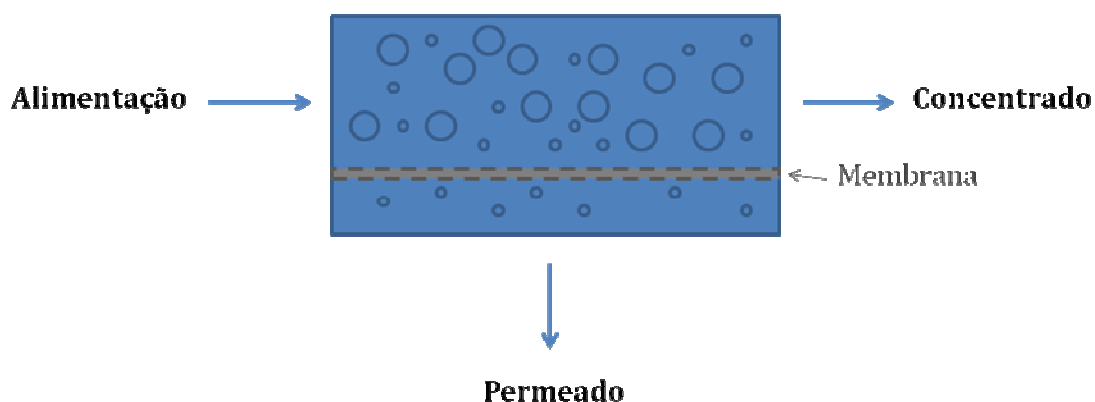


Figura 3.12 – Processo de separação por membrana – esquema simplificado

A propriedade fundamental que é explorada é a capacidade de uma membrana controlar a velocidade de permeação de uma espécie química através dela. As principais vantagens da tecnologia de membranas, em comparação com outras operações unitárias da engenharia química, estão relacionadas com este princípio da separação, ou seja, a seletividade de transporte da membrana. O processo de separação com membranas (PSM) não necessita de aditivos, e pode ser realizado isotermicamente a temperaturas baixas. Em comparação com outros processos de separação térmica, o PSM apresenta um consumo de energia baixo. Além disso, as mudanças de escala dos processos com

membrana, bem como a sua integração com outros processos, são fáceis (ULBRICHT, 2006).

Atualmente, os PSM são aplicados para o tratamento de água e efluentes, concentração e purificação de bebidas na indústria alimentícia, purificação de fármacos, hemodiálise e oxigenação do sangue, dentre outras inúmeras aplicações. Em uma liberação controlada de fármacos, o objetivo central é o de moderar a velocidade de permeação. Já em aplicações de separação, o objetivo é permitir que um componente de uma mistura permeie pela membrana livremente, enquanto que os outros componentes não permeiem. Desta forma, se tem como possibilidades, no uso das membranas, separar, concentrar e purificar diferentes substâncias.

A pureza elevada do produto, um bom rendimento (por seletividade) e uma taxa de transferência elevada (por permeabilidade), ou seja, o desempenho ideal do PSM, só pode ser obtido com condições de processo e membranas adequadas (BAKER, 2004).

Em decorrência das propriedades das membranas, o PSM tornou-se promissor para o tratamento de efluentes, pois é altamente eficiente, econômico e ocupa pequenas áreas (VIAL *et al.*, 1992; OESTERHOLT e BULT, 1993; REITH e BIKENHEAD, 1998).

Entretanto, o baixo fluxo permeado foi, no princípio, um fator limitante nos processos de separação por membranas no mercado industrial. Neste sentido, estudos foram realizados a fim de melhorar a seletividade e a resistência ao transporte. Essas melhorias fizeram com que o PSM se tornasse competitivo no mercado na década de setenta.

Outro grande problema está associado a parte operacional do sistema, que é a redução do fluxo para muito abaixo da capacidade teórica da membrana. A variação típica do fluxo com o tempo é a de uma redução inicial rápida seguida por um declínio longo e gradual do fluxo. A chamada incrustação de membrana é um dos principais fenômenos responsáveis por este declínio. A ocorrência de incrustações afeta o desempenho da membrana, quer por deposição de uma camada na sua superfície ou por bloqueio total ou parcial dos poros (FIELD *et al.*, 1995).

3.4.2 – Classificação dos processos de separação por membranas

As membranas podem ser classificadas de acordo com a força motriz que atua no transporte e também podem ser classificadas de acordo com o seu caráter poroso (de acordo com o tamanho dos poros) ou não (membrana densa) (Tabela 3.13). A partir disso, cada tipo de membrana possui uma determinada aplicação específica, que está diretamente relacionada com as características de separação das mesmas.

Tabela 3.13 – Classificação dos Processos de separação por membranas (adaptado Habert, 2003)

Processo	Força Motriz	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 bar)	Esterilização bacteriana, concentração de células, tratamento de efluentes
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 bar)	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos, tratamento de efluentes
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 bar)	Purificação de enzimas, recuperação de aminoácidos, tratamento de efluentes
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 bar)	Dessalinização de águas, concentração de sucos de frutas, desmineralização de águas, tratamento de efluentes e água de abastecimento, produção de água ultrapura
Diálise (D)	ΔC	Hemodiálise – rim artificial, recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔV	Concentrações de soluções salinas, purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	Pressão parcial $\Delta P_i \Rightarrow \Delta C_i$	Recuperação de hidrogênio, separação CO_2/CH_4 , fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão parcial	Desidratação de alcoóis, eliminação de compostos orgânicos voláteis da água
Permeação de Vapor (VP)	Pressão parcial	Remoção de hidrocarbonetos pesados, recuperação de aromas desidratação de gases

As membranas também podem ser classificadas de acordo com a sua morfologia. Podem ser classificadas como isotrópicas, que são membranas simétricas em sua morfologia, ou anisotrópicas, que não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. O desenvolvimento de membrana para produzir

estruturas de anisotrópicas foi um dos maiores avanços da tecnologia de PSM. Membranas anisotrópicas consistem de uma camada de superfície extremamente fina suportada numa subestrutura muito mais espessa e porosa. Em membranas compósitas, as camadas são normalmente feitas a partir de polímeros diferentes. As propriedades de separação e as taxas de permeação da membrana são determinadas exclusivamente pela camada de superfície, a função da estrutura porosa é servir como um suporte mecânico. As vantagens obtidas com essa configuração estão associadas aos fluxos mais elevados fornecidos.

3.4.3 – Transporte e seletividade em membranas

O transporte passivo através de uma membrana ocorre como consequência de uma força motriz, isto é, uma diferença de potencial químico ao longo da membrana, como por exemplo, concentração, pressão ou um campo elétrico (MULDER, 1996). Além da força motriz, o fluxo do permeado em membranas é também controlado pelos chamados coeficientes fenomenológicos. Esses coeficientes podem ser o coeficiente de difusão (D , Lei de Fick), permeabilidade (L_p , Lei de Darcy), difusividade térmica (λ , Lei de Fourier), difusividade da quantidade de movimento (ν , Lei de Newton) e condutividade elétrica ($1/R$, Lei de Ohm).

Para as membranas não porosas, as interações entre o material da membrana e o permeado dominam a taxa de transporte e de seletividade, desta forma o mecanismo de transporte pode ser descrito pelo modelo de sorção/difusão (GEOGE *et al.*, 2001).

A seletividade de separação entre dois compostos pode ser determinada pela seletividade de sorção ou pela seletividade de difusão (KOROS *et al.*, 1977).

Em membranas porosas, a taxa de transporte e a seletividade estão principalmente relacionadas com a viscosidade e o mecanismo determinado pelo tamanho e diâmetro da partícula. No entanto, as interações de solutos com a membrana pode alterar significativamente o seu desempenho. Em teoria, as barreiras porosas poderiam ser usadas para separações muito precisas, contínuas e de permeabilidade seletiva com base nas diferenças sutis de tamanho, forma e/ou grupos funcionais (ULBRICHT, 2006).

A permeabilidade da membrana e a sua seletividade podem ser completamente controladas pela polarização de concentração (devido ao aumento da concentração de

espécies rejeitadas na superfície da membrana como função do fluxo transmembranar) ou por incrustação da membrana (devido a adsorção indesejada ou deposição na camada de separação dos membrana). Estes fenômenos podem reduzir significativamente o desempenho do processo de separação (HABERT *et al.*, 2003).

3.4.4 – Modos de Operação

Basicamente, existem dois modos de se operar os processos de separação com membranas: a operação frontal clássica ou a operação em fluxo cruzado, também denominada de operação em fluxo tangencial (Figura 3.13).

Na filtração frontal a alimentação se dá perpendicularmente a posição do meio de separação (membrana) e, no decorrer do processo, observa-se uma variação do fluxo permeado. Ao mesmo tempo que o permeado flui pela membrana os rejeitos são retidos e acumulados na superfície da membrana, esse fato está ligado a formação de uma “torta”, que contribui para o aumento da resistência à transferência de massa. Neste modo, devido a deposição do rejeito na superfície do meio filtrante, se faz necessário operar-se permanentemente em regime transiente (CHEREMISINOFF, 1998).

Já a filtração em fluxo tangencial, a solução a ser permeada (corrente de alimentação) é alimentada de forma paralela à superfície da membrana. Isto faz com que o acúmulo de partículas na superfície e no interior do meio filtrante diminua, possibilitando assim que a operação seja conduzida em regime estabelecido (MULDER, 1996).

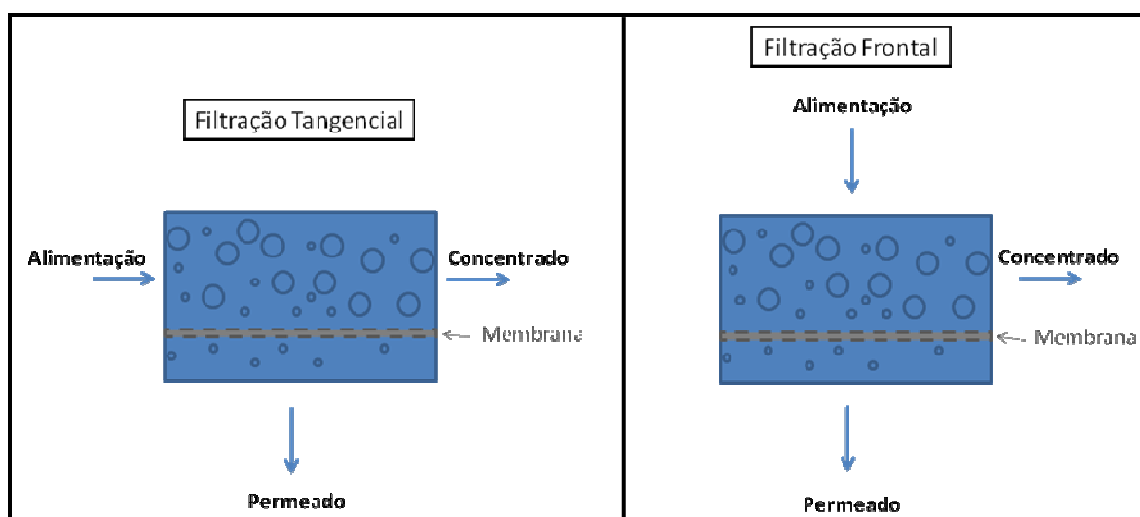


Figura 3.13 – Modos de operação em processos de separação com membranas

3.4.5 - Polarização de concentração e incrustação da membrana

Polarização de concentração é o acúmulo reversível de solutos dissolvidos ou suspensos na interface membrana-solução. Durante a permeação, o soluto é conduzido à superfície da membrana por transporte convectivo, devido ao movimento exercido pela solução de alimentação. Este processo resulta em um aumento da concentração do soluto na superfície da membrana quando comparada à corrente de alimentação, esta diferença gera um perfil de concentração entre a superfície da membrana e o seio da solução (BHATTACHARJEE & DATTA, 1996).

A presença de polarização de concentração geralmente leva a redução do fluxo de permeado, que ocorre através do aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana e, portanto, reduzindo a força motriz da permeação (LI *et al.*, 2008).

Outro problema nos PSM acontece com a deposição de partículas sobre a membrana porosa e no seu interior. É provável que isso ocorra quando o fluxo de permeação é muito elevado em relação aos vários mecanismos de transporte em direção ao seio da solução. Este cenário ocorre mais frequentemente nas membranas de microfiltração quando se deseja permear uma solução coloidal e partículas que têm baixos coeficientes de difusão. Este fenômeno, em conjunto com a adsorção macromolecular sobre a superfície da membrana (tanto na face quanto no interior dos poros), é denominado

incrustação da membrana. Na literatura experimental foram identificados períodos distintos para esse fenômeno (Figura 3.14) (BELFORT *et al.*, 1994).

Período 1 - Rápida sorção interna de macromoléculas.

Durante as fases iniciais de operação, a membrana é imediatamente exposta às macromoléculas dissolvidas da alimentação. Estas macromoléculas dissolvidas são absorvidas na superfície da membrana (a maioria dentro da estrutura da membrana). Desta forma, rapidamente, a velocidade de permeação irá diminuir. Quando todos os locais de adsorção estiverem ocupados, um estado pseudoestável é atingido.

Período 2 – Primeiro acúmulo de subcamada.

Durante este período, as partículas suspensas começam a depositar sobre a membrana aumentando lentamente a cobertura da subcamada. Uma vez que para a maior parte da superfície ainda não tenha sido formada a monocamada, existe pouca influência sobre a taxa de permeado. Partículas isoladas ou aglomerados oferecem pouca resistência ao fluxo de permeação. Com a aproximação da formação da monocamada, o fluxo de permeação começa a diminuir e se chega ao período 3.

Período 3 - Acúmulo de várias subcamadas.

Durante este período, o fluxo de sólidos em relação à membrana se mantém relativamente constante, no máximo. O coeficiente de transferência de massa para o seio da solução é uma constante durante este período, como pode ser visto pela inclinação constante negativa da curva no período 3 na Figura 3.14. Várias subcamadas são construídas, afetando assim, o fluxo cruzado e a velocidades de permeação. A área da secção transversal de fluxo axial é reduzida. Dois efeitos concorrentes acontecem nesse momento que influenciam na velocidade de permeação, sendo um a elevada pressão transmembrana, que proporciona, em um primeiro momento, uma força motriz adicional ajudando no aumento da velocidade de permeação e ao mesmo tempo, comprime as subcamadas, reduzindo assim a velocidade de permeação. Obviamente que, com o crescimento e aumento da densidade das subcamadas, a constante de taxa de fluxo diminui até que se chega ao período 4.

Período 4 - Densificação das subcamadas.

Depois que o crescimento das subcamadas se estabiliza, a taxa de permeação declina bastante lentamente. E o coeficiente de transferência de massa para permear o fluxo é influenciado principalmente pelo rearranjo das partículas na superfície da membrana, e não só pela deposição de sólidos adicionais na subcamada. Esta chamada densificação das subcamadas continua enquanto que a concentração em massa na solução aumenta rapidamente até que a viscosidade a torna nitidamente um fluido não-newtoniano no período 5.

Período de 5 - Aumento da viscosidade

À medida que a concentração de partículas na solução aumenta, a queda brusca da velocidade de permeação é observada. Em adição a estes efeitos incrustantes, também se pode citar uma provável mudança na estrutura dos poros da membrana resultante de uma compactação física (e plasticidade polímero) da membrana, ou mesmo uma degradação química do material polimérico. Porém, estes efeitos sobre o desempenho são geralmente pequenos quando comparados com os fenômenos de incrustação discutidos anteriormente.

Em resumo, vários fenômenos diferentes são responsáveis pela diminuição da taxa de permeação de suspensões que contêm macromoléculas dissolvidas e partículas em suspensão. Em resumo: sorção macromolecular (período 1), deposição de partículas (períodos 2 e 3), rearranjo nas subcamadas (período de 4) e efeitos viscosos não newtonianos (período de 5).

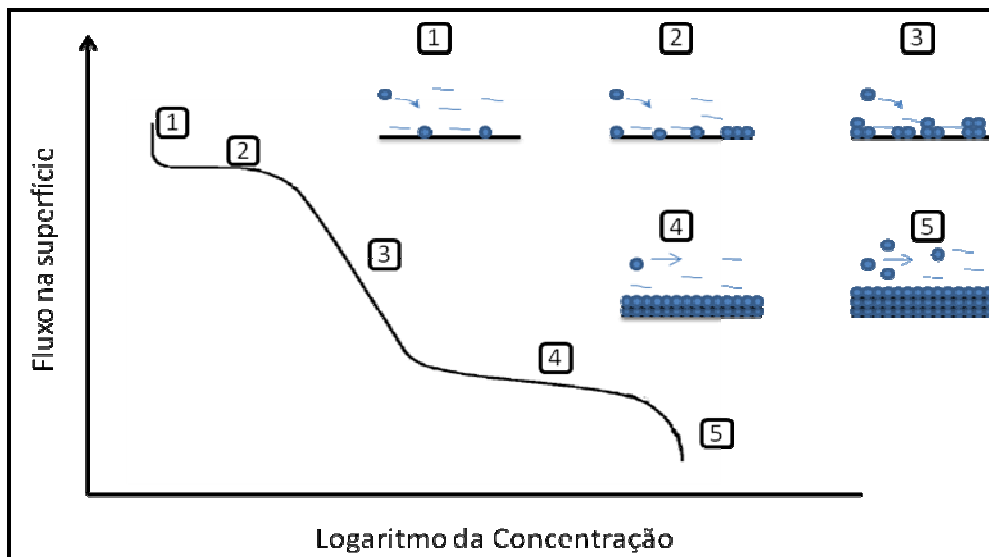


Figura 3.14 – Diferentes períodos da formação de incrustação na membrana (adaptado de BELFORT, 1994)

A utilização da membrana de OI para o tratamento de água é geralmente acompanhada de incrustações na membrana que afeta negativamente a qualidade do produto e o custo de operação (KHAN, et al., 2010). As incrustações sobre a membrana de OI podem ser categorizadas em quatro grupos (FLEMMING, 1997):

1. Incrustação cristalina, tal como deposição mineral;
2. Incrustação orgânica, como a deposição de matéria orgânica;
3. Incrustações por partículas coloidais, como a deposição de argila;
4. Incrustação microbiológica (bioincrustação), que envolve a adesão e crescimento subsequente de micro-organismos sobre a membrana.

Os três primeiros tipos de incrustações podem ser controlados através da redução dos agentes incrustantes na água de alimentação da OI, com pré-tratamentos. Já o controle da bioincrustação é muito mais complicado. Pois, além de reduzir a concentração dos micro-organismos existentes na água de alimentação, o controle da bioincrustação exige esforços adicionais, como o monitoramento e controle dos fatores que afetam o desenvolvimento do biofilme.

A bioincrustação é definida como o acúmulo de micro-organismos acompanhado com a aglomeração de materiais extracelulares na superfície da membrana (HORI e MATSUMOTO, 2010). Quando os micro-organismos aderem à superfície da membrana, eles começam a se agregar, formando um biofilme.

Problemas com bioincrustação podem tornar as técnicas de separação com membranas muito caras. O custo associado ao problema de incrustação biológica em plantas de

tratamento de água é uma combinação de um número de perdas, incluindo as seguintes: deterioração dos equipamentos da planta, diminuição da qualidade e quantidade do produto, necessidade de processos de limpeza extensos, adição de biocidas, necessidade de um processo adicional para o tratamento da água contaminada por produtos químicos anti-incrustantes, custo do trabalho envolvido na limpeza ou substituição das membranas e os custos associados com o tempo de parada da planta (AL-JUBOORI e YUSAF, 2012).

3.4.6 – Microfiltração

A microfiltração é a tecnologia mais antiga utilizando membrana, e os microfiltros foram usados várias décadas antes do uso das membrana de osmose inversa. Industrialmente foram as primeiras produzidas (a primeira patente para membranas microporosas foi concedida para Zsigmondy em 1922) (BELFORT *et al.*, 1994).

O desenvolvimento das membranas de microfiltração (MF) com distribuição de tamanho de poro razoavelmente estreita e, ao mesmo tempo, a utilização bem sucedida do escoamento cruzado, formou uma base para o uso de fluxo cruzado nos processos de OI e Ultrafiltração (UF) (GLIMENIUS, 1985).

A MF é um processo eficaz quando é requerido a concentração de colóides e de material em suspensão numa amostra (partículas de tamanho aproximado 0,1 - 10 μm). Um bom exemplo é a sua utilização como pré-tratamento para um outro processo de membrana (UF, Nanofiltração (NF) ou OI) ou em associação com tratamentos químicos (RENOU *et al.*, 2007). A microfiltração é usualmente operada com pressões relativamente baixas ($P < 50$ psi ou 3,4 bar) e possuem fluxos de permeação muito elevadas (faixas de $10^{-4} - 10^{-2}$ m/s para as membranas não incrustadas) (BELFORT *et al.*, 1994).

As membranas microporosas são utilizadas em diversos segmentos devido à possibilidade de tratar um volume muito maior de água do que os outros métodos. Pode-se citar, além de sua aplicação em tratamento de efluentes, na remoção bacteriológica em águas, clarificação de vinhos e cervejas, purificadores de ar,

purificação de antibióticos, concentração de células, na indústria de laticíneos, na indústria de tintas, entre outras aplicações.

Em sua utilização industrial tem-se que o tamanho do poro deve ser apropriado para o objetivo da separação, sendo que menor tamanho dos poros não é necessariamente melhor, e uma distribuição estreita de tamanhos de poros é também importante. (LI *et al.*, 2008).

A escassez de água levou ao uso generalizado de dessalinização para complementar os recursos de água doce. Enquanto as membranas de osmose inversa (OI) são usadas para dessalinizar a água do mar e água salobra, as membranas de MF/UF podem ser aplicadas como um pré-tratamento da OI, em um sistema de membrana integrado (SMI). O pré-tratamento, em termos de turbidez e índice de densidade de sedimentos (SDI, do inglês *Silt Density Index*), feito por MF/UF foi considerado melhor do que o pré-tratamento considerado convencional para OI (por exemplo, coagulação, sedimentação, filtração). Nos últimos anos, a demanda por MF/UF como um pré-tratamento para OI tem crescido com a necessidade de aumentar o abastecimento de água doce com recursos hídricos não convencionais, tal como água do mar.

Outro fator importante responsável pela demanda sobre os processos de MF/UF foi o desenvolvimento de membranas de fibra oca. Esse tipo de membrana pode ser lavada automaticamente com permeado, o que reduz a necessidade de pré-tratamento extensivo. A possibilidade da adoção da filtração direta (em vez de filtração de fluxo cruzado, onde a água de alimentação é recirculada através da membrana para controlar a incrustação) reduziu o consumo de energia consideravelmente. A incrustação da membrana é controlada por uma lavagem automática muito curta, realizada em intervalos de tempo regulares com o permeado, ou, se necessário, uma baixa dose de desinfetante/oxidante é adicionada à água de lavagem para remover incrustações e restaurar a permeabilidade da membrana. Como resultado dessas inovações, os processos utilizando MF e UF se tornaram uma alternativa de custo competitiva e viável aos métodos convencionais de tratamento de água potável e industrial, também para o reúso de água.

3.4.7 – SDI

O SDI é o índice de incrustação mais comumente usado. É uma medida empírica (norma ASTM D4189-07 de 2007) que mede o potencial da água afluyente depositar sólidos suspensos, colóides orgânicos, hidróxido de ferro precipitado, algas e partículas finas em membrana de OI. Quanto menor o SDI, menor é o potencial para a incrustação de uma membrana pelos sólidos em suspensão.

O equipamento para a realização do teste, conforme ilustrado na Figura 3.15, consiste de um sistema de microfiltração pressurizada equipado com filtros de 0,45 μm de porosidade e diâmetro de 47 mm. A amostra deve ser filtrada a uma pressão de 30 psi (2,1kgf/cm²) (TAYLOR *et al*, 1996).

