



TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA QUÍMICA PELA  
COMBINAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS E FÍSICO-QUÍMICOS VISANDO  
AO REÚSO

Fernanda Cazelato Gaioto

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.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2019

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA QUÍMICA PELA  
COMBINAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS E FÍSICO-QUÍMICOS VISANDO  
AO REÚSO

Fernanda Cazelato Gaioto

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

Examinada por:

---

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

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

---

Dr. Geraldo André Thurler Fontoura, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

---

Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Gaioto, Fernanda Cazelato

Tratamento de Efluentes da Indústria Química pela Combinação de Processos Biológicos e Físico-Químicos visando ao Reúso/ Fernanda Cazelato Gaioto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XX, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 138-152.

1. Reator de leito móvel com biofilme - MBBR. 2. Ultrafiltração. 3. Descarte zero. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus.

Aos meus pais por todo suporte, apoio, compreensão, carinho e dedicação durante a longa caminhada de estudos até o momento.

Às minhas irmãs que sempre se fizeram presentes, além de me apoiar, ajudar, inspirar e aconselhar.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Kalina, Haline, Cyntia, Maurício, Rafael, Robson, Ronei e Reynel por toda a cumplicidade, conversas, risadas, ajuda, trocas de conhecimento e apoio emocional.

A Professora Márcia que sempre se mostrou disposta a tirar dúvidas, transmitir conhecimento, aconselhar e motivar.

Ao Professor João por toda ajuda e transmissão de conhecimento.

Aos funcionários da COPPE por toda ajuda e comprometimento fornecidos ao longo desses dois anos.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

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

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA QUÍMICA PELA  
COMBINAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS E FÍSICO-QUÍMICOS VISANDO  
AO REÚSO

Fernanda Cazelato Gaioto

Fevereiro/2019

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin.

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foi realizado um estudo de caso envolvendo o tratamento de efluentes gerado em uma unidade industrial voltada à produção de agrotóxicos, em que se avaliou a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal de uma mistura composta por efluente industrial pré-tratado por carvão ativado (4 %) e efluente sanitário (96 %) em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR). As remoções médias de DQO e nitrogênio amoniacal alcançadas foram de 86 % e 88 %, respectivamente. A fim de avaliar a possibilidade de reúso e o impacto ocasionado pela adição do efluente tratado no MBBR e o de uma indústria de lubrificantes (LUB), inserida no complexo, foram avaliados os processos de coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho como pré-tratamento para osmose inversa (OI), nas matrizes denominadas RIO (água do corpo receptor), RM (85 % RIO + 15 % efluente do MBBR) e RML (80 % RIO + 15 % MBBR + 5 % LUB). Como os resultados obtidos após o filtro cartucho não atenderam os parâmetros requeridos para a alimentação dos módulos de OI, o processo de ultrafiltração foi inserido à sequência de pré-tratamentos, uma vez que o permeado obtido apresentou qualidade aceitável para OI. Além disso, a adição dos efluentes não afetou o desempenho dos processos de pré-tratamento para OI. Portanto, a combinação dos tratamentos usados permite o descarte zero do efluente tratado pelo MBBR e da indústria de lubrificantes e seu reúso nos processos industriais.

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

TREATMENT OF CHEMICAL INDUSTRY EFFLUENTS BY THE COMBINATION OF BIOLOGICAL AND PHYSICOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER REUSE

Fernanda Cazelato Gaioto

February/2019

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin.

Department: Chemical Engineering

In this work a case study an industrial unit responsible for the production of pesticides was carried out, in which it was evaluated the efficiency of organic matter and ammonium nitrogen removal from a mixture of industrial wastewater pre-treated by activated carbon (4 %) and sanitary wastewater (96 %) in a moving bed biofilm reactor (MBBR). The average COD and ammonium removal was 86 % and 88 %, respectively. In order to evaluate the possibility of reuse and the impact caused by the addition of the treated wastewater from the MBBR and of a lubricant industry wastewater (LUB), inserted in the industrial complex, coagulation/flocculation, sand filtration and cartridge filtration processes were evaluated as pre-treatment of reverse osmosis (RO), in the RIO (receiving body water), RM (85 % RIO + 15 % effluent from MBBR) and RML (80 % RIO + 15 % effluent from MBBR + 5 % LUB). As the obtained results after the cartridge filter did not meet the required parameters for RO module feeding, the ultrafiltration process was inserted into the pretreatment sequence, as the permeate obtained exhibited acceptable quality for RO. Besides, the addition of wastewaters did not affect the performance of the pretreatment processes for RO. Therefore, the combination of used treatment processes allows the zero disposal of the wastewater treated by the MBBR and that of lubricants industry and their reuse in the industrial processes.

## Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos.....	4
2.1.	Objetivo geral .....	4
2.2.	Objetivos específicos .....	4
3.	Revisão Bibliográfica .....	5
3.1.	Agrotóxicos.....	5
3.1.1.	Definição e História.....	5
3.1.2.	Mercado Consumidor .....	5
3.1.3.	Classificação dos Agrotóxicos.....	6
3.1.4.	Tratamento de Efluentes da Indústria de Agrotóxicos .....	10
3.2.	Lubrificantes .....	14
3.2.1.	Definição .....	14
3.2.2.	Aditivos .....	15
3.2.3.	Separador Água/Óleo (SAO).....	15
3.3.	Tratamento biológico .....	16
3.3.1.	Remoção de matéria orgânica.....	16
3.3.2.	Remoção de Nitrogênio .....	17
3.3.3.	Tratamento biológico e os processos com biofilme .....	19
3.4.	Reator de Leito Móvel com Biofilme .....	22
3.4.1.	Princípio de Funcionamento.....	23
3.4.2.	<i>Biomedias</i> Utilizadas no Processo MBBR .....	24
3.4.3.	Aspectos Operacionais .....	25
3.4.4.	Aplicações do processo MBBR.....	26
3.4.5.	Tratamento de efluentes com MBBR .....	28
3.5.	Coagulação/Floculação .....	31
3.6.	Filtro de Areia .....	34
3.7.	Processo de Separação por Membranas (PSM) .....	37
3.7.1.	Ultrafiltração.....