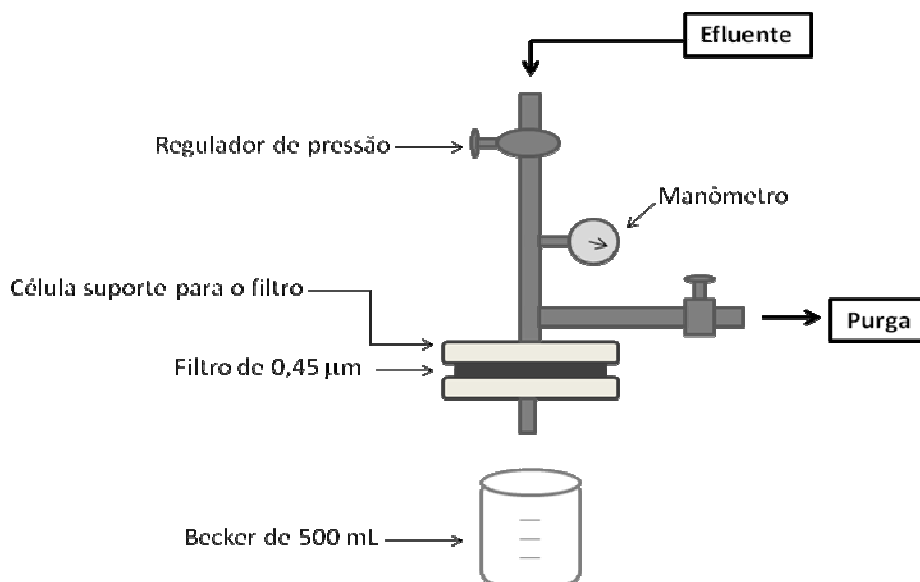


Figura 3.15 – Aparato necessário para a realização do teste de SDI (adaptado de TAYLOR *et al.*, 1996)

O SDI é calculado a partir de três intervalos de tempo: o primeiro intervalo (T_i) é o tempo necessário para a coleta dos primeiros 500 mL de permeado. O segundo intervalo de tempo (T_t) varia de acordo com o teste de SDI desejado, existem padronizado três tempos: o de 5, 10 e 15 minutos, este é o intervalo de tempo entre o término da coleta dos primeiros 500 mL de permeado e o início da coleta da segunda amostra de 500 mL

de permeado. E o terceiro intervalo (Tf) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 500 mL de permeado. O tempo padrão, mais utilizado para o Tt é 15 minutos. O SDI é determinado através da Equação 3.15.

$$SDI = \frac{(100 \cdot (1 - T_i/T_f))}{T_t} \quad 3.15$$

Onde:

SDI = Índice de Densidade de Sedimentos;

Tt = tempo entre as duas coletas de 500 mL (5, 10 ou 15 minutos);

Ti = tempo inicial necessário para recolher a amostra de 500 mL;

Tf = Tempo necessários para coletar a amostra de 500 mL após o tempo Tt (normalmente depois de 15 minutos).

O teste de SDI é um teste de incrustação por filtração frontal. Esse teste não reflete com exatidão as condições de acúmulo de material em sistemas operados por filtração tangencial, ou em sistemas de filtração frontal com retrolavagem periódica da membrana (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

A determinação do SDI é essencial em todos os projetos que utilizam PSM para tratamento de águas e efluentes, mas assume importância especial em sistemas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Efluentes com índices excessivos de SDI podem causar bloqueios irreversíveis nas membranas, por isso devem ser submetidos a algum tipo de pré-tratamento que produza um efluente com características adequadas, para o seu tratamento por membranas (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001). A Tabela 3.14 relaciona os valores do SDI e o que isso implica na operação e na limpeza do sistema de Osmose Inversa.

Tabela 3.14 – Faixas de SDI e suas implicações em membranas de OI (BAKER, 2004)

FAIXA DE SDI	IMPLICAÇÕES
SDI < 1	Vários anos sem incrustação coloidal
1 < SDI < 3	Vários meses operando sem limpeza
3 < SDI < 5	Provável incrustação de partículas, limpeza frequente
SDI > 5	Inaceitável, precisa de um pré-tratamento.

A SDI máximo tolerável também varia de acordo com o projeto do módulo de membrana. Módulos espirais exigem geralmente um SDI inferior a 5, enquanto que os módulos de fibras ocas finas são mais susceptíveis à formação de depósitos e requerem um SDI inferior a 3 (BAKER, 2004).

3.4.8 – Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de separação por membranas utilizada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, por exemplo). A retenção depende do peso molecular, geometria e carga dos solutos.

As membranas de osmose inversa têm sido amplamente utilizadas em diversos processos, sendo a maioria visando produzir águas com maior pureza e qualidade. Alguns exemplos de aplicação são a utilização para o tratamento de água em indústrias, na produção de água potável e reúso em indústrias, como mostrado na Tabela 3.15. Com os avanços da tecnologia de membranas de OI e de outras técnicas usadas como pré-tratamento, o reúso de águas residuais é possível atualmente, pois se tornou uma prática acessível e com altas taxa de recuperação de água (MADAENI, 2010).

Tabela 3.15 – Algumas aplicações do processo de OI (adaptado de Li *et al.*, 2008)

Uso Industrial	Água potável	Tratamento de efluentes e reúso
Água ultrapura, água de caldeiras, indústrias diárias	Dessalinização da água do mar, a dessalinização da água salobra	Água industrial, água na agricultura, água de reúso indireto

A capacidade de membranas para separar pequenos solutos dissolvidos em água é conhecida há muito tempo. Pfeffer, Traube e outros estudaram fenômenos osmóticos com membranas cerâmicas no início dos anos 1850. Em 1931, o processo foi patenteado como um método de dessalinização de água, e o termo osmose inversa foi cunhado (BAKER, 2004).

A expansão das aplicações de membrana de OI promoveu a formulação de diferentes materiais para a sua produção, considerando a estrutura química, as configurações das membranas, a estabilidade química e facilidade de fabricação. Junto com as melhorias das membranas diferentes aplicações foram desenvolvidas (LI *et al.*, 2008).

No processo de Osmose Inversa o fluxo do permeado ocorre no sentido contrário ao fluxo osmótico normal. Ou seja, na osmose, quando duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto, a tendência é que o solvente permeie no sentido do meio mais diluído para o meio mais concentrado até ser atingido o equilíbrio termodinâmico, representado pela igualdade dos potenciais químicos (μ_i) de cada componente em cada solução. Nesta condição, a diferença de pressão hidráulica é equivalente à diferença de concentração, mantendo-se um equilíbrio dinâmico para o transporte do solvente através da membrana (HABERT *et al.*, 2005).

Por ser uma membrana densa, o mecanismo de sorção-difusão é o que realiza a separação desejada, não apresentando, também, escoamento convectivo. Entretanto, o fluxo do solvente é proporcional ao gradiente de pressão, pois este é o principal parâmetro que influencia o seu potencial químico (HABERT *et al.*, 2005). O fluxo de água, J_i , está ligado aos gradientes de pressão e de concentração através da membrana pela Equação 3.20.

$$J_i = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.20)$$

Onde:

Δp = diferença de pressão através da membrana;

$\Delta \pi$ = diferencial de pressão osmótica através da membrana;

A = permeabilidade hidráulica, constante.

Pode-se observar na Equação 3.20, que quando é aplicada uma pressão baixa, ao ponto que $\Delta P < \Delta \pi$, a água flui a partir do diluído para o lado de solução salina concentrada pela membrana por osmose normal. Quando $\Delta P = \Delta \pi$, nenhum fluxo ocorre, porém, ao atingir valores maiores que a diferença de pressão osmótica, ou seja, $\Delta P > \Delta \pi$, o fluxo ocorre de água do concentrado para o lado de solução salina diluída (LI *et al.*, 2008).

Encontram-se vários tipos de membranas de osmose inversa disponíveis no mercado, e a seleção para cada projeto depende tanto da qualidade da água a ser tratada, como da que se deseja obter como produto (permeado). Estas podem ser de alta rejeição, baixa pressão, resistentes a incrustações, entre outras.

3.4.9 – Literatura sobre os processos de separação por membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas são processos que há anos são de grande importância nos tratamentos de efluentes. Sua grande influência está diretamente ligada a sua grande variedade de aplicações. Geralmente, são processos usados para polimento de efluentes que já foram tratados anteriormente com outros processos. A Tabela 3.16 cita alguns artigos que comprovam sua eficiência no tratamento de efluentes com baixa concentração de poluentes, propiciando, inclusive, a possibilidade da aplicação da prática do reúso.

Tabela 3.16 – Artigos sobre PSM

Artigo	Avaliações e Resultados
Papel das membranas e carvão ativado na remoção de desreguladores endócrinos e	O principal objetivo desta investigação foi determinar a eficácia de várias membranas e do carvão ativado para a remoção de desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e produtos

<p>produtos farmacêuticos (SNYDER <i>et al.</i>, 2007)</p>	<p>de cuidados pessoais. Um conjunto de compostos com estruturas diversas foi selecionado para a avaliação da eficácia destes processos. Vários tipos de membranas foram avaliadas em planta piloto e/ou em grande escala, incluindo: a microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise, biorreatores com membrana, e combinações de membranas em série. Microfiltração e ultrafiltração tiveram muito pouca rejeição aos compostos, no entanto, certa remoção de esteróides foi observada. Nanofiltração e osmose inversa foram capazes de uma rejeição significativa de quase todos os compostos, no entanto alguns compostos foram detectados em baixas concentrações no permeado. Resultados confirmaram que os processos com membrana e o carvão ativado são capazes de reduzir as concentrações de contaminantes emergentes, no entanto, vários compostos são detectáveis no permeado da membrana e no efluente final do carvão ativado.</p>
<p>Bioincrustação no sistema de OI: Mecanismos, monitoramento e controle (AL-JUBOORI e YUSAF, 2012).</p>	<p>Neste trabalho, os mecanismos de adesão microbiana na membrana de OI são avaliados, assim como os principais fatores que influenciam esse processo de adesão. Além disso, foram descritas as estratégias comuns para monitoramento de biofilme. Os métodos comuns de controle da bioincrustação no sistema de OI e as aplicações das técnicas de desinfecção do ambiente físico são também apresentadas no presente documento.</p>
<p>Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas (OLIVEIRA, 2007)</p>	<p>O autor fez um estudo sobre os incrustantes no processo de OI (bentonita, sílica, extrato de levedura e sulfato de cálcio), investigando o mecanismo de deposição. Utilizou MF como pré-tratamento, técnicas de limpeza e recuperação das membranas. O autor conclui que a utilização da MF como pré-tratamento da OI minimiza os efeitos dos incrustantes e possibilita aumentar o intervalo entre as limpezas químicas.</p>
<p>Ocorrência e remoção de produtos farmacêuticos e de desreguladores endócrinos na Coreia do Sul, em água potável e águas residuais (KIM, <i>et al.</i>, 2007)</p>	<p>Nesse estudo, os autores investigaram a remoção de 14 medicamentos, hormônios, 3 antibióticos, produtos de cuidados pessoais (PCP) e um retardador de chama em água potável e em águas residuais. Os métodos convencionais de tratamento de água potável foram relativamente ineficientes para a remoção desses contaminantes, enquanto processos de filtração por membrana utilizando osmose inversa (OI) e a nanofiltração (NF) obtiveram remoções excelente (> 95%) para todos os contaminantes em questão.</p>

3.5 Reúso Industrial

3.5.1 - Considerações Iniciais

A prática do reúso de efluentes está fundamentada basicamente em três justificativas, a primeira delas está ligada a limitação e a má distribuição da água no planeta. Esse fato por si só já seria suficiente para justificar o desenvolvimento de alternativas para a resolução do problema. Outro fator é ambiental, pois muitos processos nas indústrias utilizam uma quantidade muito grande de água, elas representam aproximadamente 23% do consumo de água. E boa parte desta água acaba ficando contaminada com poluentes extremamente nocivos ao ecossistema que o receberá, desta forma, o reúso favorecerá o desenvolvimento sustentável. E por fim, o último fator é econômico, na atualidade o reúso industrial é uma prática viável, devido a tecnologia desenvolvida, além disso, o reúso pode reduzir os custos com insumos em geral, como água, energia e produtos químicos, e ainda racionalizar custos operacionais e de manutenção (LEMES, 2007).

De uma maneira geral, no reúso devem-se avaliar os requisitos de qualidade exigidos na aplicação de interesse, confrontando com as características do efluente disponível. O reúso de água reduz a demanda sobre os mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior para fins menos nobres. Esta prática já é utilizada em alguns países, inclusive no Brasil (SILVA *et al.*, 2003).

Na Europa, as duas últimas décadas testemunharam crescente escassez dos recursos hídricos, tanto em termos de qualidade da água quanto em escassez, o que levou muitos municípios a olhar para uma utilização mais eficiente dos recursos hídricos, incluindo uma ampla aceitação de práticas de reúso. Cerca da metade dos países europeus sofrem escassez de água (BIXIO *et al.*, 2006).

A implantação de um programa de reúso de água na indústria pode contribuir para a preservação dos recursos hídricos, favorecendo o desenvolvimento sustentável e responsável, focado sob a ótica social de reduzir a captação de água, gerando um aumento da disponibilidade hídrica à população e sob o aspecto econômico, reduzindo os custos com insumos em geral, como energia e produtos químicos, e ainda racionalizar custos operacionais e de manutenção.

Assim, é possível se ter uma redução nos custos do tratamento de água de abastecimento e da captação de água através do aproveitamento ou reaproveitamento de água e efluentes. E, desta forma, definir o reúso em função da qualidade físico-química do efluente tratado. Assim, surge o conceito de reúso de água que pode apresentar diferentes formas e conceitos.

A Lei 9.433/97, denominada Lei das Águas, que entre outras determinações, cria mecanismos para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos. Esse fato faz com que as indústrias comecem a observar o reúso do efluente industrial como uma alternativa econômica viável.

Esse conceito de reúso já é antigo, porém ainda é pouco explorado pelas indústrias. Uma definição que resume bem o reúso é: “uso de efluentes, tratados ou não, para fins benéficos, tais como uso industrial e fins urbanos não potáveis” (MIERZWA e HESPANHOL, 2007).

3.5.2. Legislação e resoluções

Atualmente, ainda não existe no Brasil uma legislação nacional que trate especificamente sobre o reúso. Porém, algumas leis existentes auxiliam no suporte da prática e incentivam a mesma.

Desde o início do século passado, o Brasil vem, então, elaborando legislações e políticas que buscam consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos. Em 10 de julho de 1934 o decreto 24.643, aprovou o Código de Águas Brasileiro com o objetivo de estabelecer um regime jurídico de gestão das águas, dispondo sobre a classificação, utilização e aproveitamento do potencial hidráulico do país. Porém nada se falava sobre a prática do reúso ainda.

Já a Constituição de 1988 estabeleceu que a água é um bem da União e que compete a ela e aos estados registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos em seus territórios. Com base na Constituição de 1988, elaborou-se a Lei 9.433 de 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que define a água como um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico, cuja gestão deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades. O Capítulo IV da Lei

9.433 trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança por este uso. A cobrança pelo uso da água e também um incentivo a sua racionalização visando à melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis.

A partir disso, começou-se a se pensar em reúso como uma alternativa na indústria, como um meio de economia. De acordo com HESPANHOL *et al.* (2007), a norma técnica NBR-13.696 de 1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) foi a primeira norma que tratou do reúso de água no Brasil. Essa norma aborda o reúso de efluentes domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável. Nas legislações mais recentes começa-se a citar e incentivar a prática. Por exemplo, no CONAMA (2011) há uma pequena citação no artigo n.º 27 que cria um incentivo a prática de reúso quando orienta que as fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização. Há ainda neste mesmo artigo o parágrafo único que indica que no caso de efluentes cuja vazão original for reduzida pela prática de reúso, ocasionando aumento de concentração de substâncias presentes no efluente para valores em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos na mesma resolução, o órgão ambiental competente poderá estabelecer condições e padrões específicos de lançamento. Desta forma este estímulo a prática de reúso é essencial para atendimento aos padrões de lançamento de descarte de efluentes quando da escolha pela prática de gestão de efluentes.

No âmbito municipal e estadual, há legislações que contam com parâmetros de qualidade para a água de reúso com foco em água de chuva, água cinza e esgoto sanitário em São Paulo, Curitiba e Maringá com a finalidade de contenção, uso predial e urbano, porém não a indicações para fins industriais.

3.5.3. Conceito de reúso de água

As discussões sobre o reúso de água passam pela necessidade da racionalização do uso, onde os conceitos de gestão de recursos hídricos devem estar presentes. Além da

necessidade de economia, a reciclagem e a reutilização aparecem como alternativas para o uso racional da água e é preciso entender os principais conceitos envolvidos e como são as definições por diferentes autores e instituições.

Existem diversas formas e estratégias para o reúso de água, a escolha correta vai depender das especificidades do local, a necessidade industrial, os tratamentos existentes, entre outros fatores. Entretanto, vários critérios devem ser seguidos em projetos de reúso, como:

- O reúso não pode resultar em riscos sanitários à população;
- O reúso não deve causar prejuízos ao meio ambiente;
- O reúso não deve causar objeções por parte dos usuários;
- A água utilizada deve ser qualitativa e quantitativamente segura;
- A qualidade da água deve atender aos quesitos relativos ao uso que ela se destina.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define e classifica os conceitos de reúso, em três tipos (WHO, 1973):

- Reúso indireto, que é caracterizado quando a água já utilizada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nos corpos hídricos e utilizada novamente de forma diluída e/ou tratado, o que é bastante comum no Brasil. Pode ser intencional quando decorrente de descargas planejadas a montante de um rio ou com recargas planejadas em aquíferos subterrâneos;
- Reúso direto, que é definido como o uso planejado e deliberado de efluentes e/ou esgotos tratados para irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável;
- Reúso interno, que é o reúso de água internamente às instalações industriais, para economizar água e controlar a poluição.

Os setores que podem ser beneficiados com o reúso de água estão o setor agrícola (maior consumidor de água), o urbano e o industrial. No que se refere ao reúso de água industrial, Lavrador (1987) faz distinção entre os conceitos de reúso direto e de

reciclagem, sendo o primeiro definido como águas que, tendo sido poluídas pela atividade humana, não tenham sido misturadas com águas naturais. Desta forma, para o autor, reciclagem não é sinônimo de reúso, mas sim um caso deste.

HESPANHOL (2003) considera que a prática de reúso pode ser implementada de duas maneiras distintas:

- Reúso em cascata: o efluente originado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado em um processo subsequente, devido ao fato das características do efluente disponível ser compatíveis com os padrões de qualidade da água a ser utilizada.
- Reúso de efluentes tratados: é o tipo de reúso mais amplamente discutido atualmente. Consiste na utilização de efluentes que foram submetidos a um processo de tratamento.

As possibilidades e formas potenciais de reúso dependem, evidentemente, das características, condições e fatores locais, tais como: decisão política, disponibilidade técnica e fatores econômicos, sociais e culturais.

Dependendo das técnicas aplicadas para se obter uma água para reúso, um efluente tratado pode adquirir características físicas, químicas e biológicas iguais ou melhores do que a água bruta, o mesmo não ocorre em estações de tratamento de efluentes convencionais (MIERZWA e HESPANHOL, 2007).

3.5.4. Reúso industrial em refinarias de petróleo

O efluente gerado nas refinarias de petróleo é muito variável, pois ele depende do tipo e da quantidade dos óleos processados e cada um pode conter alguns contaminantes específicos. Esses contaminantes orgânicos podem ser responsáveis por dar ao efluente características como: alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), Óleos e Graxas, sulfatos, sólidos em suspensão, compostos fenólicos, metais pesados e substâncias oxidáveis.

As refinarias geram um volume de efluentes líquidos proporcionais à quantidade de óleo refinado e os efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias e lançados nos sistemas de esgoto ou em corpos receptores, desde que atendam a legislação ambiental (MARIANO, 2001).

Alguns dados demonstram o grande volume gerado nessas indústrias (KUJAWSKI, 2012):

- Uma refinaria média necessita de 2,5 litros de água para cada litro de petróleo cru processado.
- Uma refinaria de grande porte processa por dia entre 30 e 38 milhões de litros de efluentes resultante dos processos de refino. Em geral este volume não inclui as águas da chuva e o efluente sanitário, que são adicionadas ao tratamento posteriormente.
- Para uma grande refinaria, todas as despesas relacionadas com água, incluindo o suprimento e descarte, incorrem em um gasto de R\$180.000 por dia.

Então, para uma prática de reúso eficiente é necessário identificar as possibilidades de reúso nas etapas do refino de petróleo, caracterizar os efluentes gerados e estabelecer os critérios de qualidade necessários para reduzir o desperdício e minimizar o consumo de água (OENNING e PAWLOWSKY, 2007).

Dentre as prioridades para o reúso encontra-se a necessidade de reaproveitamento de efluente tratado para uso em torres de resfriamento ou caldeiras, pois o consumo de água nessas etapas, em geral, é alto. Entretanto, pode-se observar ações para outros fins, como construção civil, irrigação de áreas verdes, e lavagens de pisos.

Na Tabela 3.17 estão descritos os parâmetros necessários para o aproveitamento do efluente nas torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão.

Tabela 3.17 - Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING e PAWLOWSKY, 2007)

Parâmetro	Unidade	Água de Resfriamento	Caldeira Baixa Pressão (< 10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (> 50 bar)
Cloretos	mg/L	500	+	+	+
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	500	700	500	200
Dureza	mg/L	650	350	1,0	0,07
SST	mg/L	100	10	5	0,5
Alcalinidade	mg/L	350	350	100	40
pH	-	6,9 a 9,0	7,0 - 10	8,2 - 10	8,2 – 9,0
DQO	mg/L	75	5	5	1
Turbidez	NTU	50	-	-	-
DBO	mg/L	25	-	-	-
Amônio	mg/L	20	1	1	0,5
Óleos e Graxas	mg/L	-	< 1	< 0.5	< 0.5
Fosfato	mg/L	4	-	-	-
Sílica	mg/L	50	30	10	0,7
Ferro total	mg/L	0,5	< 0,1	< 0,025	< 0,02
Cálcio	mg/L	50	+	0,4	0,01
Cobre	mg/L	-	0,5	0,05	0,05
Oxigênio Dissolvido	mg/L	-	2,5	0,007	0,0007

+ Aceito como recebido, desde que atenda outros valores limites.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os procedimentos, aparatos e toda a metodologia analítica utilizada para a obtenção e interpretação dos dados experimentais.

4.1 – Efluente Industrial

O efluente industrial utilizado no início do estudo era proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) - Petrobras, situada em Betim, estado de Minas Gerais. O efluente de estudo foi coletado na saída de um filtro de areia, sendo que antes do filtro existiam outros processos de tratamento, como esquematizado na Figura 4.1.

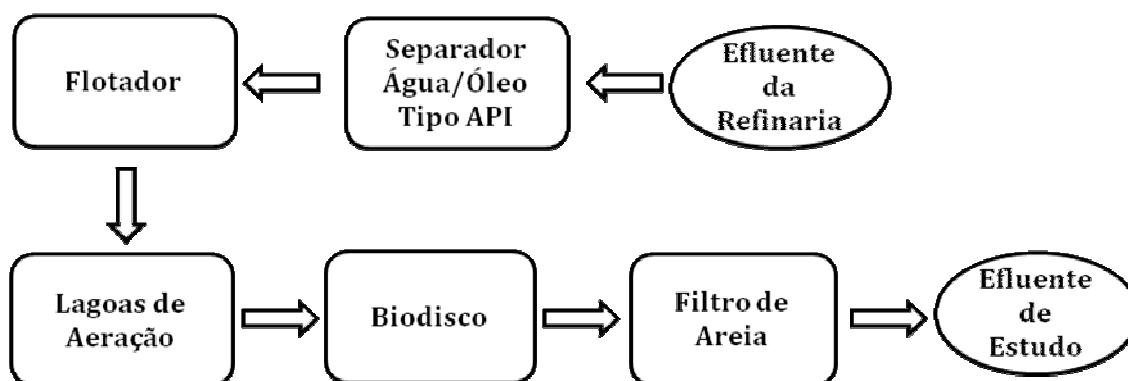


Figura 4.1: Fluxograma simplificado da origem do efluente utilizado no estudo.

As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno de 20 litros, totalizando 80 litros de efluente semanais. Até a chegada ao laboratório, levava-se aproximadamente 24 horas. Ao chegar as amostras eram acondicionadas sob refrigeração (4 °C) afim de garantir a sua preservação.

Na segunda parte da pesquisa utilizou-se uma mistura de efluentes, sendo: efluente utilizado na primeira parte da pesquisa, proveniente do filtro de areia, e um efluente sintético que simula o efluente de refinaria (Tabela 4.1). O aumento de escala dos experimentos foi o principal responsável pela mudança do efluente, como será apresentado mais a frente, de forma que seria impossível manter o funcionamento do filtro biológico com as mesmas condições operacionais utilizando apenas 80 litros semanais de efluente.

Tabela 4.1: Substâncias e suas quantidades utilizadas no efluente sintético

	Substância	Concentração (mg/L)
HPAs	Benzeno	35
	Tolueno	19
	Etilbenzeno	4
	Xileno	10
	Naftaleno	1,7
	Fenol	25
	Acenafteno	0,3
	Bifenil	0,2
	Fenantreno	1,4
	Acido Acético	28
Ácidos Carboxílicos	Ácido Propiônico	7
	Ácido Valérico	2
	Metanol	1300
	Etilenoglicol	158
	Cloreto de Sódio	4600
	Ureia	214
	Ortofosfato	112
	COT	2000

A proporção utilizada foi 1/3 efluente real e 2/3 efluente sintético diluído. A diluição se fez necessária para a manutenção das concentrações de COT do efluente real.

4.2 – Proposta de Tratamento

O objetivo da pesquisa foi o estudo da viabilidade do reúso industrial do efluente, utilizando uma sequência de tratamentos até obtenção de um efluente tratado com SDI dentro dos limites recomendados para o processo de osmose inversa (como será descrito posteriormente). O tratamento se inicia com um biofiltro que utiliza como suporte uma argila expandida denominada Biolite[®]. O efluente proveniente deste biofiltro foi tratado por um processo oxidativo avançado, sendo o processo H₂O₂/UV o escolhido, devido a bons resultados obtidos em pesquisas anteriores no Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol). Por fim, esse efluente passaria por um processo de Osmose Inversa, tendo assim um efluente adequado às condições mais exigentes para o reúso industrial.

Analisou-se também uma alternativa ao processo H_2O_2/UV , que foi o estudo da microfiltração após o biofiltro. Pode-se observar na Figura 4.2 um esquema simplificado da sequência de tratamentos estudada.

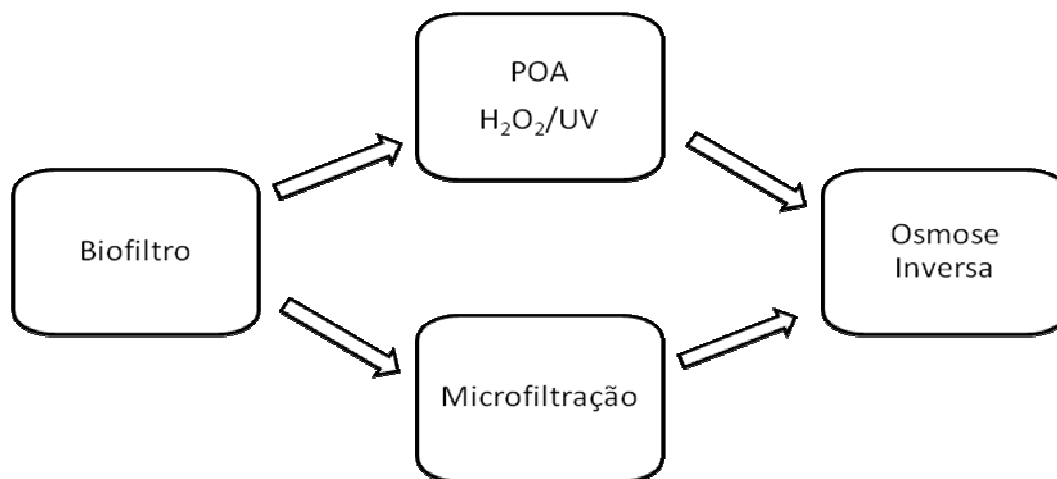


Figura 4.2: Sequência de tratamentos avaliada.

4.3 – Ensaios com o Biofiltro

No biofiltro ocorrem duas etapas ao mesmo tempo, uma delas é física que consiste em uma filtração que garante a remoção do material particulado e a segunda é uma etapa biológica, realizada pelo biofilme formado sobre o suporte Biolite[®], onde ocorre a remoção de matéria orgânica e também a remoção de nitrogênio amoniacal (NH_4^+).

4.3.1 – Condições operacionais – 1ª etapa

Os ensaios com o Biofiltro foram realizados em duas etapas distintas. A primeira delas tinha o intuito de observar e garantir o crescimento do biofilme no suporte escolhido (Biolite[®]). Para tanto, foram utilizados quatro reatores cilíndricos de plástico com as seguintes dimensões: altura 7cm e diâmetro 1,6cm, sendo o volume útil de 15mL. O suporte, como já foi mencionado antes, foi a Biolite[®] da empresa francesa Degrémont S.A. (Figura 4.3), consistindo de uma argila expandida com formato esférico irregular em tamanhos que variam entre 2,5 e 3,5 mm. Possui uma área superficial específica de $0,6\text{ m}^2/\text{g}$, densidade de 1250 g/L , porosidade nominal de 37,95% e um tamanho médio de poros de $0,0664\text{ }\mu\text{m}$, características essas que a torna um excelente suporte para

processos biológicos utilizando biomassa aderida. A fração de enchimento do suporte foi de 50% em relação ao volume útil do reator, com massa de Biolite® igual a 6 g para cada filtro.



Figura 4.3: Suporte Biolite® da Degrémont (Disponível em:

<http://www.degremont.com.br/Documents/Technologies/aguas%20usadas/Biofor/biofor-2008-en.pdf>)

O efluente que alimentava os reatores era armazenado em recipientes de polietileno de 20 litros de capacidade, à temperatura ambiente. Os reatores foram operados continuamente utilizando uma bomba peristáltica 24 canais da Watson Marlow, modelo 205S, sendo que em dois biofiltros a vazão utilizada era de 8,64 L/dia e nos outros dois 5,76 L/dia.

A forma de alimentação nessa primeira etapa foi através de fluxo descendente com leito afogado (submerso). Os biofiltros da primeira etapa estão representados na Figura 4.4.

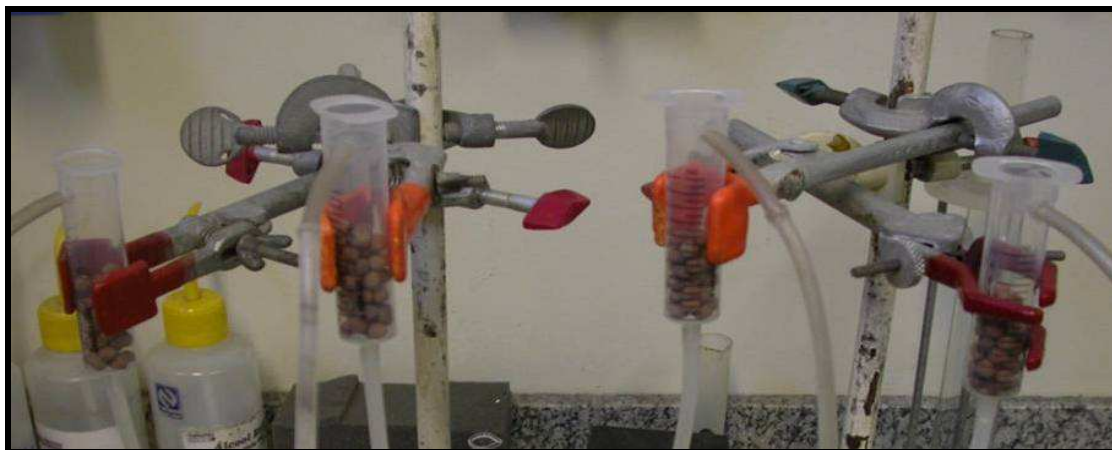


Figura 4.4: Reatores utilizados na 1ª etapa dos ensaios com Biofiltro.

4.3.2 – Condições Operacionais – 2ª etapa

Após a primeira etapa, na qual foi observada a formação do biofilme, bem como a remoção de matéria orgânica, foi estudado um aumento de escala para avaliar o processo mais proximamente das taxas industriais aplicadas. Foi operado apenas um filtro com maiores dimensões: altura 10 cm e diâmetro 9,6 cm e conseqüentemente maiores volumes foram utilizados.

Mantendo fixo o fluxo usado nos primeiros testes e o tempo de retenção hidráulica, respectivamente, $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ e 0,6h, a vazão de efluente tratado passou a ser de 52,09 L/dia. Em função do grande volume requerido de efluente por dia, começou-se a usar a mistura de efluente sintético e efluente real, já que seria necessário 364,36 L/semana.

O biofiltro possuía cinco entradas de efluente e apenas uma saída, a alimentação do biofiltro foi realizada em fluxo ascendente com leito afogado (submerso). Com um enchimento de 60% de mídia em relação ao volume útil do reator foi utilizado.

O efluente era armazenado em um tanque de polietileno de 150 litros de capacidade, à temperatura ambiente. O reator foi operado continuamente utilizando uma bomba diafragma da Dosivac, modelo Milênio 130.

O sistema do tratamento biológico estudado está esquematizado nas Figuras 4.5 e 4.6, a primeira delas mostra o sistema real em operação e a segunda figura mostra um esquema simplificado da operação do Biofiltro.



Figura 4.5: Reator utilizado na 2ª etapa dos ensaios com Biofiltro.

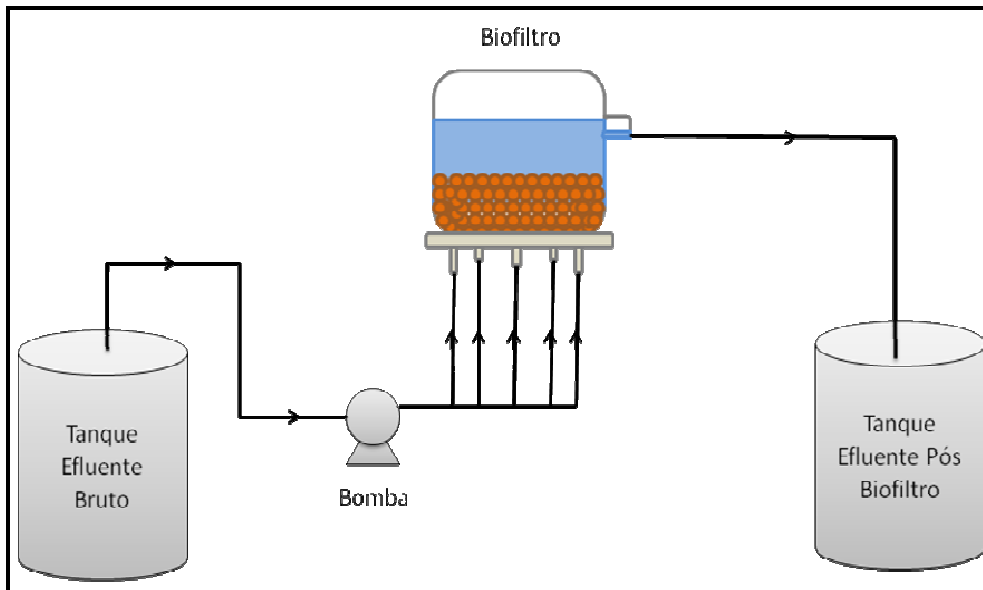


Figura 4.6: Esquema simplificado sistema Biofiltro.

4.3.3 - Inoculação

O sistema foi inoculado com lodo proveniente de um reator biológico de leito móvel com biofilme, também conhecido como MBBR (do inglês *Moving Bed Biofilm Reactor*) em operação no LABPOL no período de realização dos testes.

Este reator, ilustrado na Figura 4.7, já se encontrava em operação estável e estava sendo alimentado com efluente sintético.

Para a inoculação, duas biomédias do reator foram colocadas em um tubo de ensaio com efluente, e através de agitação manual despreendeu-se o biofilme da mídia. Um volume de 3 mL da solução do tubo de ensaio foi adicionado ao filtro para iniciar a colonização.



Figura 4.7 - MBBR do qual foi retirada a biomassa para inocular o Biofiltro.

4.3.4 - Parâmetros de controle e monitoramento no Biofiltro

Durante o período de operação do Biofiltro foram realizadas várias análises (Tabela 4.2) a fim de se avaliar a eficiência do processo em estudo.

As amostras coletadas na entrada e saída do reator foram analisadas logo após a amostragem, garantindo a preservação das mesmas.

Tabela 4.2 – Análises realizadas no efluente antes e após o Biofiltro e suas frequências.

Análise	Local de amostragem	Frequência da análise
Condutividade	Entrada e saída	Diariamente
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Entrada e saída	Diariamente
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Entrada e saída	2 vezes/semana
Microscopia do lodo	Biomédias	Aleatória
Nitrato	Entrada e saída	Aleatória
Nitrito	Entrada e saída	Aleatória
pH	Entrada e saída	Diariamente
Abs 254 nm	Entrada e saída	3 vezes/semana
Amônio (NH ₄ ⁺)	Entrada e saída	2 vezes/semana
Turbidez	Entrada e saída	3 vezes/semana

4.4 – Ensaios com o Processo Oxidativo Avançado H₂O₂/UV

Após o processo de biofiltração o efluente passou por uma oxidação avançada utilizando o processo H₂O₂/UV. O objetivo era remover a matéria orgânica remanescente pós Biofiltro ou apenas torná-la menos complexa, visando baixar o SDI

(que será descrito posteriormente). Outro objetivo era a desinfecção do efluente, visto que ele acabara de passar por um processo biológico.

Para os testes com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizou-se um reator cilíndrico de vidro com um tubo de quartzo para a lâmpada UV e com camisa de resfriamento. As dimensões do reator eram 60 cm de altura, 12,5 cm de diâmetro e de volume igual a 4 litros. A presença de um difusor no reator facilitava a homogeneização do efluente e do reagente de oxidação durante a reação.

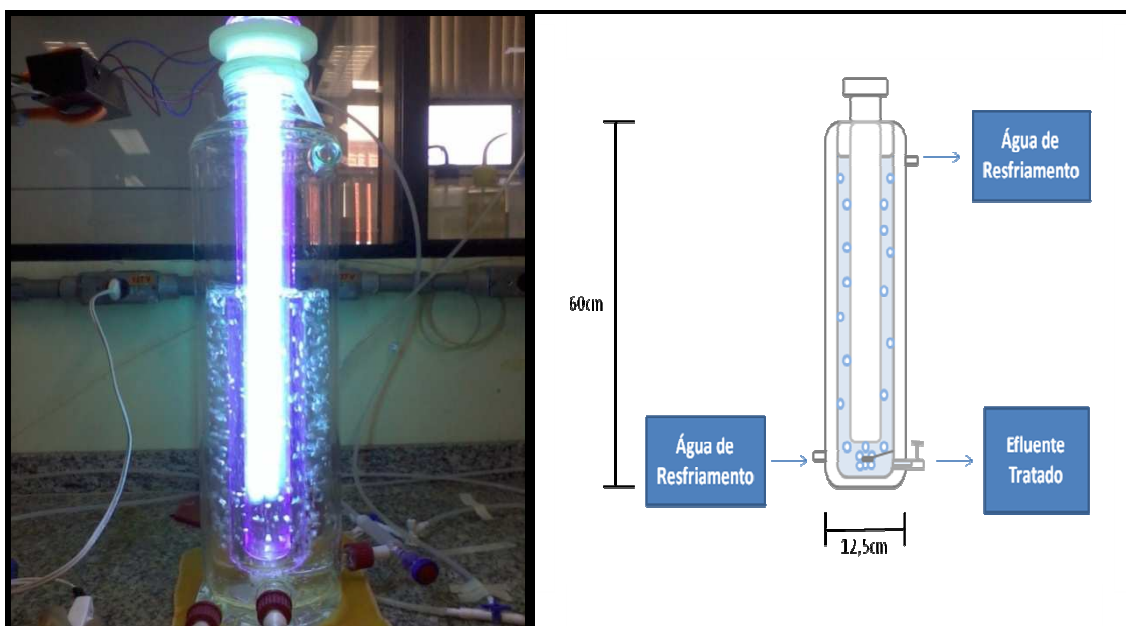


Figura 4.8 – Reator utilizado para os experimentos com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e seu esquema simplificado.

Os testes, de forma simplificada, se basearam na variação da quantidade de H_2O_2 no reator com lâmpadas de diferentes potências.

4.4.1 – Condições operacionais

Para os testes com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foram utilizadas três proporções molares diferentes de carbono e peróxido de hidrogênio ($\text{C}:\text{H}_2\text{O}_2$): 1:1, 1:2 e 1:4. Para tal cálculo, um frasco de peróxido de hidrogênio comercial foi padronizado em uma concentração de 9,292 mol/L. Já para quantificar o carbono presente na amostra, utilizou-se o valor do carbono orgânico total (COT) registrado momentos antes da reação.

As lâmpadas utilizadas nos ensaios foram lâmpadas UV-C cujas potências eram 95W e 55W.

A fim de se analisar a cinética da remoção de COT e a queda da absorvância em 254 nm, eram retiradas alíquotas de 10 mL a cada 10 minutos de reação, tendo a reação uma duração máxima de 60 minutos. A Tabela 4.3 resume as condições dos ensaios.

Tabela 4.3 – Condições dos ensaios de H₂O₂/UV

Proporções molares (C:H ₂ O ₂)	Potência das lâmpadas UV-C	Tempo de reação (minutos)
1:1	95W	10
		20
1:2		30
		40
1:4		50
		60

4.4.2 - Parâmetros de controle e monitoramento do processo oxidativo avançado

A avaliação dos resultados se baseou especificamente nas remoções de carbono orgânico total (COT) e na diminuição da absorvância em 254 nm, que pode indicar a complexidade dos poluentes existentes no efluente. Essa faixa de absorvância é a faixa em que se encontram as substâncias com duplas e triplas ligações (HUANG *et al.*, 2004; LAMSAL *et al.*, 2011).

4.5 - Ensaios com processos de separação com membranas

Foi realizado um estudo sobre a utilização da microfiltração para substituir a etapa do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV. Também foi analisado se os processos anteriores (biofiltração, H₂O₂/UV e Microfiltração) haviam reduzido os valores do SDI (que será descrito posteriormente no item 4.5.2).

4.5.1 - Microfiltração

Para os ensaios utilizou-se um sistema de microfiltração em escala de bancada fornecido pela empresa PAM membranas. A membrana polimérica usada era uma mistura de acetato e nitrato de celulose (Millipore) de $0,45\mu\text{m}$ e a pressão de trabalho era de 2 bar aproximadamente. O sistema está esquematizado nas Figuras 4.9 e 4.10.

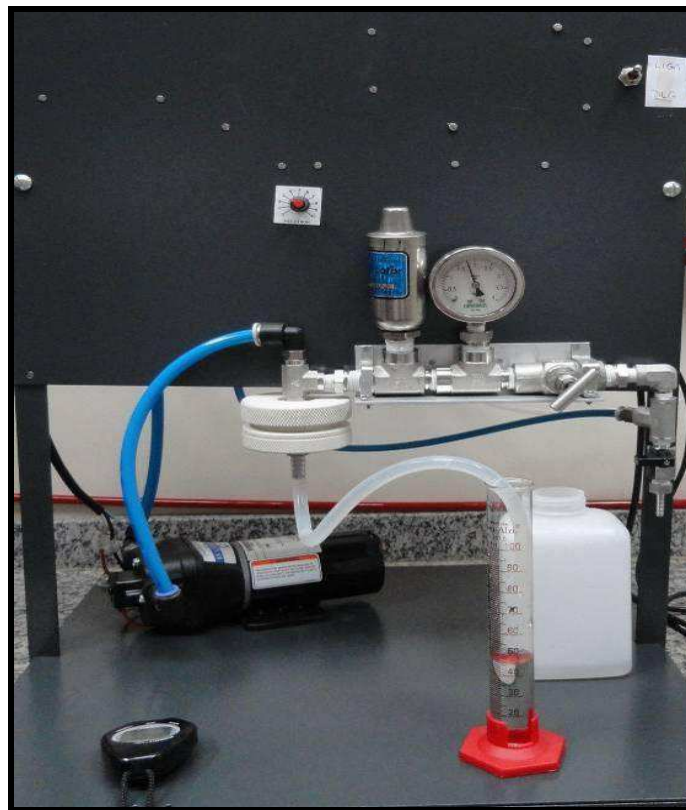


Figura 4.9 – Sistema de Microfiltração utilizado.

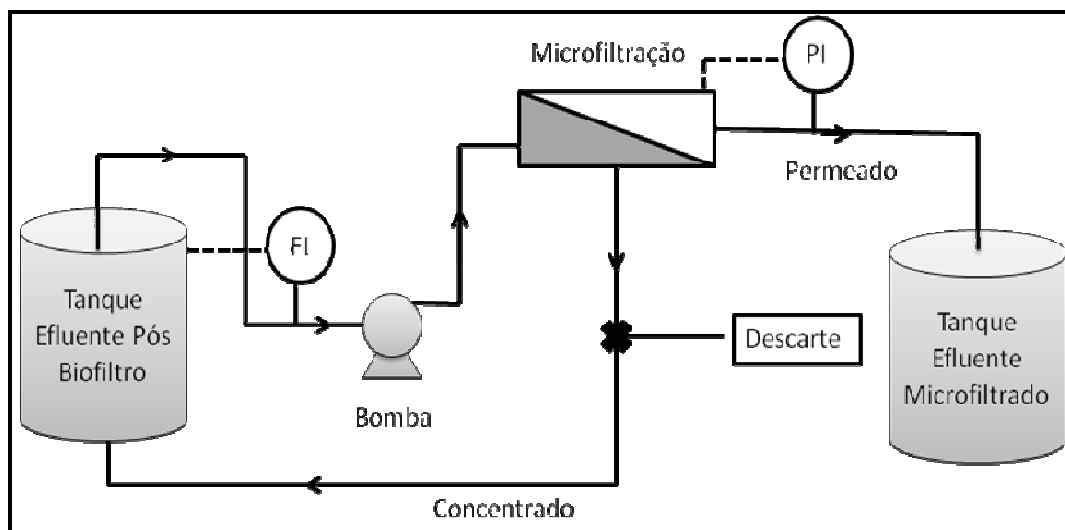


Figura 4.10 – Esquema simplificado do sistema de Microfiltração

Para avaliar o processo foram realizadas análises de carbono orgânico total, condutividade, absorvância em 254 nm, SDI e turbidez.

4.5.2 - Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

Como já foi relatado anteriormente, o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) avalia o potencial de incrustação das membranas durante o processo de osmose inversa.

Para a determinação desse índice utilizou-se o sistema de filtração pressurizada utilizado na etapa de microfiltração. Composto por uma bomba, um regulador de vazão, uma válvula para regular a pressão, um manômetro e uma célula de permeação de inox onde foi acoplada uma membrana de 0,45 μm .

Os testes de SDI foram realizados em diferentes etapas do processo, foram feitos testes com os efluentes: antes do Biofiltro, após o Biofiltro, após o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (neste, foram testados os efluentes com 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de reação). Testou-se também o efluente após a microfiltração em diferentes situações, efluente antes do Biofiltro microfiltrado e após o Biofiltro microfiltrado.

O ensaio em si consiste basicamente na medida do tempo necessário para permear um volume fixo de efluente (500 mL) por uma membrana de acetato e nitrato de celulose de 0,45 μm .

São necessários três intervalos de tempo para calcular esse índice: o primeiro intervalo (t_1) é o tempo necessário para a coleta dos primeiros 500 mL de permeado, o segundo

intervalo de tempo (t_i) é um intervalo pré-estabelecido, que diz respeito ao intervalo entre a primeira medição e a última. A literatura nos recomenda três tempos: 5, 10 ou 15 minutos. O terceiro intervalo (t_f) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 500 mL de permeado. A deposição de material em suspensão sobre a membrana está relacionada à razão entre os tempos de filtração e fornece um indicativo sobre a quantidade de sedimentos no efluente que alimentará o sistema de osmose inversa.

O tempo padrão e o utilizado foi o de 15 minutos para o t_i . O SDI é determinado através da Equação 4.1.

$$SDI = \frac{100 \left[1 - \frac{t_i}{t_f} \right]}{t_c} \quad (4.1)$$

Esta análise está de acordo com o método D4189-07 (ASTM, 2007) e foi realizada no Laboratório de Controle de Poluição das Águas do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ.

4.5.3 – Osmose Inversa

Os ensaios de permeação com a Osmose Inversa foi realizado em um sistema de escala de bancada fornecido pela empresa PAM membranas e pode ser visto na Figura 4.11.



Figura 4.11 – Sistema de Osmose Inversa

A membrana polimérica utilizada nos ensaios foi a FILMTEC BW30-2540, feita de poliamida e fabricada pela *Dow Chemical Company*. Com as condições operacionais apresentadas na Tabela 4.4, fornecida pelo próprio fabricante.

Tabela 4.4 – Condições de operação da membrana FILMTEC BW30-2540

Condições operacionais permitidas	
Temperatura máxima de operação (°C)	45
Pressão máxima de operação (bar)	41
pH	2 – 11
SDI máximo	5
Tolerância ao cloro livre (mg/L)	< 0,1
Rejeição salina (%)	99,5

O sistema foi alimentado com um volume de 5L do efluente da saída do biofiltro, no primeiro momento, com uma pressão de 30 psi. Como a intenção era observar a queda

do fluxo em decorrência do tempo de permeação, utilizou-se também 5L do efluente após a boifiltração e que foi também tratado com H₂O₂/UV nas condições: dose 1:4 (C:H₂O₂), lâmpada de 55 W e tempo de reação de 20 minutos. Esta condição foi considerada suficiente para diminuir a incrustação da membrana de OI, incrustação esta que poderia causar consequentemente a diminuição do fluxo de permeado. O tempo de permeação utilizado para monitorar a queda de fluxo foi de 25 horas ininterruptas de permeação. O fluxo foi monitorado de hora em hora. Depois disso as curvas obtidas com essa queda em ambas as condições foram comparadas.

4.6 - Cálculo da Eficiência de Remoção

Para mensurar a eficiência dos processos testados de acordo com os parâmetros avaliados, foi calculada a eficiência de remoção através da Equação 4.2.

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{X_A - X_D}{X_A} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde:

X_A corresponde aos valores do parâmetro analisado antes do tratamento e X_D, por sua vez, corresponde aos valores do parâmetro após o tratamento.

4.7 – Metodologia Analítica

4.7.1 - Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total das amostras foi medido no Analisador de COT Shimadzu modelo 5000 A modelo TOC-VCPN. O método é baseado na quantificação do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI) presentes na amostra a ser

analisada. O carbono inorgânico nada mais é do que os carbonatos e bicarbonatos presentes na amostra em questão. A diferença entre esses valores quantificados fornece o valor do carbono orgânico total ($COT = CT - CI$). Para a determinação do teor de carbono total o analisador realiza uma combustão catalítica a alta temperatura ($680^{\circ}C$) seguida por uma quantificação do CO_2 formado em um detector de infravermelho. No mesmo equipamento, empregando-se outro sistema de oxidação, procede-se à oxidação do carbono inorgânico (CI). O COT é expresso, geralmente, em mg C/L (APHA, 2005). Para a quantificação do carbono orgânico dissolvido, as amostras eram previamente filtradas em membranas de éster celulose da Milipore (diâmetro de poro médio de $0,45 \mu m$), para só então proceder com o processo descrito anteriormente. Esta análise está de acordo com o método 5310 B (APHA, 2005).

4.7.2 - Amônio (NH_4^+)

A quantificação de amônio nas amostras foi realizada seguindo o procedimento descrito pelo método 4500- NH_3 C utilizando o reagente de Nessler (APHA, 1992).

Em 5 mL da amostra adicionava-se o volume de 0,1 mL do reagente de Nessler em um tubo de ensaio e aguardava um tempo de reação de aproximadamente 15 minutos. A análise se baseava nas variações de cores (entre amarelo e alaranjado) produzidas pela reação entre o reagente de Nessler e a amônio, variações essas que absorvem fortemente uma ampla faixa de comprimento de onda. A cor levemente amarelada, característica da amônio em baixas concentrações, foi medida em $\lambda = 425$ nm em espectrofotômetro da marca HACH, DR/2000. Os ensaios foram realizados em triplicata e o branco foi feito com água mili-Q. A concentração de amônio é expressa em mg/L e é baseada em uma curva construída com valores de concentrações de amônio pré determinados.

4.7.3 - Absorbância em $\lambda = 254$ nm

A análise da medição da absorbância em comprimento de onda de 254nm pode fornecer uma ideia da complexidade da matriz efluente. Essa análise nos indicar a presença de substâncias com duplas e triplas ligações, características de compostos aromáticos. A redução desse valor pode indicar a degradação do composto ou que esse composto se tornou menos complexo, através da ruptura da dupla ou tripla ligação. A absorbância em 254 nm foi medida em um espectrofotômetro UV- Visível da marca Shimadzu, modelo

UV mini 1240. Como a medição foi feita na faixa do UV, cubetas de quartzo foram utilizadas na medição (HUANG *et al.*, 2004; LAMSAL *et al.*, 2011).

4.7.4 - Turbidez

A turbidez é o indicativo de partículas suspensas de natureza variável presentes na amostra. A turbidez foi determinada em um turbidímetro Nefelométrico AP2000 da PoliControl, devidamente calibrado conforme padrões de formazina. A turbidez é expressa em UTN (unidade de turbidez nefelométrica). Esse método é baseado na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão padrão de referência. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior a turbidez da amostra. A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Esta análise está de acordo com o método 2130 B (APHA, 2005).

4.7.5 - pH e Temperatura

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, com o auxílio de um aparelho de medição de pH da Digimed modelo DM-23, previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0. Essa análise foi realizada pelo método padronizado 4500 (APHA, 2005). No mesmo aparelho era medida a temperatura, com valores indicados em graus Celsius (°C).

4.7.6 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada através da metodologia que utiliza um oxidante químico (dicromato de potássio) em meio ácido (H_2SO_4) em tubos de vidros. A Demanda Química de Oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente, por dicromato de potássio em solução ácida, os compostos presentes numa amostra. A oxidação é conduzida por duas horas em placas digestoras à temperatura de 150°C. Após esse período e a amostra chegar a temperatura ambiente é feita a leitura colorimétrica da solução.

A DQO solúvel foi determinada por refluxo fechado, com base no método colorimétrico (APHA, 2005). Utilizou-se um termodigestor da Policontrol e um espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2800. A DQO é expressa em mg de O₂/L. A curva de calibração foi feita com soluções de biftalato de potássio. As determinações deste parâmetro sempre foram feitas em triplicata. Esta análise está de acordo com o método 2350 (APHA, 2005).

4.7.7 - Condutividade

A determinação da condutividade foi realizada utilizando-se um Condutímetro digital modelo DM-32 da marca Digimed com faixa de 0,01 µS a 2,0 S/cm. A condutividade elétrica é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água. Quanto maior for a concentração de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. O parâmetro condutividade elétrica não determina, especificamente, quais os íons que estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais de resíduos industriais possibilitando avaliar o reúso do efluente. A condutividade elétrica da água pode variar de acordo com a temperatura e a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas e esta análise está de acordo com o método 2510 B (APHA, 2005).

4.7.8 - Microscopia óptica da biomassa aderida ao biofilme

A observação microscópica da biomassa foi realizada em microscópio óptico Hund, modelo H500. As imagens foram obtidas através da câmera Nikon Coolpix, acoplada ao microscópio.

Tanto a biomassa aderida aos suportes quanto a biomassa presente na saída do reator foram observadas por microscopia pelo preparo de lamínas com amostras removidas fisicamente com auxílio de uma espátula. O volume de amostra foi de aproximadamente 0,2 mL.

4.7.9 - Cromatografia de Íons

A concentração de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e outros íons presentes nas amostras foram determinados por cromatografia iônica, utilizando-se o cromatógrafo de íons da marca Dionex, modelo ICS90, com uma coluna aniônica modelo AS14A 4-mm. Como eluente foi utilizada uma solução de carbonato de sódio (concentração final de 8 mmol.L^{-1}) e como regenerante uma solução de ácido sulfúrico (concentração final de 25 mmol.L^{-1}). A análise ocorre basicamente em quatro etapas: transporte, separação, detecção e análise de dados. O transporte ocorre graças ao eluente, que no caso é uma solução de carbonato de sódio. A separação ocorre na coluna aniônica, onde os diferentes íons da amostra vão migrar completamente em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos da coluna de separação. A detecção é feita por uma célula de condutividade, que monitora e mede a condutância elétrica dos íons da amostra, produzindo um sinal baseado em uma propriedade física ou química do analito. Por fim, um software instalado no computador do aparelho recebe o sinal da célula de condutividade e analisa os dados comparando os picos da amostra com os produzidos por uma solução padrão. Cada corrida teve duração de 15 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos durante a operação do biofiltro, bem como toda a parte referente ao processo oxidativo H_2O_2/UV , testes com microfiltração, e avaliações do potencial de incrustação do efluente pós-tratado (através dos testes de SDI).

5.1 – Caracterização dos efluentes

Durante a realização da pesquisa eram recebidos 80 L de efluente por semana. Esse efluente apresentava características distintas a cada semana, por isso se fazia necessária a caracterização regular do efluente.

Essa caracterização era realizada uma vez por semana no laboratório LabPol. A Tabela 5.1 mostra a faixa de valores de alguns parâmetros monitorados durante a pesquisa.

Tabela 5.1 – Características do efluente industrial recebido durante o período de 17/01/2012 a 29/11/2012, num total de 49 amostras

Parâmetros	Valores
Amônio (mg/L)	1 – 17,6
Abs 254	0,32 – 0,39
Cloreto (mg/L)	220 – 356
Condutividade ($\mu S/cm$)	1289 - 1953
COT (mg/L)	12,3 – 30,3
DQO (mg/L)	65 – 81
pH	6,25 – 7,61
Turbidez (NTU)	0,02
Oxigênio dissolvido (mg/L)	3,64 – 4,72

Vale destacar que o efluente usado em parte da pesquisa era uma mistura de efluentes entre o descrito acima e efluente sintético que simulava o efluente de refinaria de petróleo.

5.2 – Biofiltro

O biofiltro foi o tratamento biológico escolhido devido sua peculiar característica de remover matéria orgânica, amônio e material suspenso em um único reator. Além disso, não é necessária uma etapa de sedimentação posterior.

O tempo de retenção hidráulica utilizado foi de 0,6 h e utilizada uma mídia feita de argila expandida, denominada Biolite[®].

5.2.1 – Remoção de Carbono Orgânico Total (COT)

Preliminarmente, foram realizados testes com um biofiltro de dimensões menores, com o intuito de observar o crescimento do biofilme na mídia, uma vez que se tratava de um efluente industrial. Esse crescimento foi constatado através da remoção de COT (25,3% de remoção), remoção de amônio (44,1% de remoção) e com a observação do biofilme formado no microscópio. Com a comprovação do crescimento do biofilme, aumentou-se as dimensões do biofiltro e então, foram monitorados os resultados deste novo biofiltro.

O biofiltro apresentou bons e estáveis resultados na remoção de COT, tendo em vista a baixa concentração de matéria orgânica no efluente, devido ao fato de ser proveniente de um processo biológico. O reator, de pequenas dimensões (Figura 4.5) operou com um TRH de 0,6 h, tratando em média 52 L de efluente por dia.

A Figura 5.1 mostra a variação do COT, sua remoção percentual após o tratamento biológico com o biofiltro e os valores de entrada e saída do biofiltro.

A remoção média de COT foi 46,44 % ao longo dos 6 meses de operação do biofiltro, o que representa uma entrada de 9,14 mg/L e uma saída de COT de 4,93 mg/L, em média.

Alguns trabalhos envolvendo biofiltros obtiveram valores semelhantes ou mais baixos na remoção de COT. HOZALSKI *et al.* (1995) obteve uma remoção que variou entre 16 e 33%, com um biofiltro cujo suporte era areia. Em outros testes, neste mesmo trabalho, os autores obtiveram uma remoção de até 100% da matéria orgânica biodegradável. Esses resultados confirmam a eficiência do processo com biofiltro.

MELIN e ODEGAARD (1999) obtiveram remoções de 18 a 37% de COT no tratamento de efluente contaminados com ácidos húmicos. Os autores utilizaram uma combinação de ozonização/biofiltração com argila expandida como suporte. A utilização da ozonização previamente ao processo com biofiltro teve a função de aumentar a biodegradabilidade do efluente, pois é uma das características dos POA, remover ou transformá-los em compostos menos complexos.

MELIN *et al.* (2000) obtiveram uma remoção de COT de aproximadamente 38% utilizando biofiltro com mídias de argila expandida em efluentes contendo ácidos húmicos.

Desta forma, pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho estão em acordo com os reportados na literatura.

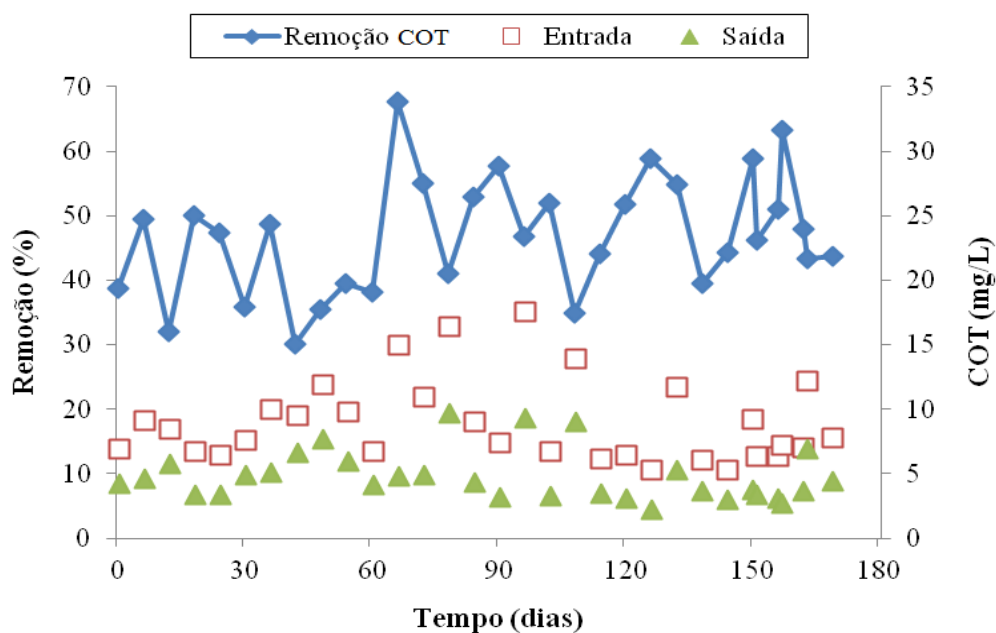


Figura 5.1 – Variação de COT na entrada e saída no biofiltro e a sua porcentagem remoção

5.2.2 – Remoção de Nitrogênio Amoniacal

A remoção de nitrogênio amoniacal pode ser observada na Figura 5.2. A remoção foi irregular durante o período de testes, assim como os valores de nitrogênio amoniacal na alimentação do biofiltro. Valores ora atingindo mais de 80% de remoção, ora obtendo remoções abaixo de 30%.

Esses valores podem ter explicação na relação entre carbono e nitrogênio (C/N) do efluente. Já que, segundo PENG e ZHU (2006), esse é um dos fatores críticos dos sistemas de nitrificação. Principalmente em relação à nitrificação, a sua taxa aumenta substancialmente com a diminuição da relação C/N ou através de altas concentrações de amônio no sistema. Altas concentrações de matéria orgânica, ao contrário, proporcionam condições favoráveis ao desenvolvimento de micro-organismos heterotróficos que competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes.

Porém, Wijeyekoon *et al.* (2004) colocam a competição por espaço e substrato como o critério crítico para a variação na nitrificação em um reator de pequenas dimensões, maior até que a questão envolvendo a razão C/N. Pois, em casos de reatores com biofilme onde ocorre simultaneamente a remoção de matéria orgânica e a nitrificação ocorre a formação de camadas devido a maior velocidade de crescimento das bactérias heterotróficas, responsáveis pela remoção de matéria orgânica. Fazendo com que esse conjunto microbiano fique localizado nas camadas mais externas do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento da biomassa são maiores. Dessa forma as bactérias nitrificantes ficam localizadas nas camadas mais profundas do biofilme, o que traria uma desvantagem no consumo de substrato, devido à resistência à transferência de massa pelo biofilme, afetando o desempenho da nitrificação.

A questão da competição por espaço e substrato pareceu ser o critério que mais pesou em relação à instabilidade da remoção de nitrogênio amoniacal. Pois, observava-se um crescimento muito rápido do biofilme em espaços de tempo curtos. Neste caso, a espessura do biofilme resultava em desfavorecimento das bactérias autotróficas em detrimento as heterotróficas (MORGENROTH e WILDERER, 1999).

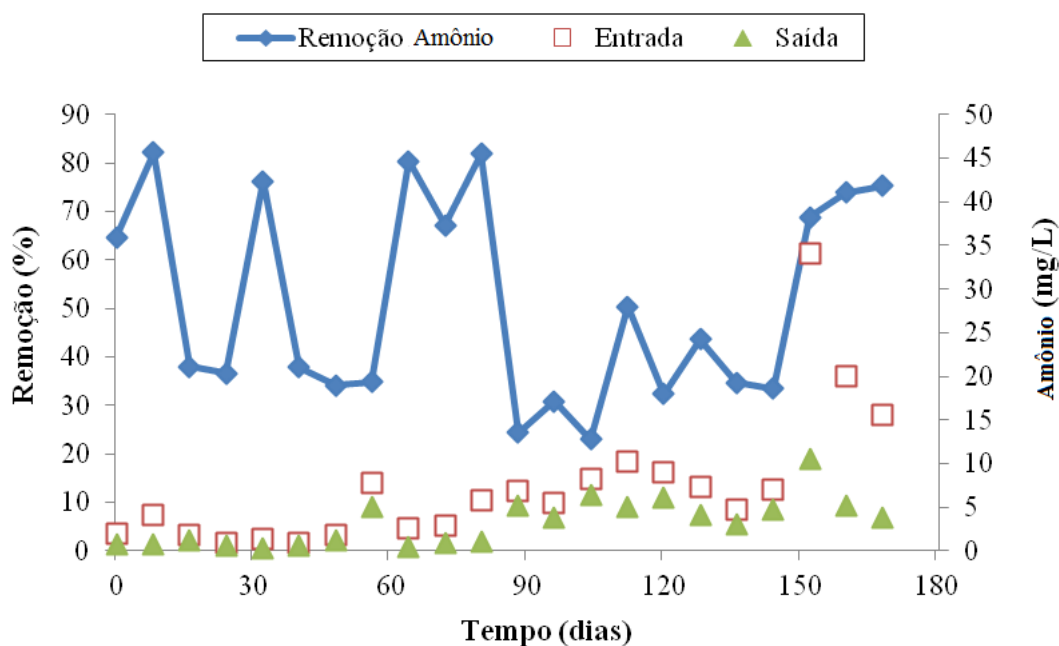


Figura 5.2 – Variação da concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída no biofiltro e a porcentagem de remoção.

Obteve-se uma remoção média de 46,16 %, o que em números absolutos representa uma entrada de 7,3 mg/L e uma saída de nitrogênio amoniacal de 3,4 mg/L em média. Além da redução da concentração de amônio do efluente, conseguiu-se observar que parte dela era fruto da nitrificação, visto a variação de nitrato e nitrito (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Variação de nitrito e nitrato na entrada e na saída do biofiltro

mg/L	nitrito			nitrato		
Dia	Entrada	Saída	Varição (%)	Entrada	Saída	Varição (%)
11/4	0,428	1,289	-201,17	13,418	10,53	21,52
13/4	2,1	1,135	45,95	6,904	6,305	8,68
02/5	3,35	0,106	96,84	15,51	19,426	-25,25
10/5	1,896	5,007	-164,08	18,813	15,042	20,04
17/5	4,27	3,73	12,65	4,716	3,179	32,59
04/6	0,0006	0	100,00	11,6196	12,9968	-11,85
19/7	0,8088	0,603	25,44	1,4082	1,6164	-14,78
27/7	0,773	0,225	70,84	11,1416	12,4214	-11,49
01/8	0,40053	0,482	-20,41	3,0082	0,6792	77,42
02/8	0,11008	0,0598	46,33	1,34715	0,30958	77,02

5.2.3 – Variação de pH durante o tempo de operação e monitoramento da temperatura

Os valores de pH foram monitorados constantemente, pois em processos biológicos a sua influência é grande no desempenho do reator. Pode-se observar na Figura 5.3 que seus valores se mantiveram relativamente constantes, variando em torno da faixa ótima de operação.

Em relação ao pH, os micro-organismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, com ponto ótimo de operação entre 7,5 e 8,6 (METCALF e EDDY, 1991).

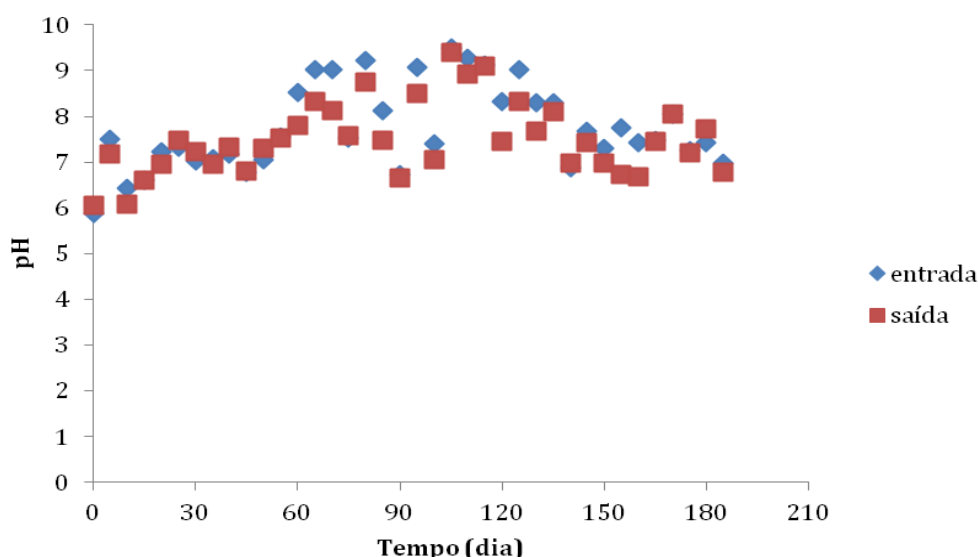


Figura 5.3 – Variação do pH durante a operação do biofiltro.

Já a temperatura de operação do biofiltro foi em média $25,7 \pm 1,2$ °C, isto é, dentro da faixa tida como ótima para os processos microbiológicos. Segundo METCALF e EDDY (1991) a faixa de temperatura ótima de operação é entre 10 e 40°C, mostrando que a temperatura encontrada na saída e entrada do biofiltro se encontrava dentro dessa faixa de ótimo.

5.2.4 – Remoção de Turbidez

A turbidez caracteriza qualitativamente o efluente de acordo com a dispersão de sólidos suspensos, material coloidal, além da presença de micro-organismos.

O biofiltro é um processo que garante a remoção dos parâmetros: matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e material em suspensão em apenas um único reator. No qual a remoção da matéria orgânica e a nitrificação são obtidas pelo biofilme, enquanto que a remoção do material em suspensão é graças à filtração física através da mídia e uma parte também é agregada ao biofilme.

Obteve-se uma remoção média de 61% de turbidez, cujos números absolutos de entrada e saída são, respectivamente, 3,01 e 1,02 NTU (Figura 5.4).

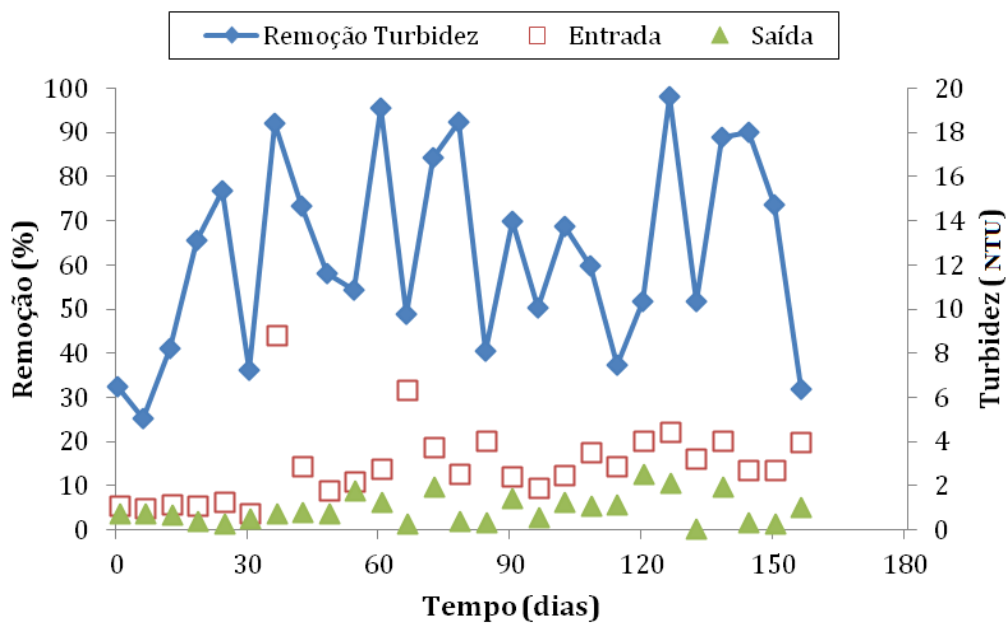


Figura 5.4 – Remoção de turbidez e os valores absolutos para a entrada e saída e porcentagem de remoção da turbidez.

A remoção da turbidez, juntamente com as remoções de COT e amônio, evidenciam que o biofiltro, realmente, cumpriu o que se esperava de acordo com a literatura

(MENDONZA-ESPINOSA e STEPHENSON, 1999). Deve-se ressaltar que este biofiltro foi operado com um efluente industrial que foi previamente tratado por um processo biológico. Assim, pode-se considerar que os resultados obtidos neste trabalho foram bons, embora a taxa de aplicação aplicada seja inferior daquela aplicada em escala real.

5.2.5 – Variação de Condutividade durante o tempo de operação

Monitorou-se também a condutividade durante o tempo de operação do biofiltro. Como já era de se esperar os valores se mantiveram iguais para a entrada e a saída do biofiltro. Isso aconteceu, pois no processo de tratamento biológico não ocorre remoção de sais.

Em média, obteve-se valores de 543,25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a entrada e para a saída. Seu monitoramento pode ser observado na Figura 5.5.

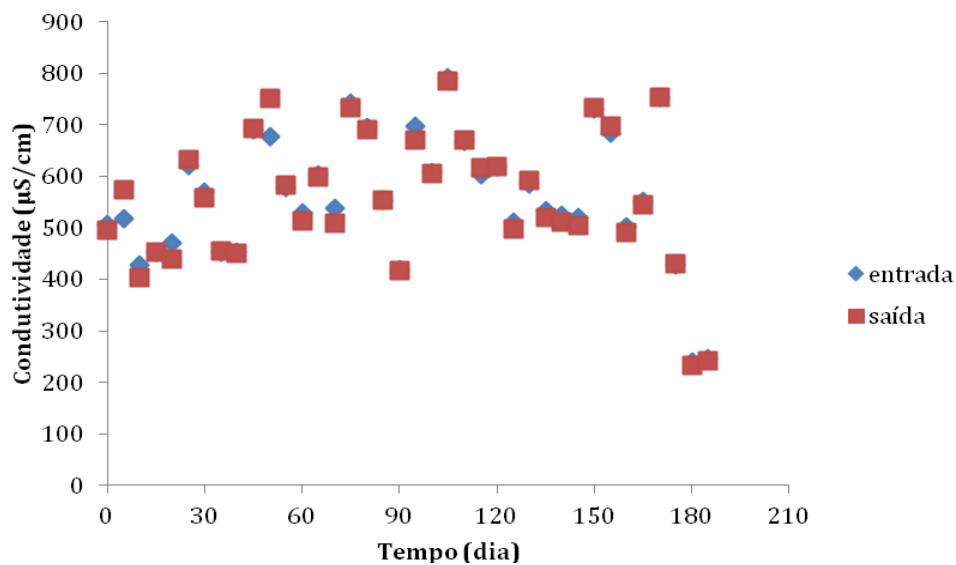


Figura 5.5 – Monitoramento da Condutividade

5.2.6 – Redução de Abs 254 nm

A análise da medição da absorvância em comprimento de onda de 254nm pode fornecer uma ideia da complexidade da matriz efluente. Essa análise pode indicar a presença de substâncias com duplas e triplas ligações, características de compostos aromáticos. A redução desse valor pode indicar a degradação do composto ou que esse composto se tornou menos complexo, através da ruptura da dupla ou tripla ligação (HUANG *et al.*, 2004; LAMSAL *et al.*, 2011).

Remoções de 23,25% na absorvância em 254 nm foram observadas, o que mostra que o processo biológico utilizado não conseguiu assimilar bem compostos de maior complexidade, provavelmente contendo duplas e triplas ligações, em suas rotas metabólicas. Estes resultados podem apontar para a necessidade da utilização de um processo posterior para a remoção da matéria orgânica persistente no efluente.

Alguns trabalhos utilizam, por exemplo, processos oxidativos avançados como um pré-tratamento para o processo biológico. Essa configuração de tratamento visa, sobretudo, aumentar a biodegradabilidade do efluente, para que a substância que se tornou menos complexa após a oxidação possa ser utilizada nas rotas metabólicas dos micro-organismos presentes no biofilme (PARRA *et al.*, 2000; BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2001; SARRIA *et al.*, 2003).

Já outros trabalhos, preferem a configuração do processo oxidativo sendo um pós-tratamento do processo biológico. A intenção desta configuração é reduzir o custo da utilização do POA, já que a concentração de matéria orgânica no efluente estará mais baixa, tendo em vista que ele acabara de passar por um outro processo de tratamento. Outro argumento utilizado é a de servir também como uma etapa de desinfecção, o que não deixa de ser interessante, já que o efluente acabara de passar por um processo biológico (WERT *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2008; MATILAINEN *et al.*, 2010).

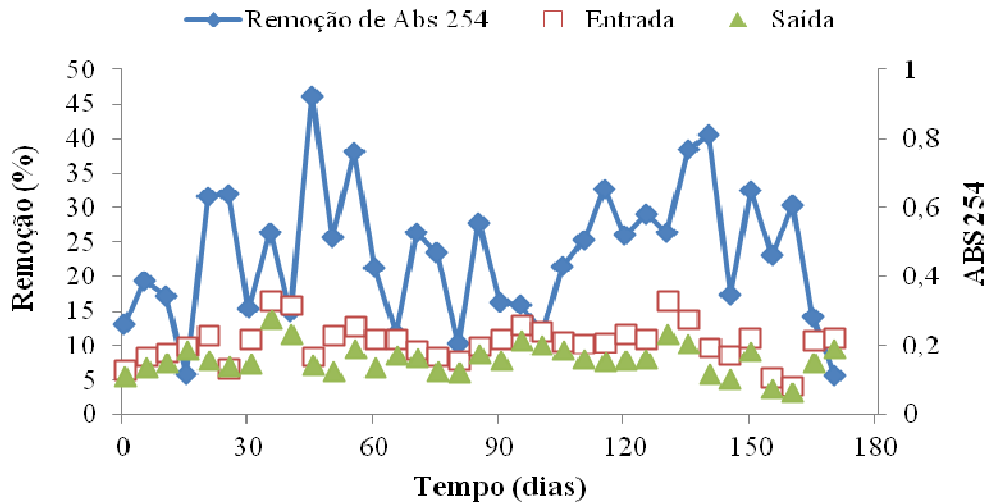


Figura 5.6 – Porcentagem de remoção da absorvância em 254 nm e seus valores de entrada e saída

5.2.7 – Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O biofiltro obteve uma remoção de DQO bruta em média de 47,93%, sendo a entrada de 37 mg/L e a saída de 20 mg/L em média.

A Figura 5.7 mostra a variação da entrada e da saída do biofiltro em relação ao parâmetro DQO e a sua respectiva remoção em porcentagem. Os valores obtidos para este parâmetro estão em concordância com os obtidos para o COT, onde a razão média obtida de COT/DQO foi de 1/4.

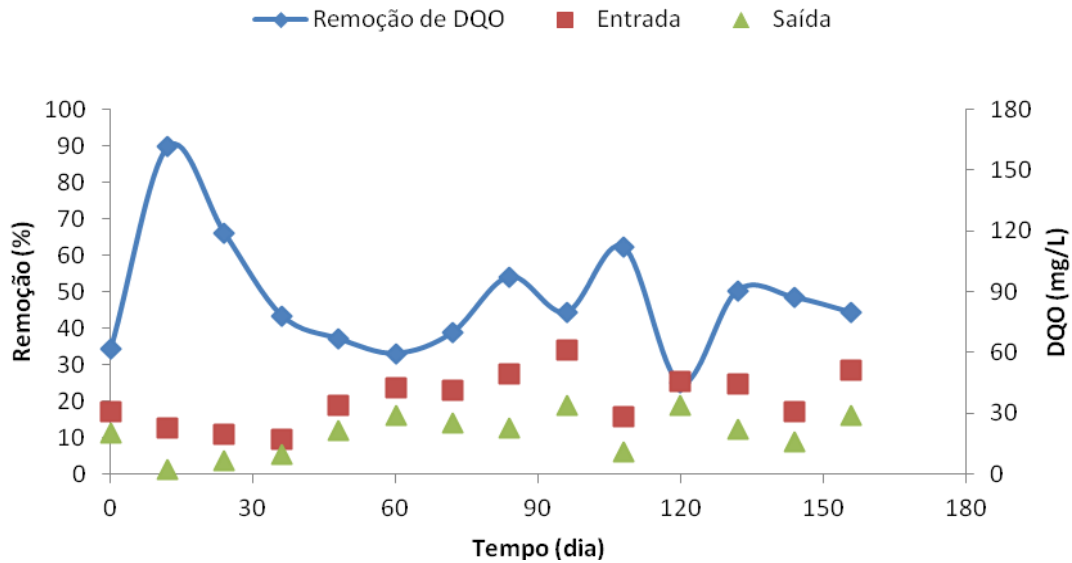


Figura 5.7 – Porcentagem de remoção de DQO e seus valores absolutos de entrada e saída no reator

Para garantir que a redução de DQO não estava ligada apenas a filtração e sim a metabolização no biofilme fez-se também testes de DQO filtrada, obteve-se então valores próximos aos encontrados na DQO bruta. Isso indica que a redução estava relacionada com a metabolização da matéria orgânica por meio dos micro-organismos.

5.2.8 – Caracterização do biofilme por microscopia óptica

Foi realizada a análise de microscopia óptica para identificar os micro-organismos presentes no biofilme do biofiltro que foi operado de forma contínua.

De acordo com os micro-organismos presentes na biomassa pode-se afirmar se o biofilme presente está com boa qualidade ou não, o que, na verdade, é consequência do efluente utilizado.

A Figura 5.8 mostra microfotografias realizadas do biofilme aderido ao suporte Biolite®. Para o teste, necessitou-se a utilização de uma centrífuga para observar os micro-organismos que estavam verdadeiramente aderidos ao suporte.

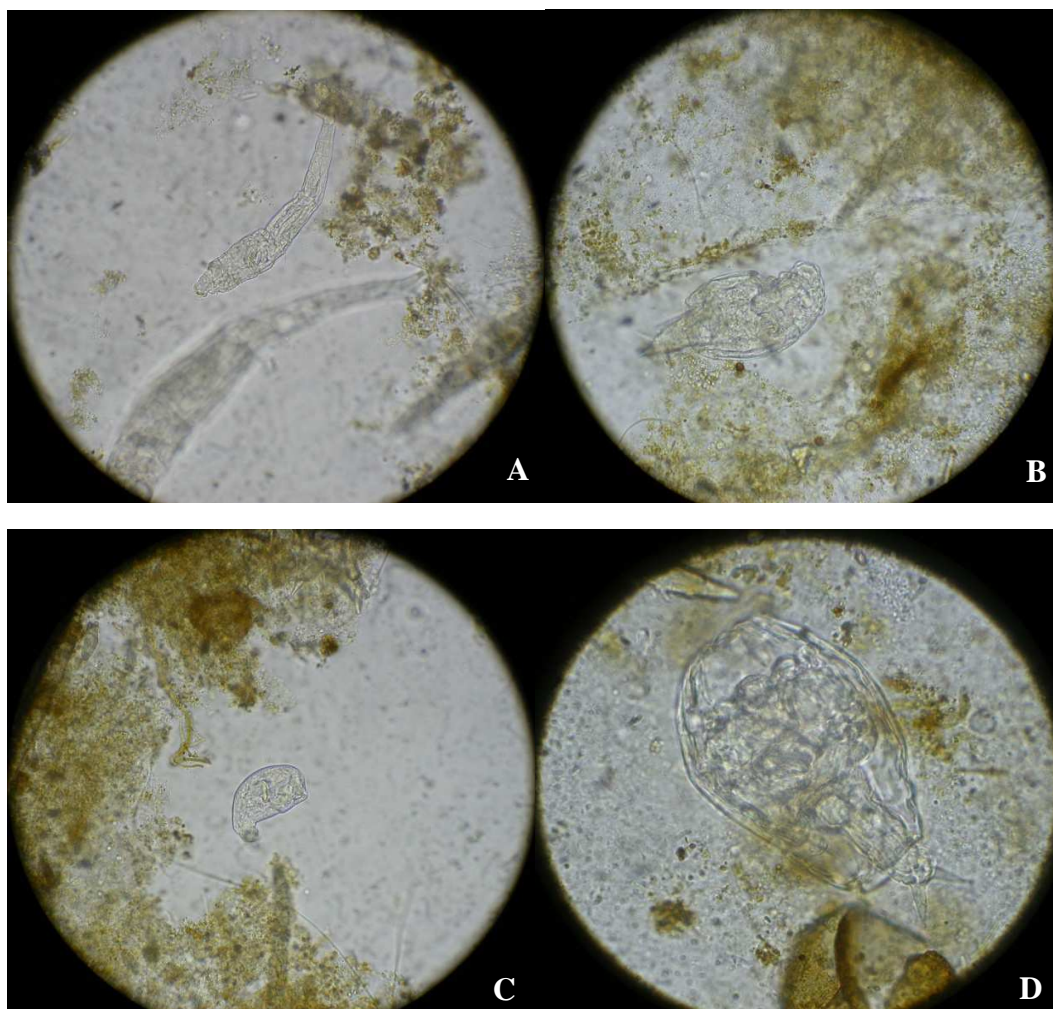


Figura 5.8 - Microfotografias da biomassa aderida ao suporte com um aumento de 100X em A, B e C e de 400X em D.

Observando as microfotografias da Figura 5.8, pode-se identificar alguns microorganismos que geralmente são encontrados em biofilmes. Em 'A', 'B' e 'D' tem-se rotíferos da classe *Bdelloidea* e em 'C' rotífero *Litonotus*.

Segundo Madoni (1994), a grande presença de rotíferos da classe *Litonotus* pode indicar deficiência de aeração, baixo tempo de detenção hidráulico ou choques devido à sobrecarga, porém a presença desse rotífero foi baixa.

Já na Figura 5.9, pode-se observar em 'I' protozoários *Euplotes*, em 'H' ciliado pendunculado *Vorticella*, em 'E' novamente um rotífero da classe *Bdelloidea* e um protozoário *Euplotes* e em 'F' o biofilme, com seus flocos e filamentos.

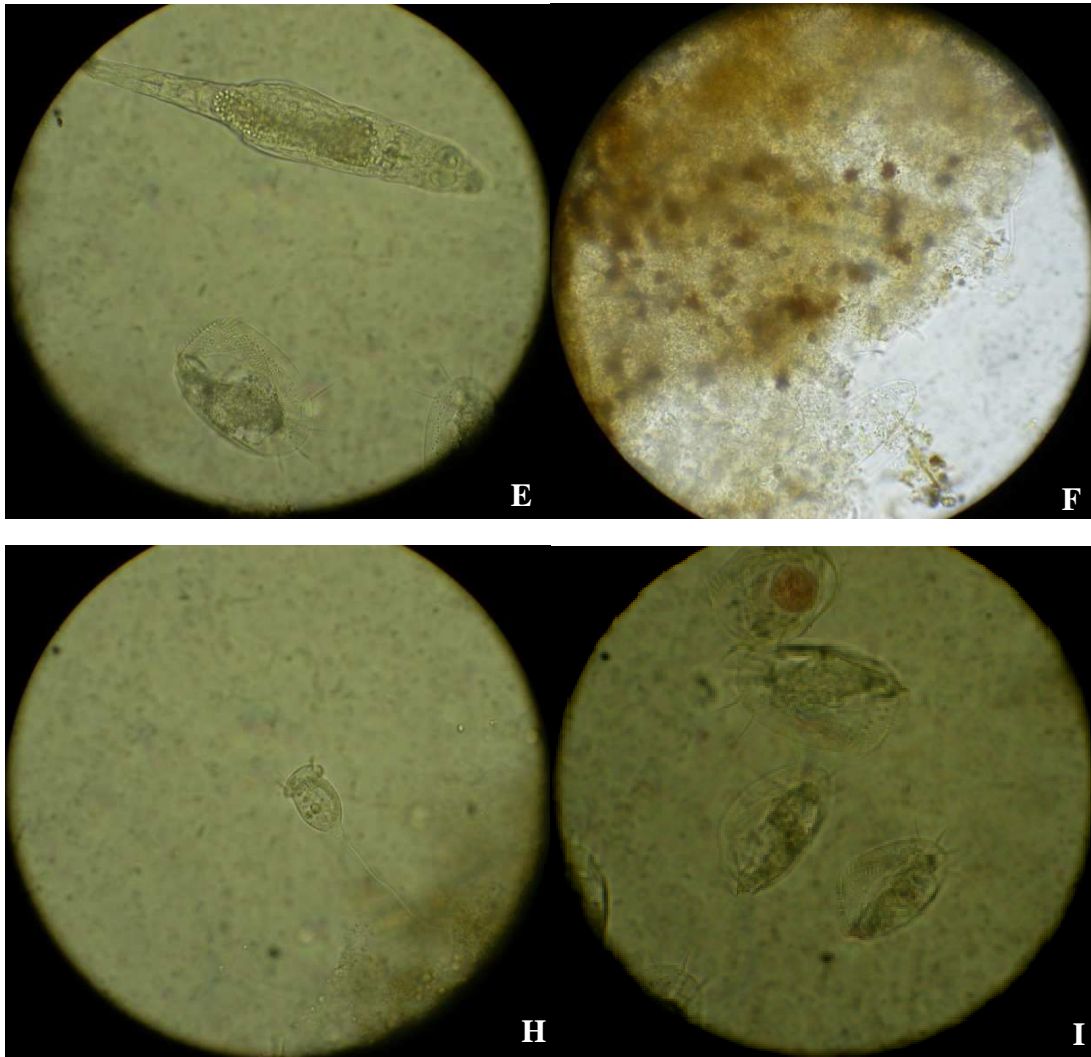


Figura 5.9 - Microfotografias da biomassa aderida ao suporte com um aumento de 400X.

A alta concentração dos protozoários *Euplotes*, que são ciliados livres predadores de flocos, segundo Madoni (1994) indica que o biofilme tem um bom desempenho.

Os reatores com biomassa fixa (reatores com biofilme) retêm os micro-organismos no seu interior, e oferecem condições de adaptação a organismos que apresentam velocidades de crescimento reduzidas, como os rotíferos, que apresentaram alta densidade no presente estudo. Os rotíferos são eficientes no consumo de bactérias dispersas e pequenas partículas de matéria orgânica. A sua presença no efluente indica um eficiente processo de purificação biológica (METCALF e EDDY, 1991).

A análise microscópica do biofilme aderido aos suportes Biolite® foi realizada periodicamente para avaliar as características da biomassa aderida, a densidade e a dinâmica da microfauna. Para a identificação da microfauna fez-se uma comparação

com dados da literatura, como os apresentados por REIS (2007), BASSIN (2008), VENDRAMEL (2009), SCHEINEDER (2010) e DIAS (2011).

5.3 – Processo Oxidativo – H₂O₂/UV

O processo oxidativo H₂O₂/UV foi utilizado como pós-tratamento para o processo biológico biofiltro. A intenção desta configuração é reduzir o custo da utilização do POA, já que a concentração de matéria orgânica no efluente estará mais baixa, tendo em vista que ele acabara de passar por um processo anterior. Além de servir como uma etapa de desinfecção, o que é interessante, já que o efluente acabara de passar por um processo biológico.

Os testes com o H₂O₂/UV objetivaram os melhores resultados de remoção de carbono orgânico total (COT) com diferentes concentrações de H₂O₂ e lâmpadas de diferentes potências, com o objetivo de obter um efluente em condições para o uso da Osmose Inversa.

Os custos do processo estão diretamente ligados com as duas variáveis citadas, sendo que o peso da variável potência da lâmpada é muito maior do que a concentração de peróxido. A tarifa de consumo de energia industrial é de R\$ 329 por MWh na média nacional, segundo um estudo da Firjan (Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro). Já o preço do peróxido 50% sem impostos é 0,90 R\$ kg⁻¹ (Peróxidos do Brasil, 2011).

5.3.1 – Influencia da lâmpada na reação

Testes com as lâmpadas de 55 W e de 95 W e com as diferentes concentrações de peróxido foram realizados e os resultados são apresentados nas Figuras 5.10 a 5.12.

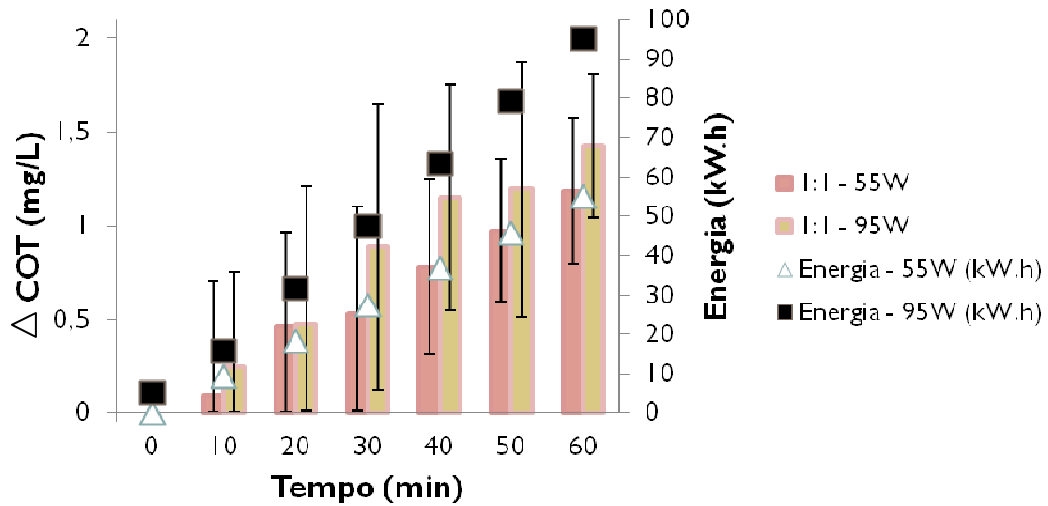


Figura 5.10 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:1 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

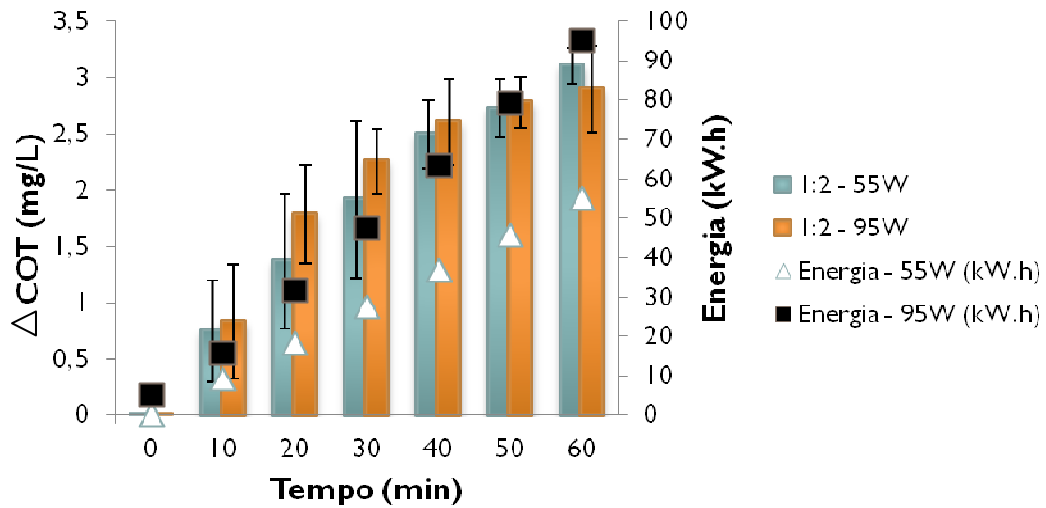


Figura 5.11 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:2 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

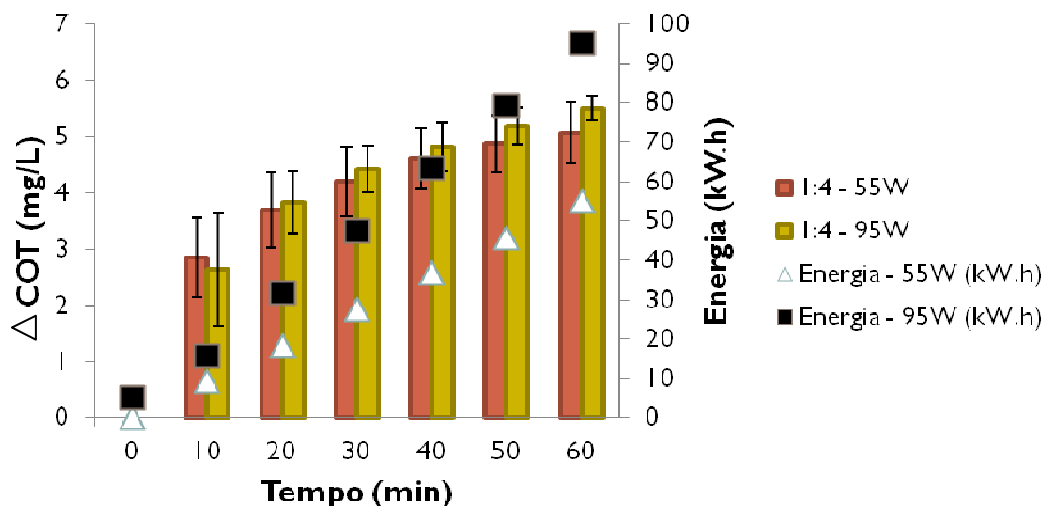


Figura 5.12 – Remoção acumulada de COT na concentração 1:4 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

Apesar de se obter resultados melhores, na remoção de COT, com a lâmpada UV de 95 W nas concentrações 1:1 e 1:4, a diferença para os resultados utilizando uma lâmpada com quase a metade da potência (55 W) é praticamente insignificante.

Na concentração de 1:1 C:H₂O₂, a diferença entre as reações com as duas lâmpadas é de apenas aproximadamente 0,2 mg/L de COT e de aproximadamente 0,4 mg/L para as reações com concentrações de 1:4 C:H₂O₂.

Já nas reações utilizando a concentração 1:2 C:H₂O₂ observa-se resultados semelhantes durante os 60 minutos de reação, sendo que os valores de remoção de COT acumulada foram menores usando a lâmpada de 95W do que a de 55W, porém a diferença é irrelevante, sendo de apenas 0,2 mg/L, algo em torno de 6% de diferença. Levando em consideração que a energia aplicada com a lâmpada de 95W é quase o dobro da aplicada pela lâmpada de 55W essa diferença de remoção é baixa, pensando nos custos do processo.

Outro fator levado em consideração, como foi exposto anteriormente, era a questão da redução da complexidade dos compostos existentes no efluente. Para isso a determinação da absorvância em 254 nm foi utilizada, pois nesta faixa é onde os

compostos com dupla e tripla ligações absorvem. Uma redução deste parâmetro pode indicar a quebra da ligação dupla ou tripla formando um composto menos complexo.

Pode-se observar nas Figuras de 5.13 a 5.15 a redução deste parâmetro com o tempo de reação com as duas lâmpadas utilizadas nos experimentos.

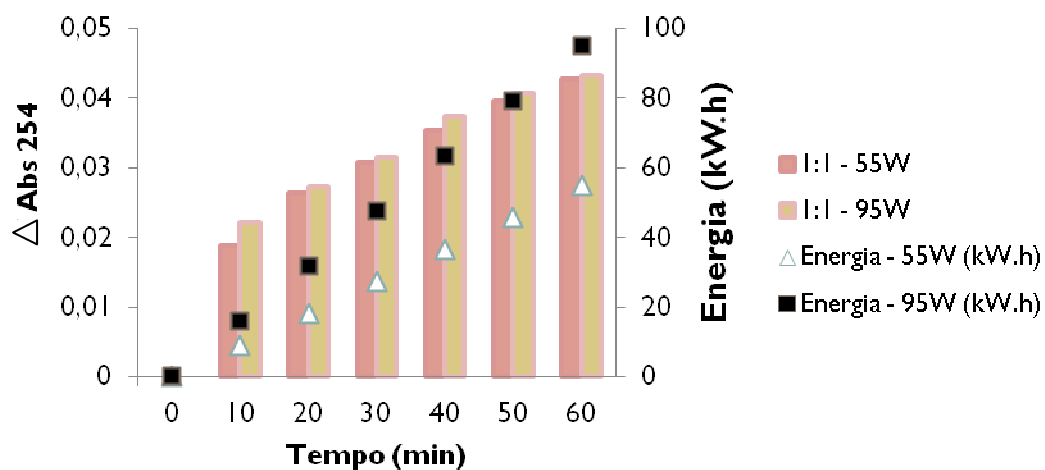


Figura 5.13 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:1 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

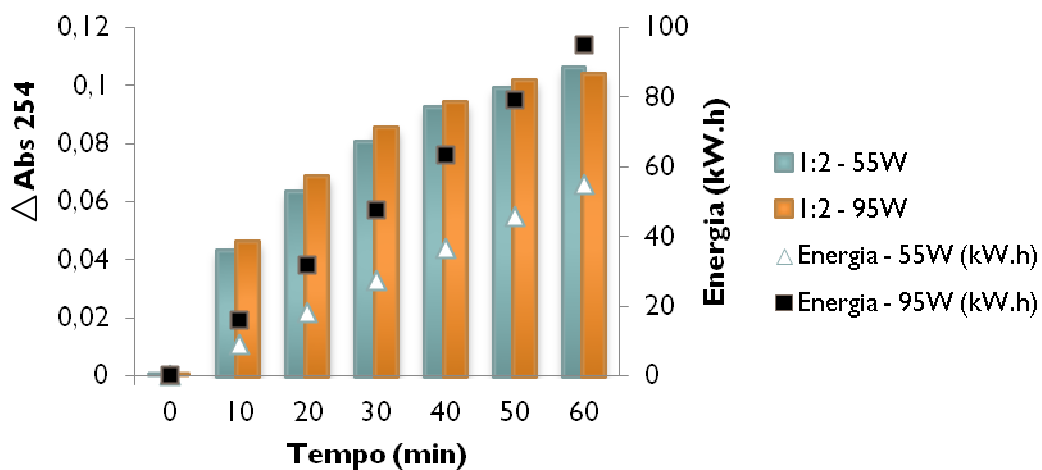


Figura 5.14 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:2 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

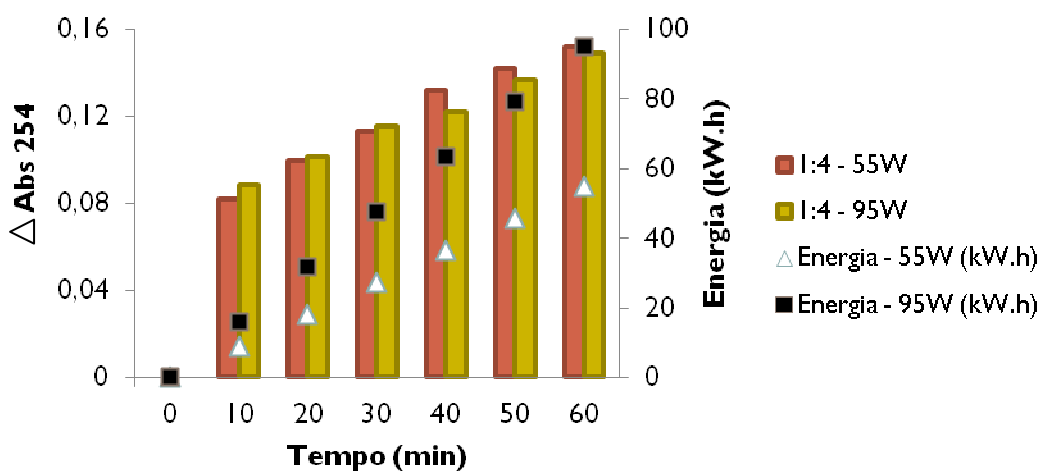


Figura 5.15 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm na concentração 1:4 (C:H₂O₂) utilizando as duas lâmpadas (55W e 95W) e a quantidade de energia aplicada ao sistema.

Assim como na remoção do COT, a redução de Abs 254 não mostrou uma diferença considerável quando comparadas as lâmpadas de 55 W e de 95 W. Ambas apresentaram

remoções muito parecidas, sendo que com apenas 10 minutos de reação já houve uma redução considerável em todas as diferentes concentrações testadas.

6.3.2 – Influência da concentração de H_2O_2 na reação

Diferente do que foi observado com a variação da lâmpada, a influência da concentração de peróxido na reação se mostrou nítida. Com o aumento da concentração de H_2O_2 na reação tanto a remoção de COT ao final dos 60 minutos, quanto a cinética de remoção de COT foram maiores.

Pode-se observar nas Figuras 5.16 e 5.17 as afirmações citadas acima.

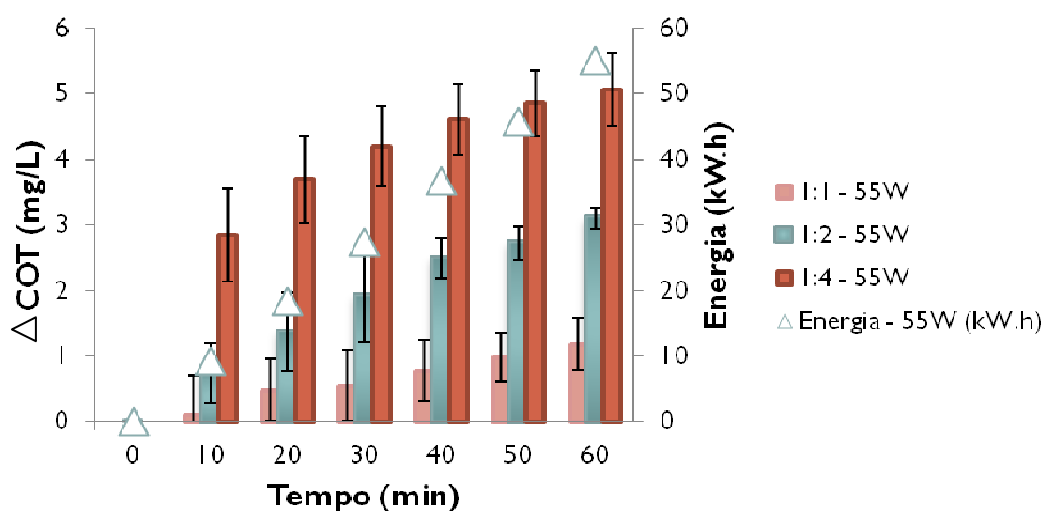


Figura 5.16 – Remoção acumulada de COT utilizando a lâmpada de 55 W com diferentes concentrações de H_2O_2

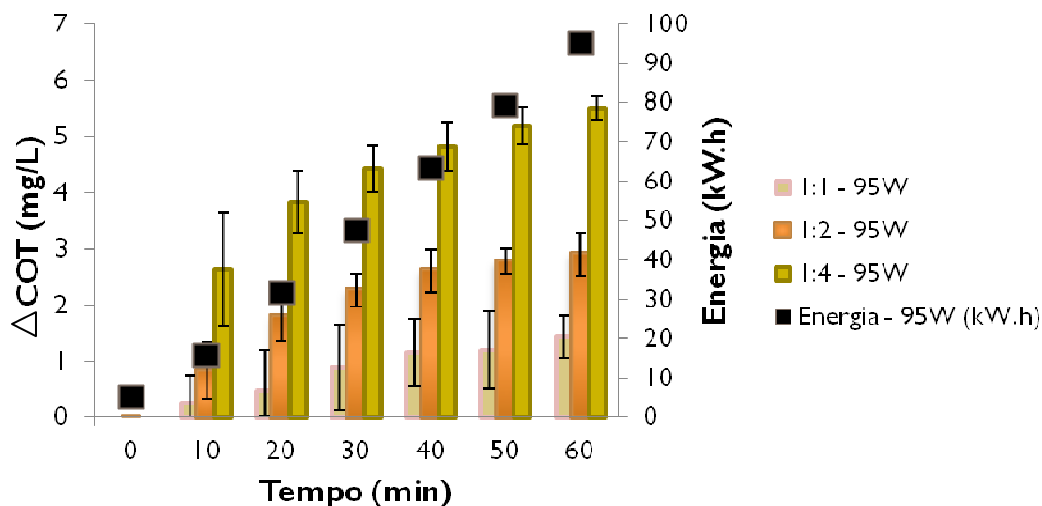


Figura 5.17 – Remoção acumulada de COT utilizando a lâmpada de 95 W com diferentes concentrações de H₂O₂

A concentração 1:4 C:H₂O₂ rendeu os melhores resultados, alcançando uma remoção de 77,5 % após 60 minutos de reação. Com a concentração 1:2 C:H₂O₂ obteve-se uma remoção de 57,4 %. Com a concentração 1:1 C:H₂O₂ obteve-se uma remoção de 11,4 % com 60 minutos de reação. Foi determinado o peróxido residual, aqui não apresentado, onde observou-se que após 60 minutos de reação não havia uma quantidade significativa de H₂O₂ no efluente. Provavelmente, a concentração do peróxido foi o fator limitante na reação.

Em relação à redução do Abs 254 (Figuras 5.18 e 5.19), mais uma vez, ficou constatado a grande influencia da concentração do peróxido de hidrogênio na reação de oxidação, chegando a remoções máximas de Abs 254 de 72,7% para a melhor condição, que era a com a razão 1:4 (C:H₂O₂) utilizando a lâmpada UV de 95 W.

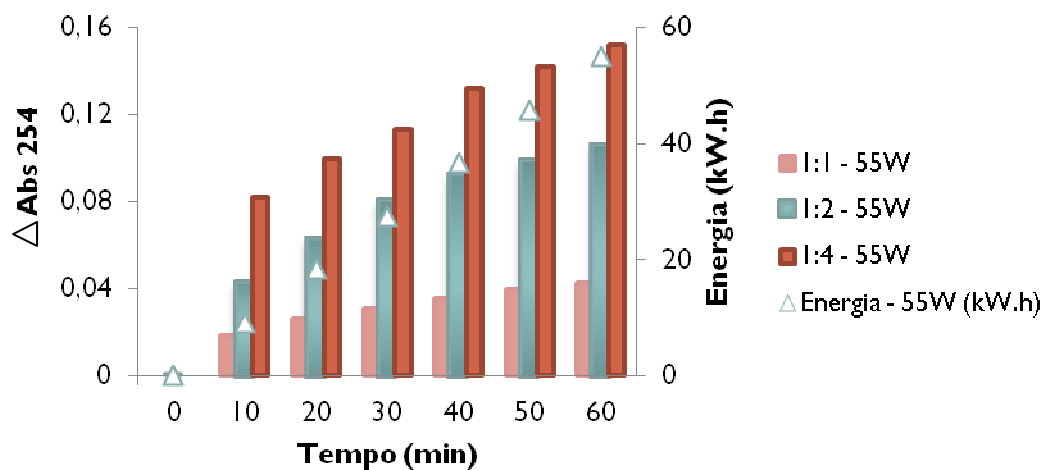


Figura 5.18 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm utilizando a lâmpada de 55 W com diferentes concentrações de H₂O₂

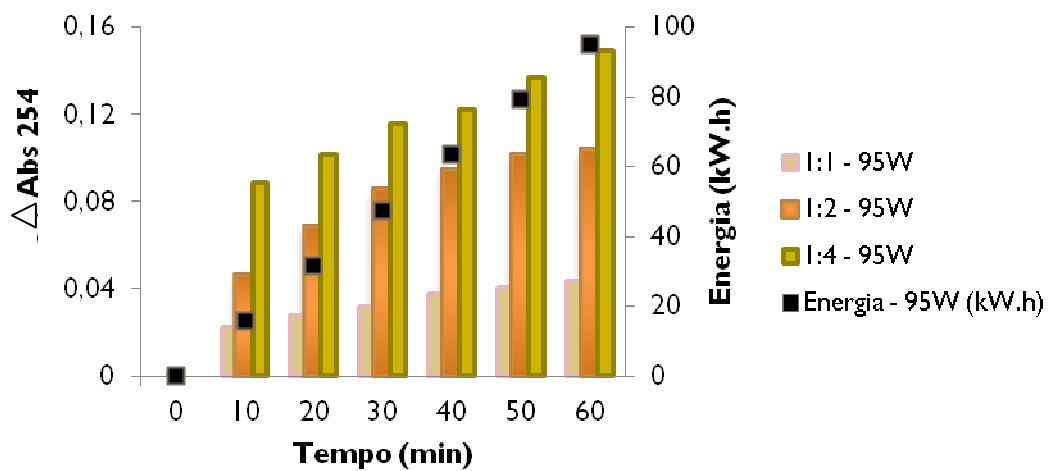


Figura 5.19 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm acumulada utilizando a lâmpada de 95 W com diferentes concentrações de H₂O₂

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 comparam todas as condições testadas e pode-se constatar a maior influencia da concentração do peróxido frente a potência das lâmpadas utilizadas.

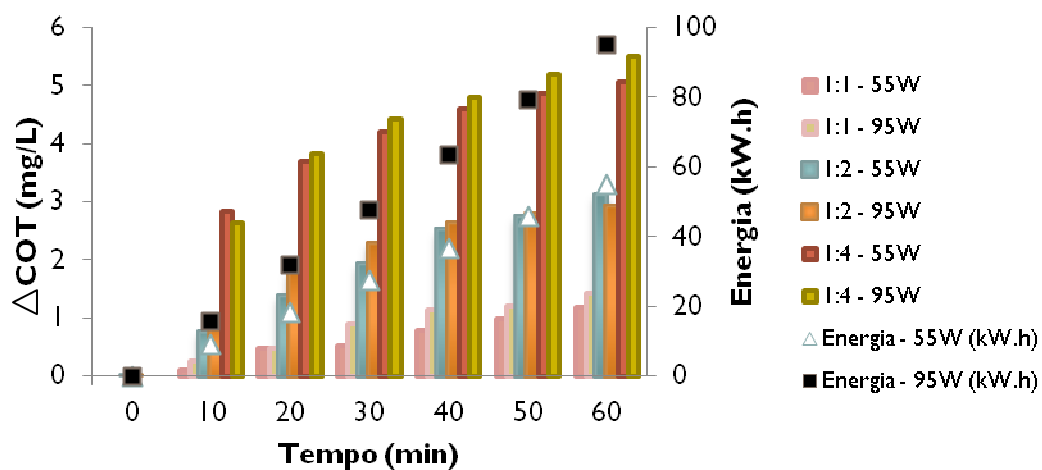


Figura 5.20 – Remoção acumulada de COT utilizando as lâmpadas de 55 W e 95 W com diferentes concentrações de H₂O₂

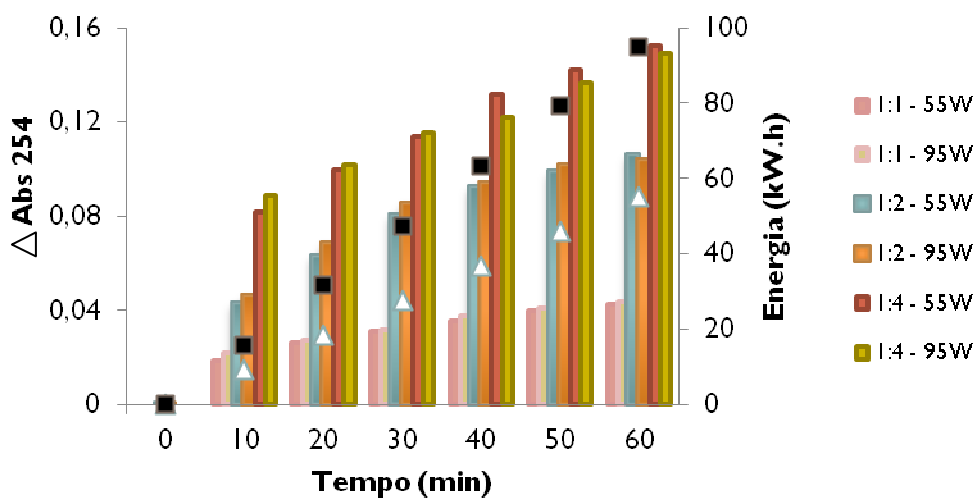


Figura 5.21 – Redução acumulada da absorvância em 254 nm utilizando as lâmpadas de 55 W e 95W com diferentes concentrações de H₂O₂

Na Tabela 5.3 estão resumidos os resultados das máximas remoções para cada condição testada.

Tabela 5.3 – Resultados obtidos para cada condição de reação com POA.

Condição (C:H ₂ O ₂ e lâmpada)	COT inicial (mg/L)	COT após 60 min (mg/L)	Remoção do COT (%)	Abs 254 nm inicial	Abs 254 nm após 60 min	Remoção do Abs (%)
1:1 – 55 W	4,2 ± 1,2	3,8 ± 0,9	9,5	0,107 ± 0,061	0,064 ± 0,045	40,2
1:1 – 95 W	4,4 ± 0,8	3,9 ± 0,4	11,4	0,112 ± 0,063	0,069 ± 0,048	38,4
1:2 – 55 W	5,4 ± 0,6	2,3 ± 0,5	57,4	0,155 ± 0,028	0,050 ± 0,028	67,7
1:2 – 95 W	5,6 ± 0,7	2,7 ± 0,4	51,8	0,155 ± 0,021	0,052 ± 0,012	66,5
1:4 – 55 W	5,7 ± 0,9	2,0 ± 0,6	64,9	0,220 ± 0,027	0,067 ± 0,017	69,5
1:4 – 95 W	7,1 ± 2,1	1,6 ± 0,2	77,5	0,205 ± 0,033	0,056 ± 0,017	72,7

6.3.3 – Comportamento da remoção de COT em relação ao tempo de reação

Analisando a remoção de COT obtida de 10 em 10 minutos, ou seja, o quanto foi removido do minuto 10 ao minuto 20, por exemplo, pode-se observar algumas similaridades e diferenças quando foram utilizadas as mesmas concentrações de peróxido.

Na condição com a menor concentração (1:1 C:H₂O₂) observa-se uma remoção irregular com o tempo de reação. A remoção de COT foi baixa nessa concentração, com ambas as lâmpadas, tendo picos de remoção maiores com a lâmpada de 95 W, como pode-se observar nas Figuras 5.22 e 5.23.

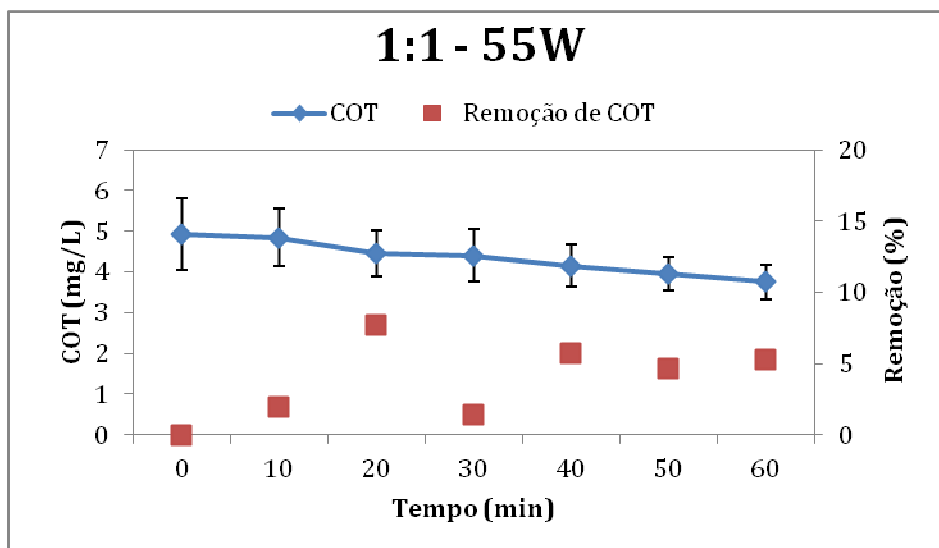


Figura 5.22 – Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:1
C:H₂O₂ – 55 W

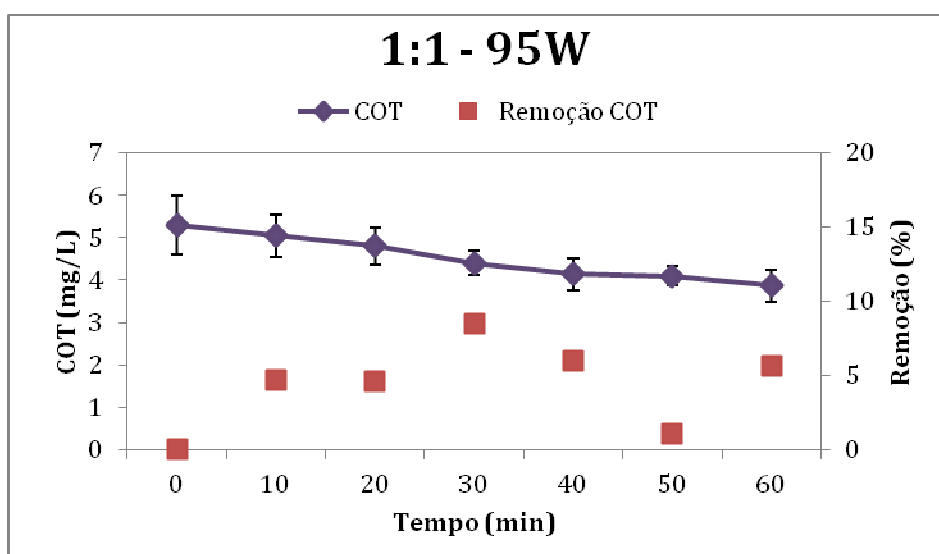


Figura 5.23 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:1
C:H₂O₂ – 95 W

Nas reações com a concentração 1:2 C:H₂O₂, observa-se diferenças nas velocidades da remoção, onde a lâmpada com maior potência apresentou uma velocidade de remoção maior, tendo seu pico aos 20 minutos de reação e a uma queda nos minutos

subsequentes (Figura 5.25). Ao contrário do que ocorre com a lâmpada de 55 W, onde a remoção permanece similar durante todo o tempo de irradiação (Figura 5.24).

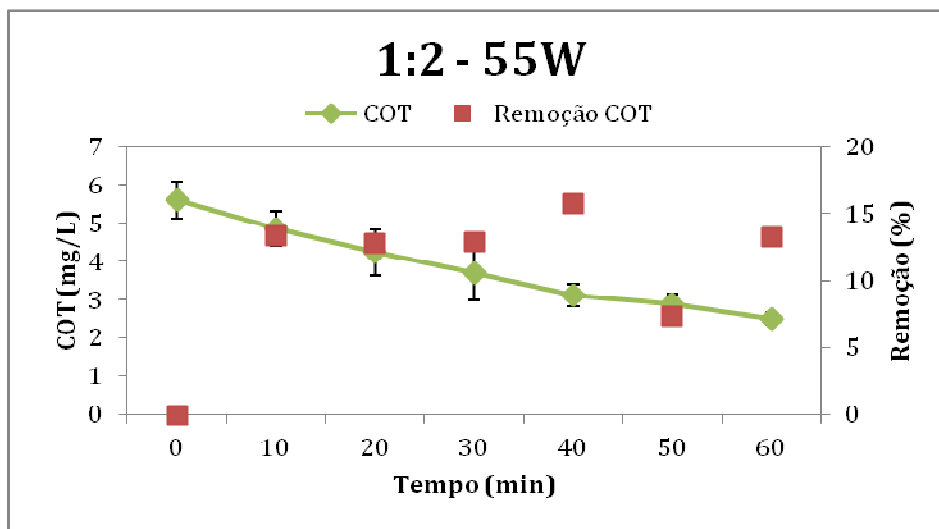


Figura 5.24 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2
C:H₂O₂ – 55W

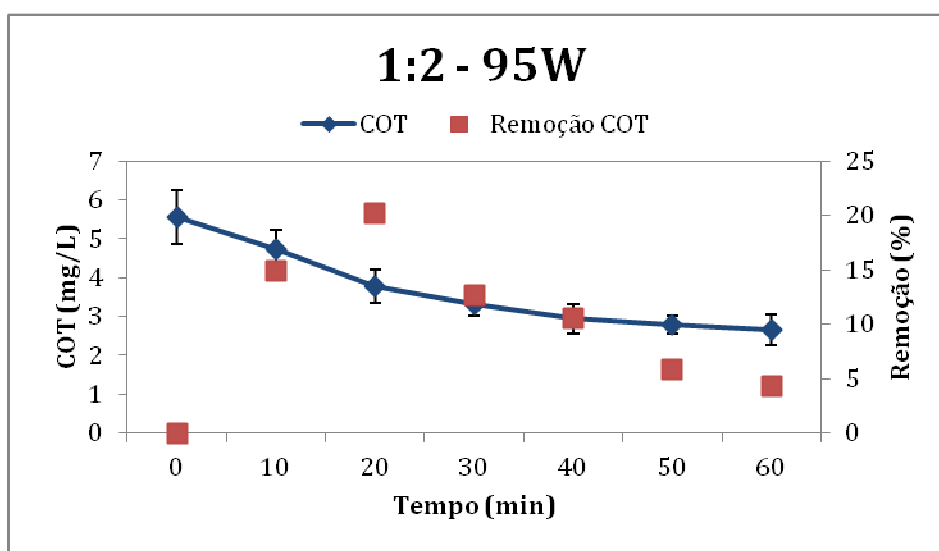


Figura 5.25 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2
C:H₂O₂ – 95W

Porém, as reações cuja concentração era 1:4 (C:H₂O₂) foram muito similares em relação ao comportamento da remoção com o tempo, ao observar as Figuras 5.26 e 5.27 fica clara a tendência de uma alta remoção logo aos 10 minutos e uma queda gradual subsequente.

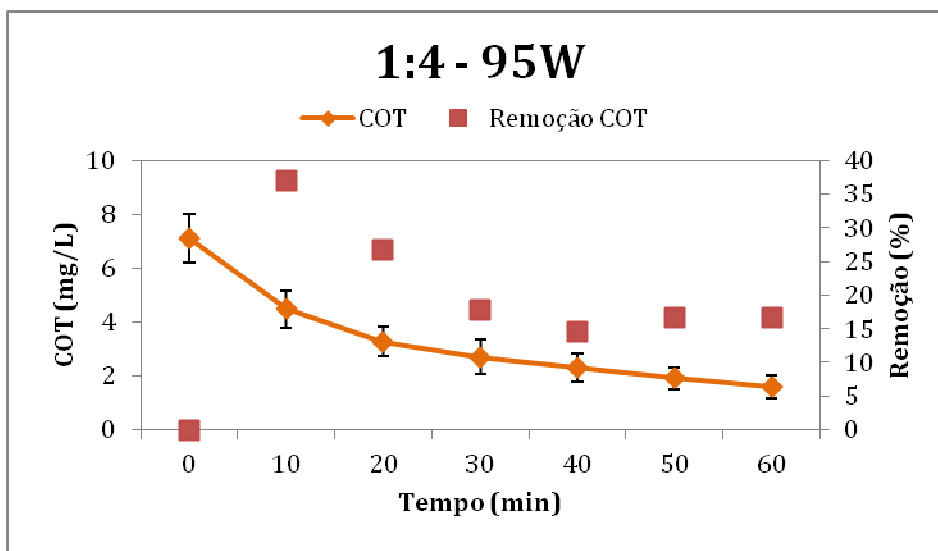


Figura 5.26 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:4 C:H₂O₂ - 95W

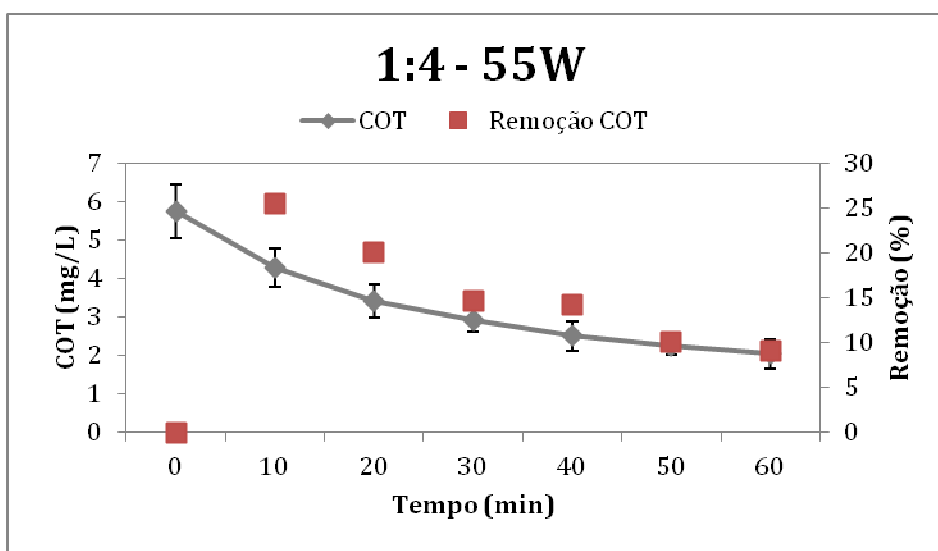


Figura 5.27 - Remoção de COT em função do tempo de irradiação na condição: 1:2 C:H₂O₂ - 55W

Mesmo com os valores das remoções obtidas com os POA, os testes de SDI foram realizados com todas as condições, inclusive com o efluente proveniente das reações utilizando a concentração 1:1 de C:H₂O₂.

5.4 – Testes de SDI

A determinação do SDI é essencial em muitos projetos que utilizam PSM para tratamento de águas e efluentes. Efluentes com altos índices de SDI podem causar bloqueios irreversíveis nas membranas, de forma que devem ser submetidos a algum tipo de pré-tratamento para produzir um efluente com características adequadas para o tratamento por membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001)

Um SDI com um valor menor que 1 significa que o sistema de osmose reversa pode operar por vários anos sem problemas com fouling. Um SDI entre 1 e 3 significa que o sistema pode funcionar por vários meses entre uma limpeza e outra. Já um SDI com valores entre 3 e 5 significa que o sistema é susceptível a ter problemas com incrustação de partículas, o que indica que uma limpeza regular será necessária. Por fim, um SDI maior do que 5 é inaceitável, indicando a necessidade de um pré-tratamento adicional para o uso do processo de OI (BAKER, 2004).

Foram avaliados os valores de SDI para o efluente pós biofiltro, pós radiação UV apenas e pós reações com H₂O₂/UV. Os valores de SDI para o efluente pós biofiltro não eram satisfatórios. Apesar da grande variação das condições do efluente, os valores variavam de não mensurável (valores altos que não eram possíveis de ser medidos no ensaio do SDI) para no mínimo 3,26. Ou seja, todos acima dos valores recomendáveis como descrito acima.

Os valores obtidos após a radiação UV apenas, também não foram satisfatórios, tendo melhoras insignificantes.

Porém, os valores de SDI após as reações de oxidação reduziram bastante, obtendo resultados satisfatórios, com exceção das reações com concentração 1:1 (C:H₂O₂), o que já era de se esperar, devido aos pequenos valores obtidos de remoção. Pode-se observar na Figura 5.28 as condições 1:2 e 1:4 com as duas lâmpadas, 55W e 95W.

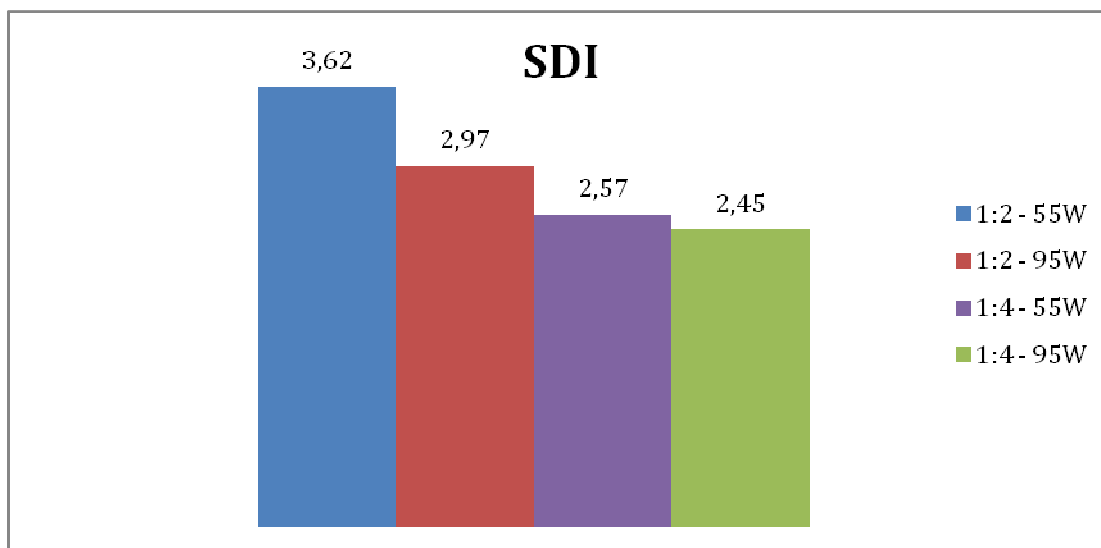


Figura 5.28 – Valores de SDI para concentrações 1:2 e 1:4 com as lâmpadas de 55W e 95W

Constatou-se que os melhores valores foram encontrados nas condições com concentração 1:4 de C:H₂O₂ (para valores de SDI, de remoção de COT e de Abs 254).

Porém, todos os resultados para os valores de SDI foram obtidos a partir do efluente com um tempo de reação de oxidação com H₂O₂/UV de 60 minutos. Desta forma, mediu-se a redução do SDI com o tempo de reação, com o intuito de reduzir os custos do processo.

Utilizou-se as condições 1:4 C:H₂O₂ – 55W e 1:4 C:H₂O₂ – 95W para os ensaios, nos quais foram comparados três parâmetros: SDI, COT e energia fornecida ao sistema, com o tempo de reação (Figuras 5.29 e 5.30).

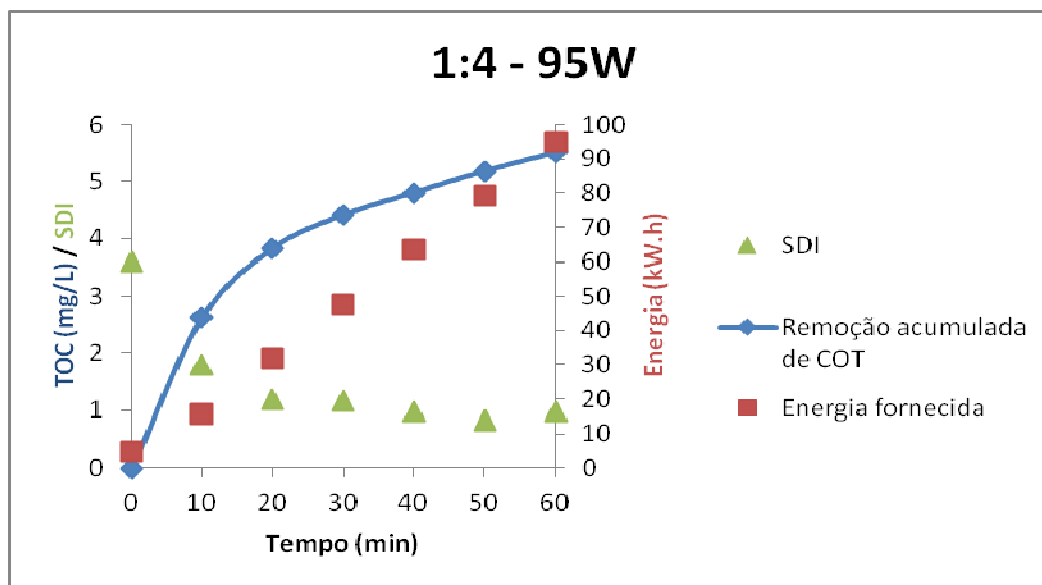


Figura 5.29 – Quantidade acumulada de COT removido, SDI e energia fornecida ao sistema durante a reação com 1:4 C:H₂O₂ – 95W

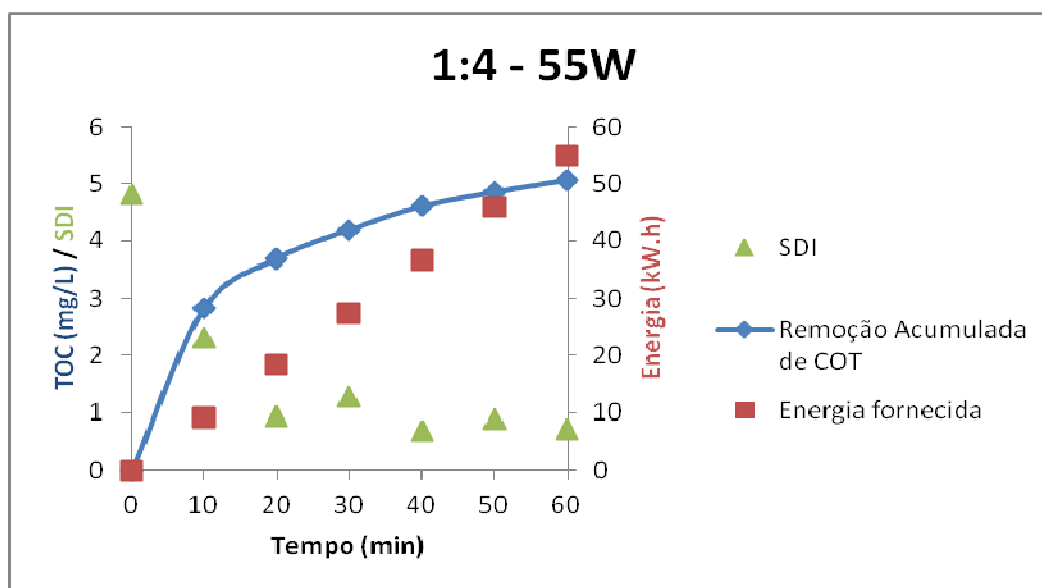


Figura 5.30 – Quantidade acumulada de COT removido, SDI e energia fornecida ao sistema durante a reação com 1:4 C:H₂O₂ – 55W

Observa-se a redução do SDI já nos 20 minutos iniciais de irradiação, atingindo um valor recomendado para o processo de OI e estabilizando após este tempo de reação. Os valores encontrados para as duas lâmpadas foram semelhantes, desta forma, quando se

leva em consideração os custos dos dois processos fica evidente que a reação utilizando a lâmpada de 55 W é mais vantajosa.

Além disso, ficou provado que não existe a necessidade de uma reação de 60 minutos, considerando que com 20 minutos de reação já é possível obter resultados satisfatórios para todos os parâmetros analisados.

5.5 - Testes com os Processos de Separação com Membranas

5.5.1 - Microfiltração

Os testes com microfiltração tiveram o intuito de melhorar as condições do efluente após a biofiltração, como uma alternativa ao processo H_2O_2/UV .

Como pode ser constatado na Tabela 5.4 pelos parâmetros analisados, não houve redução significativa do COT, mostrando que a grande quantidade de matéria orgânica encontrada no efluente estava dissolvida, e da absorbância após a microfiltração, o que já era de se esperar devido também à questão da matéria orgânica dissolvida.

Tabela 5.4 – Parâmetros comparados nos testes de microfiltração.

Efluente	COT (mg/L)	Condutividade ($\mu S/cm$)	Abs 254	Turbidez (NTU)
Antes do Biofiltro	7,985	706,40	0,1436	1,010
Antes do Biofiltro + Microfiltração	7,613	694,20	0,1299	0,724
Depois do Biofiltro	4,635	686,30	0,1172	0,020
Depois do Biofiltro + Microfiltração	4,589	662,70	0,1129	0,020

A não redução da condutividade também já era esperada, pois ela está diretamente ligada a remoção de sais, o que é inviável se utilizando membranas de microfiltração.

Nos testes de SDI, pôde-se observar uma melhora significativa do efluente pós microfiltração. Onde o efluente bruto (antes da biofiltração) tanto microfiltrado quanto não microfiltrado apresentaram valores de SDI muito altos, acima de 5. O efluente depois do biofiltro apresentou melhores valores de SDI, um valor em torno de 4 e após passar por uma membrana de microfiltração o SDI reduziu para um pouco abaixo de 2, o que significa, segundo Baker (2004), vários meses sem a necessidade de limpeza.

Porém, uma observação pertinente a ser feita em relação aos testes de microfiltração está relacionada com a constante queda de fluxo durante o processo. Houve a necessidade da mudança da membrana de microfiltração várias vezes, mostrando ser inviável a utilização da mesma depois da biofiltração.

5.5.2 – Osmose Inversa

Após a adequação do efluente para o processo de Osmose Inversa, com a utilização dos POA, foi escolhida a condição 1:4 (C:H₂O₂), lâmpada de 55W e com 20 minutos de reação para realizar o teste de permeação no sistema de OI, pelos motivos discutidos anteriormente. Utilizou-se também o efluente coletado na saída do biofiltro, a fim de se realizar uma comparação entre a queda do fluxo utilizando cada um dos efluentes.

O teste utilizado foi um teste de permeação por um período de 25 horas (Figura 5.31).

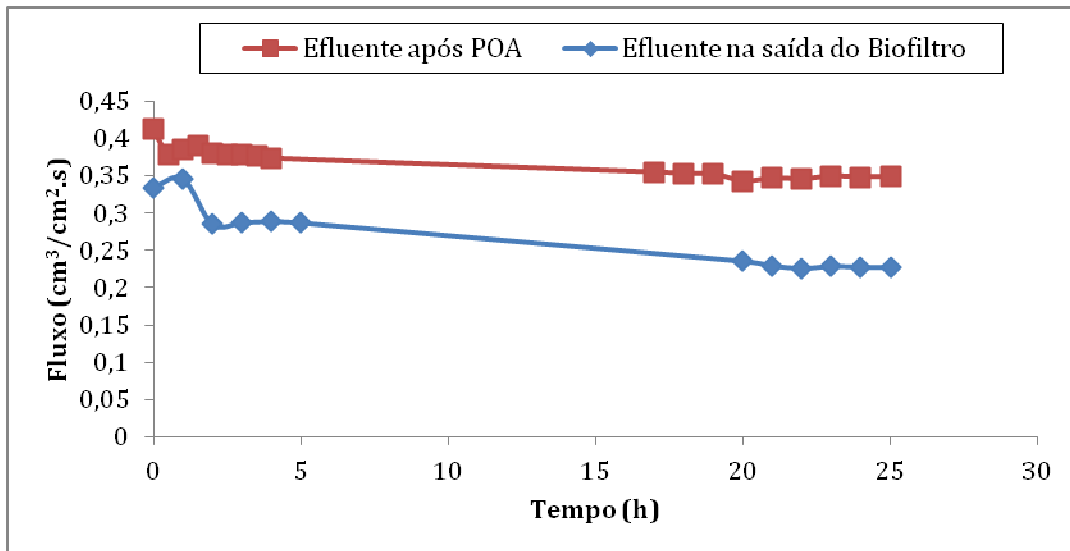


Figura 5.31 – Testes de fluxo no sistema de Osmose Inversa

Na Figura 5.30 observa-se um fluxo 34,76 % maior para o efluente pós biofiltro + POA do que o obtido para o efluente da saída do biofiltro sem o POA. O que indica uma visível melhora do efluente após um processo oxidativo avançado, o que já era de se esperar tendo em vista os valores obtidos nos testes anteriores de SDI.

Essa melhora indica menores complicações na operação com a Osmose Inversa, sobretudo no que diz respeito a incrustações e bioincrustações. O que é muito interessante, já que o processo de Osmose Inversa pode proporcionar efluentes com a capacidade de reúso para atividades que necessitam de uma água com uma pureza alta, como o uso em caldeiras de alta pressão.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Deste trabalho pode-se fazer algumas conclusões, sendo que de cada processo em particular merecem destaque:

Biofiltro

- Eficiente na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) residual, onde se obteve remoções médias de 46,44 %. O que em números absolutos representam uma entrada de 9,14 mg/L e uma saída de COT de 4,93 mg/L em média;
- A remoção de amônio se mostrou irregular durante o período de testes, assim como os valores na alimentação do biofiltro. Valores ora atingindo mais de 80% de remoção, ora obtendo remoções abaixo de 30 %. Uma remoção média de 46,16 % foi obtida. O que em números absolutos representam uma entrada de 7,3 mg/L e uma saída de COT de 3,4 mg/L em média;
- Obteve-se uma remoção média de 60,97 % de turbidez, cujos números absolutos de entrada e saída são, respectivamente, 3,01 e 1,02 NUT;
- Obtiveram-se remoções de 23,25% na absorbância em 254 nm, o que mostra que o processo biológico não conseguiu assimilar compostos de maior complexidade em suas rotas metabólicas;
- O biofiltro se mostrou bastante eficaz no tratamento de efluente de refinaria de petróleo pré-tratado biologicamente, ou seja, com valores baixos de parâmetros como COT, Amônio, DQO, Turbidez, entre outros. Utilizando para tanto, altos valores de TRH (0,6h).

H₂O₂/UV

- Boas remoções de Carbono Orgânico Total (COT) foram obtidas, sobretudo nas condições 1:4 C:H₂O₂ – 55W e 95W, com remoções de 64,9 % e 77,5 % respectivamente;

- O processo provavelmente alterou a complexidade dos compostos existentes no efluente, o que foi constatado pela redução da absorbância em 254 nm. Foram obtidas reduções em média de 69,5% para a condição 1:4 C:H₂O₂ – 55W e 72,7% para a condição 1:4 C:H₂O₂ – 95W
- Ficou evidente que a variação da potência da lâmpada não foi um parâmetro que tinha uma influência grande sobre os resultados (remoções de COT e reduções de Abs 254);
- Em contrapartida, ficou constatada a grande influência que a concentração de peróxido de hidrogênio tem sobre os resultados de remoção de COT e redução de Abs 254;
- Bons resultados de SDI para o efluente pós H₂O₂ /UV, sendo que os menores valores foram obtidos utilizando uma concentração de 1:4 de C:H₂O₂.
- Para se obter bons valores de SDI utilizando o POA H₂O₂/UV não é necessária uma reação com a duração de 60 minutos. Apenas 20 minutos de reação já é suficiente para se obter valores satisfatórios de SDI, COT e Abs 254.

Microfiltração

- Nos testes de SDI, observou-se uma melhora significativa do efluente pós microfiltração, com uma redução do SDI para um pouco abaixo de 2;
- Constante queda de fluxo durante o processo de microfiltração, havendo a necessidade da mudança da membrana de microfiltração várias vezes, mostrando ser inviável a sua utilização.

Osmose Inversa

- O efluentes da saída do biofiltro após o POA H₂O₂/UV nas condições 1:4 C:H₂O₂, lâmpada de 55W de potência e em um tempo de reação de 20 minutos apresentou um fluxo 34,76% maior do que o obtido permeando o efluente da saída do biofiltro sem o POA.

Como sugestões para os trabalhos futuros:

- Fazer um estudo de microbiologia do biofilme através de técnicas moleculares para identificar quais micro-organismos estão envolvidos nas taxas de remoção deste processo biológico;
- Testar a utilização de outros processos oxidativos avançados e fazer uma comparação entre eles;
- Realizar mais testes com o sistema de Osmose Inversa;
- Fazer um estudo da viabilidade econômica dos processos testados;
- Testes com variação de TRH para o biofiltro;
- Testar outros tipos de suportes para o biofiltro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÆSØY, A.; ØDEGAARD, H.; BACH, K.; PUJOL, R.; HAMON, M. Denitrification in a packed bed biofilm reactor (biofor) - experiments with different carbon sources. *Water Research*, v. 32, p. 1463-1470, 1998.

ACERO, J. L.; VON GUNTEN, U. Characterization of oxidation processes: ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 . *Journal American Water Works Association*, v.93, p.90-100, 2001.

AL-JUBOORI, R. A. e YUSAF, T. Biofouling in RO system: Mechanisms, monitoring and controlling. *Desalination*, v.302, p.1-23, 2012.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes. *Water Research*, v.36, p.1143-1154, 2002.

ANA (Agência Nacional de Águas), *Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil*, Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em: Outubro, 2012.

ANDERSEN, K. L.; BUNDGAARD, E.; ANDERSEN, V. R.; HONG, S. N.; HEIST, J. F. Nutrient removal in fixed-film systems. Proceedings of the Water Environment Federation 68th Annual Conference, Miami, 1995.

ANDRADE, F. Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodo ativado e um polieletrólito orgânico. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R.; CHERNICHARO, C. A. L.; NOUR, E. A. Filtros Anaeróbios. *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e*

Disposição Controlada no Solo. CAMPOS, J. R. (Coordenador) et al. Rio de Janeiro: ABES - Projeto PROSAB. 464 p. 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v.53, p.51–59, 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; *et al.* Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonization and UV/H₂O₂ system, *Water Research*, v. 37, n. 5, pg 993-1004, 2003.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Fed.* 48, 835–852, 1976.

APHA, AWWA, WEF, 1992, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis), Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=62463&m=refinarias&t1=&t2=refinarias&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1361633459420#Se__o_2. Acesso em: Dezembro, 2012.

ASTM, 2007, “Standard test Method for Silt Density Index (SDI) of water”, *Designation: D4189-07*, ASTM (American Society for Testing and Materials) International, EUA.

AVNIMELECH, Y. Carbon/nitrogen ratio as a control element in aquaculture systems. *Aquaculture*, Amsterdam, v.176, p.227-235, 1999.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v.55, p.35–43, 2004.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications, 2nd ed., *John Wiley & Sons Ltd*, p. 217-219, California, EUA, 2004.

BANDARA, J.; NADTOCHENKO, V.; KIWI, J.; *et al.*, 1997, “Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies”, *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, pp. 87-93.

BARBOSA, F. L., 2007, Regulamentação do reúso de água em refinarias - análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BASSIN, J. P. e DEZOTTI, M. Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: DEZOTTI. (Org.). *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008. p. 53-241.

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.

BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Analysis of mass transfer during ultrafiltration of PEG-6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport. *Journal of Membrane Science*, v.119, p.39–46, 1996.

BELFORT, G.; DAVIS, R. H.; ZYDNEY, A. L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v.96, p.1-58, 1994.

BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; ACEDO, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, v.27, p.1013-1021, 1993.

BELTRÁN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water. Part II: ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, v.28, p.2153, 1994.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; GARCÍA, J.; DOMÍNGUEZ, J. R.; TIerno, J. C. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science Technology*, v.44, p.103–108, 2001.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications: a review. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, v.77, p.102, 2002.

BILA, D. M., AZEVEDO, E. B. e DEZOTTI, M. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In: DEZOTTI. (Org.). *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008. p. 53-241.

BISWAS, A. K; ARAR, A. Treatment and reuse of wastewater. Londres: *Butterworths*, 1988.

BIXIO, D.; THOEYE, C.; KONING, J.; JOKSIMOVIC, D.; SVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T. Wasterwater reuse in Europe. *Desalination*, v.187, p. 89–101, 2006.

BLANCO, J.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; ALARCÓN, D.; GERNJAK, W.; MALDONADO M. I. Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.1437–1445, 2009.

BOONAERT, C. J. P.; DUPONT-GILLAIN, C. C.; DENGIS, P. B.; DUFRENE, Y. F.; ROUXHET, P. G. Cell separation, flocculation. *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Wiley, New York, 1999.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E. *Biotechnologia Industrial*. V. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.

BRASIL. (Código de Águas). Decreto Federal nº. 24.643, de 10 de julho de 1934. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao34.htm. Acesso em: Dezembro, 2012.

BRASIL. (Constituição da República Federativa do Brasil de 1988). Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm. Acesso em: Dezembro, 2012

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. Acesso em: Dezembro, 2012.

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. Acesso em: Dezembro, 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em: Dezembro, 2012.

BUFFLE, M.O.; SCHUMACHER, J.; MEYLAN, S.; JEKEL, M.; VON GUNTEN, U. Ozonation and advanced oxidation of wastewater: effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO scavengers on ozone decomposition and HO generation. *Ozone: Science & Engineering*, v.28, p.247–259, 2006.

CASTRO, A. V. S., 2004, *Processos oxidativos avançados para tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo*, Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CHEREMISINOFF, N. P. Liquid filtration. 2nd ed. – Boston: Butterworth Heinemann, 1998.

CHIN, W. H.; RODDICK, F. A.; HARRIS, J. L. Greywater treatment by UVC / H₂O₂. *Water Research*, v.43, p.3940–3947, 2009.

CHITWOOD, D.; DEVINNY, J.; ARMSTRONG, C. *Biofiltration*, University of Southern California, Los Angeles, California, EUA, 2000.

CHONG, M. N.; SHARMA, A. K.; BURN, S.; SAINT, C. P. Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralized wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, v.35, p.230-238, 2012.

DAVEY, M. E. e O'TOOLE, G.A. Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v.64, p.847-867, 2000.

DEGRÈMONT, BIOFOR®. Wastewater Attached growth Biofiltration. Disponível em: <http://www.degremont.com/en/know-how/technologies/wastewater/biological-filtration-biofor/>. Acessado em 20 de Novembro 2012.

DEVINNY, J.S. e CHITWOOD, D.E. Two-stage biofiltration of sulfides and VOCs from wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 42: 411–418, 2000.

DEZOTTI, M. *et al. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*, Ed. E-papers, 2008.

DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G. L., BASSIN, J. P., *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana*, 1ª Ed., Rio de Janeiro, Ed. Interciência Ltda, 2011.

DIAS, I. N., 2011, *MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para o tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DILLON, G. R. e THOMAS, V. K. A pilot-scale evaluation of the “Biocarbone process” for the treatment of settled sewage and for tertiary nitrification of secondary effluent. *Water Science and Technology*, v.22, p.1121-1122, 1990.

EL-DIN, M. G.; FU, H.; WANG, N.; CHELME-AYALA, P.; PÉREZ-ESTRADA, L.; DRZEWICZ, P.; MARTIN, J. W.; ZUBOT, W.; SMITH, D W. Naphthenic acids

speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. *Science of the Total Environment*, v.409, p.5119–5125, 2011.

EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Alternative disinfectants and oxidants. *Guidance manual*. (EPA 815-R-99-014). EUA, 1999a.

EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Wastewater – Technology Fact Sheet – Ultraviolet Disinfection. (EPA 832-F-99-064). EUA, 1999b.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v.36, p.1034–1042, 2002.

FARRÉ, M. J.; REUNGOAT, J.; ARGAUD, F. X.; RATTIER, M.; KELLER, J.; GERNJAK, W. Fate of N-nitrosodimethylamine, trihalomethane and haloacetic acid precursors in tertiary treatment including biofiltration. *Water Research*, v.45, 5695-5704, 2011.

FITCH, M.W.; MURPHY, J.B.; SOWELL, S.S. Biological fixed- film systems. *Water Environment Research*, v.71, p. 638–656, 1999.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, v.100, p.259–272, 1995.

FLEMMING, H. C. Reverse Osmosis Membrane Biofouling. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v.14, p.382-391, 1997.

FONTANA, D.; SECCHI, A. R.; TRIERWEILER, J. O.; THÖMING, J. Recuperação de água de processos: formulação de um problema padrão. *XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2002.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and

VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.130, p.35–47, 2000.

GARCÍA-ENCINA, P. A. e HIDALGO, M. D. Influence of substrate feed patterns on biofilm development in anaerobic fluidized bed reactors (AFBR). *Process Biochemistry*, v.40, p.2509–2516, 2005.

GEORGE, S. C. e THOMAS, S. Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, v.26, p.985-1017, 2001.

GIBBS, M. e SCHIFF, J. A. Chemosynthesis: The energy relations of chemoautotrophic organisms. *Plant Physiology*, 279-319 (Steward, F. C., Ed., Academic, New York, 383 pp., 1960).

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. *Ozone Science Engineering*, v.9, p.335–352, 1987.

GLIMENIUS, R. Microfiltration - state of the art. *Desalination*, v.53, p.363-372, 1985.

GONZALEZ-MARTINEZ, S. e WILDERER, P. A. Phosphate removal in a biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 23, 1405-1415, 1991.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA R., 2005, Fundamentos e Operação dos Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa, Apostila. PEQ/COPPE/UFRJ.

HARENDRANATH, C. S.; ANUJA, K.; SINGH, A.; GUNASEELAN, A.; SATISH, K.; LALA, K. Immobilization in fixed film reactors: An ultrastructural approach. *Water Science and Technology*, v.33, p.7-15, 1996.

HE, X.; PELAEZ, M.; WESTRICK, J. A.; O'SHEA, K. E.; HISKIA, A.; TRIANTIS, T.; KALOUDIS, T.; STEFAN, M. I.; CRUZ, A. A.; DIONYSIOU, D. D. Efficient removal of microcystin-LR by UV-C / H₂O₂ in synthetic and natural water samples. *Water Research*, v.46, p.1501–1510, 2011.

HERINGA, M. B.; HARMSSEN, D. J. H.; BEERENDONK, E. F.; REUS, A. A.; KRUL, C. A. M.; METZ, D. H.; IJPELAAR, G. F. Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂ - GAC treatment of drinking water. *Water Research*, v.45, p.366–374, 2010.

HESPANHOL, I. “Potencial de reúso de água no Brasil – Agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos”, *III Encuentro de las Aguas – Agua, Vida y Desarrollo*, Santiago, Chile, 24-26 de Outubro, 2001. Disponível em: http://www.aguabolivia.org/situacionaguaX/IIIEncAguas/contenido/trabajos_verde/TC-158.htm. Acesso em: Dezembro, 2012.

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B., *et al.* *Manual de Conservacao e Reúso de agua na Industria; Divisao de Documentacao e Normas*, 2007. Disponível em: http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf. Acesso em: Dezembro, 2012.

HILSDORF, A. S. Reúso de Efluentes. *I Seminario Internacional de Tecnologias para Residuos Sólidos e Saneamento*, Recife, PE, Brasil, 03-06 de junho, 2002.

HORI, K.; MATSUMOTO, S. Bacterial adhesion: From mechanism to control. *Biochemical Engineering Journal*, v.48, p.424-434, 2010.

HOZALSKI, R. M.; GOEL, S.; BOUWER, E. J. TOC removal in biological filters. *Journal American Water Works Association*, v.87, p.40-54, 1995.

HUANG, W. J.; CHEN, L. Y.; PENG, H. S. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation, *Environment International*, v. 29, p. 1049-1055, 2004.

IGLESIAS, S.C., 2005, *Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone*. Tese de D.Sc. Universidade de Barcelona.

IIDA, Y. e TERANISHI, A. Nitrogen removal from municipal wastewater by a single submerged filter. *Journal Water Pollution Control*, v. 56, 251-258, 1984.

JIRAROJA, D.; UNOBA, F.; HAGÈGE, A. Degradation of Pb-EDTA complex by a H₂O₂/UV process. *Water Research*, v.40, p.107-112, 2006.

KARRABI, M.; SÉCHET, P.; MORRA, C.; CARTELLIER, A.; GEINDREAU, C.; MARTINS, J. M. F. Investigation of hydrodynamic/biomass growth coupling in a pilot scale granular bioreactor at low pore Reynolds number. *Chemical Engineering Science*, v.66, p.1765-1782, 2011.

KAULBACH, R. AOX and COD Removal from Landfill Leachates with Ozone and Radical Reactions. Eleventh Ozone World Congress San Francisco, 1993.

KENT, T. D.; FITZPATRICK, C. S. B.; WILLIAMS, S. C. Testing of biological aerated filter (BAF) media. *Water Science and Technology*, 34(3-4), 363-370, 1996.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v.41, p.1013 - 1021, 2007.

KIWI, J.; PULGARÍN, C.; PÉRINGER, P. Effect of Fenton and Photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.3, p.335-350, 1994.

KHAN, M. M. T.; Stewart, P. S.; Moll, D.J.; Mickols, W. E.; Burr, M. D.; Nelson, S. E.; Camper, A. K. Assessing biofouling on polyamide reverse osmosis (RO) membrane surfaces in a laboratory system. *Journal of Membrane Science*, v.349, p.429-437, 2010.

KÖHLER, C.; VENDITTI, S.; IGOS, E.; KLEPISZEWSKI, K.; BENETTO, E.; CORNELISSEN, A. Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment. *Journal of Hazardous Materials*, p.239– 240, 2012.

KOROS, W.J.; CHAN, A.H.; PAUL D. R. Sorption and transport of various gases in polycarbonates. *Journal Membrane Science*, v.2, p.165, 1977.

KUJAWSKI, D. Tendência no reúso de água em refinarias de petróleo. *Pollution Engineering*, 2012. Disponível em: <http://www.revistape.com.br/artigo/tendencias-no-reuso-de-agua-em-refinarias-de-petroleo/?conteudo=1>. Acessado em: Janeiro, 2013.

KUNZ, A. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, Fev. 2002.

KWOK, W.K.; PICIOREANU, C.; ONG, S.L.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; NG, W.J.; HEIJNEN, J.J. Influence of biomass production and detachment forces on biofilm structures in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v.58, p.400–407, 1998.

LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*, v.45, p.3263-3269, 2011.

LAVRADOR, J. Contribuição para o entendimento do reúso planejado da água e algumas considerações sobre suas possibilidades no Brasil. Dissertação M.Sc., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, v.93, p.671-698, 1993.

LEMES, D. R., 2007, *Disponibilidade hidrica para uma refinaria de petroleo sob a optica da gestao dos recursos hidricos. Estudo de caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC*; Dissertação de M.Sc., Programa de Engenharia Civil, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LI, N. N.; FANE, A. G.; HO, W. S. W.; MATSUURA, T. *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2008.

LIT UV EUROPE, 2012, disponível em: http://www.lit-uv.eu/design/portugues/general_pt.php. Acesso em: Dezembro 2012.

LIU Y.; TAY, J. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Research*, v.36, p.1653–1665, 2002.

LOTITO, A. M.; FRATINO, U.; BERGNA, G.; DI IACONI, G. Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, p. 261–269, 2012.

MACAULEY, J. J.; QIANG, Z.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R.; MORMILE, M. R. Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone. *Water Research*, v.40, p.2017 – 2026, 2006.

MADAENI, S. S. Review paper the application of membrane technology for water disinfection. *Water Research*, v.33, p.301-308, 1999.

MADIGAN, T.M., MARTINKO, J.M., PARKER, J. *Brock biology of microorganisms*. 8ª Edição, Prentice Hall, Nova York, 1997.

MAHMUD, K.; HOSSAIN, MD. D.; SHAMS, S. Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. *Waste Management*, v.32, p.2096–2105, 2012.

MANSILLA, H. D. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science Technology*, v. 35, p. 273-278, 1997.

MANTZAVINOS, D.; SAHIBZADA, M.; LIVINGSTON, A. G.; METCALFE, I. S.; HELLGARDT, K. Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today*, v.53, 96-106, 1999.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2001.

MATILAINEN, A. e SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v.80, p.351–365, 2010.

MEINCKE, M.; BOCK, E.; KASTRAU, D.; KRONECK, P. M. H. Nitrite oxidoreductase from *Nitrobacter hamburgensis*: redox centers and their catalytic role. *Archives of Microbiology*, 158, 127–131, 1992.

MELIN, E. S.; ODEGAARD, H. Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. *Water Science and Technology*, v.40, p.165-172, 1999.

MELIN, E. S.; BOHNE, R. A.; SJOVOLD, F.; ODEGAARD, H. Treatment of ozonated water in biofilters containing different media. *Water Science and Technology*, v.41, p.57-60, 2000.

MENDOZA-ESPINOSA, L. e STEPHENSON, T. A review of Biological Aerated Filters (BAFs) for Wastewater Treatment. *Environmental Engineering Science*, v.16, 1999.

METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*. 3ª edição, McGraw-Hill, USA.

MIERZWA, J. C., 2008, *Tratamento Avançado de Aguas de Abastecimento - Desinfecção de água de abastecimento por radiação ultravioleta*, PHD Hidráulica e

Sanitária, Disciplina 5750, Aula 13, USP, São Paulo. Disponível para download em: http://200.144.189.36/phd/default.aspx?id=95&link_uc=disciplina. Acesso em: Dezembro, 2012.

MIRANDA-GARCÍA, N.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M.; MALATO, S. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, v.151, p.107–113, 2010.

MORGENROTH, E. e WILDERER, P. A. Influence of detachment mechanisms on competition in biofilms. *Water Research*, v.34, p.417-426, 2000.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1996.

NATURALTEC, Desinfecção Ultravioleta (UV). Disponível em: <http://www.naturaltec.com.br/Desinfeccao-Ultravioleta.html>. Acessado em: Janeiro, 2013.

NICOLELLA, C.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnology*, v.80, p.1–33, 2000.

OENNING JR., A.; PAWLOWSKY, U. Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry. *Sanitary Engineering and Environmental*, v.12, p. 305–316, 2007.

OESTERHOLT, F.; BULT, B. A. Improving municipal waste-water quality by effluent polishing - a pilot-scale experiment at Winterswijk, the Netherlands. *Water Science and Technology*, v.27, p.277-286, 1993.

OLIVEIRA, D. M. e LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com Reagente de Fenton. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 9, 2009.

OLIVEIRA, D. R., 2007, Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando a microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Science of the Total Environment*, v.409, p.4141–4166, 2011.

OLLIS, F. D. Comparative aspects of advanced oxidation processes. Tedder DW, Pohland FG, editors. Emerging technologies in hazardous waste management III. Washington DC: *American Chemical Society*, 1993.

ONU (Organização das Nações Unidas) ÁGUA, disponível em: <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>. 2010.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARÍN, C. Photochemical vs. coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.27, p.153–68, 2000.

PELADAN, J. G.; LEMMEL, H.; TARALLO, S.; TATTERSALL, S.; PUJOL, R. A new generation of upflow biofilters with high water velocities. Proceedings of the International Conference on Advanced Wastewater Treatment Processes, Inglaterra, 1997.

PENG, Y. e ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 73, p. 15–26, 2006.

PETROBRAS. Contato Pessoal com Ana Claudia Cerqueira, Engenheira Química, D.Sc., Profissional de Meio Ambiente Pleno. Área de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais. Cenpes/Petrobras. Consulta em: Outubro 2012.

PETROBRAS. Participação no refino nacional (2009). Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/petro_2_163.pdf. Acesso em: Dezembro, 2012.

PETROBRAS, Perguntas e respostas sobre o Pré-Sal. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/perguntas-respostas/>. Acesso em: Dezembro, 2012.

PETROBRAS, Programa Petrobras Ambiental, Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/minisite/ambiental>. Acesso em: Dezembro, 2012.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.47, p.219–256, 2004.

PEYTON, B. M. Effects of stress and substrate loading rate on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm thickness and density. *Water Research*, 30(1), 29-36, 1996.

PRIETO M. B.; HIDALGO, A.; SERRA, J. L.; LLAMA, M. J. Degradation of phenol by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1 immobilized on Biolite® in a packed-bed reactor. *Journal of Biotechnology*, v.97 p.1–11, 2002.

PUJOL, R.; HAMON, M.; KANDEL, X.; LEMMEL, H. Biofilters: Flexible, reliable biological reactors. *Water Science and Technology*, 29 (10-11), 33-38, 1994.

PULGARÍN, C.; INVERNIZZI, M.; PARRA, S.; SARRIA, V.; POLAINA, R.; PÉRINGER, P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactions useful in mineralization of biocalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*, v.54, p.341–352, 1999.

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. Advanced Oxidation process for wastewater treatment: optimization of H₂O₂/UV process through statistical technique, *Chemical Engineering Science*, v.60, p.5305–5311, 2005.

REITH, C.; BIKENHEAD, B. Membranes enabling the affordable and cost effective reuse of wastewater as an alternative water source. *Desalination*, v.117, p. 239–246, 1998.

RENOUA, S.; GIVAUDANA, J. G.; POULAINA, S.; DIRASSOUYANB, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, p.468–493, 2008.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVAB, M.; KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research*, v.45, p.2751-2762, 2011.

RITTMANN, B. E.; McCARTY, P. L. *Environmental biotechnology: principles and applications*. Boston: McGraw-Hill, 2001.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v.45, p.4311-4340, 2011.

ROBINSON, A. B.; BRIGNAL, W. J.; SMITH, A. J. Construction and operation of a submerged aerated filter sewage treatment works. *Journal IWEM*, v.8, p.215-227, 1994.

ROUSE, J.D., BURICA, O., STRAŽAR, M. A pilot-plant study of a moving-bed biofilm reactor system using PVA gel as a biocarrier for removals of organic carbon and nitrogen. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 8-9, pp. 135-141, 1997.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER S.R. The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, v.1, p.18-26, 1996.

SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2 , pp. 491– 495, 2007.

SANTOS, D. G., 2005, “Legislação para reúso - situação atual e perspectivas”. *I Oficina de Trabalho de Reúso de Água Não Potável*, ANA, São Paulo, Brasil.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.40, p.231–246, 2003.

SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARÍN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron (III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. *Sol Energy*, v.29, p.853–860, 2004.

SAVELSKI, M. J., BAGAJEWICZ, M. J., On the optimality of water utilization systems in process plants with single contaminants. *Chemical Engineering Science*, 55, 5035-5048, 2000.

SCHNEIDER, E. E. 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. UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

SHEN, Y.S.; KU, Y.; LEE, K.C. Decomposition of chlorophenols in aqueous solutions by UV/H₂O₂ process, *Toxicology Environmental Chemistry*, v.54, p.51–67, 1996.

SICHEL, C.; GARCIA, C.; ANDRE, K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research*, v.45, p.6371-6380, 2011.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, v.83, p.1443–1460, 2011.

SILVA, A. K. P. S.; FLORES, L. C.; GALDEANO, M. M.; VAL, P. T. do; *Reúso de água e suas implicações jurídicas*. Navegar Editora, São Paulo, 2003.

SMITH, A. J. e HARDY, P. J. High-rate sewage treatment using biological aerated filters. *Journal IWEM*, v.6, p.179-193, 1992.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, v.202, p.156–181, 2007.

SOUZA, B. M., 2010, *Avaliação de Processos Oxidativos Avançados acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, B. S., 2011, *Avaliação do Processo de H₂O₂/UV como Pós-Tratamento e Remoção da Atrazina de um Efluente Secundário de ETE para Fins de Reúso*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

STEPNOWSKIA, P.; SIEDLECKAA, E.M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, v.36, p.2167–2172, 2002.

SUZUKI, I.; DULAR, U.; KWOK, S.C. Ammonia or ammonium ion substrate for oxidation by *Nitrosomonas europaea* cells and extracts. *Journal of Bacteriology*, v.120, p. 556-558, 1974.

TINÔCO, J. D., 2011, *Desinfecção por radiação ultravioleta: estudo do desempenho do processo e avaliação econômica*. Tese de D.Sc., EESC/USP, São Carlos, Brasil.

TORRES, A. P. Tratamento e reúso de efluentes hídricos. Workshop: Eficiência no Uso e Reúso da Água na Indústria - Tecnologias e Experiências, 3º Congresso Brasileiro de Eficiência Energética e Cogeração de Energia, São Paulo, Brasil, 2006.

TUHKANEN, T. A. UV/H₂O₂ processes. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Parsons, S. (Ed.). *IWA Publishing*, Londres, p. 86–110, 2004.

UEMOTO, H.; SAIKI, H. Nitrogen removal by tubular gel containing *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, p. 4224-4228, 2000.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, n.47, p.2217–2262, 2006.

VEDRY, B.; PAFFONI, C.; GOUSAILLES, M.; BERNARD, C. First months operation of two biofilter prototypes in the waste water plant of Acheres. *Water Science and Technology*, 29 (10-11), 39-46, 1994.

VENUGOPALAN, V. P.; KUEHN, A.; HAUSNER, M.; SPRINGAEL, D.; WILDERER, P. A.; WUERTZ, S. Architecture of a nascent *Sphingomonas* sp biofilm under varied hydrodynamic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, v.71(5), p.2677–2686, 2005.

VENDRAMEL, S. M. R., 2004, Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo em Bio-Reator Aeróbio de Leito Fixo Submerso. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VIAL, D.; LUU, R. P. T.; HUYARD, A. Optimal-design applied to ultrafiltration on tertiary effluent with plate and frame modules. *Water Science and Technology*, v.25, p.253-261, 1992.

VISWANATHAN, S.; PHAM, H.; KELLY, R. F. Addressing the nutrient crisis: evaluation of a biological filter to meet low total nitrogen discharge limits. *Nutrient Removal*, p.548-555, 2007.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos de tratamento de esgotos*. 1ª edição, Editora DESA UFMG, Belo Horizonte, 1996.

WANG, X.; HU, X.; HU, C.; WEI, D. Sequential use of ultraviolet light and chlorine for reclaimed water disinfection. *Journal of Environmental Sciences*, v.23, p.1605–1610, 2011.

WATSON, S. W.; BOCK, E.; VALOIS, F. W.; WATERBURY, J. B.; SCHLOSSER, U. *Nitrospira marina* gen. nov., sp. nov.: a chemolithotrophic nitrite-oxidizing bacterium. *Archives of Microbiology*, 144, 1–7, 1986.

WEIA, Y.; VAN HOUTENB, R. T.; BORGERB, A. R.; EIKELBOOMB, D. H.; FANA, Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*, v.37, p.4453–4467, 2003.

WERTA, E. C.; ROSARIO-ORTIZA, F. L.; DRURYB, D. D.; SNYDER S. A. Formation of oxidation by products from ozonation of wastewater. *Water Research*, v.41, p.1481 – 1490, 2007.

WHO (World Healthy Organization), Reuse of Effluents: Methods of Wastewater Treatment and Healty Safeguards. *WHO Technical Report Series*, n. 517, Geneva, Switzerland, 1973.

WIJEYEKOONA, S.; MINOB, T.; SATOHB, H.; MATSUO, T. Effects of substrate loading rate on biofilm structure. *Water Research*, v.38, p.2479–2488, 2004.

YAMASHITA, T.; YAMAMOTO-IKEMOTO, R.; SAKURAI, E.; AIKAWA, K.; KANEKO, E. Treatment of municipal wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic biological filter reactor packed with carbon fibers and aerated with microbubbles. *Sustainable Environment Research*, v.20, p.205-211, 2010.

ZHAO, Y.; BOYD, J. M.; WOODBECK, M.; ANDREWS, R. C.; QIN, F.; HRUDEY, S. E.; LI, X. Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, v.42, p.4857–4862, 2008.

ZOSCHKE, K.; DIETRICH, N.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation. *Water Research*, v.46, p.5365-5373, 2012.

ZOU, L.; ZHU, B. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.196, p.24–32, 2008.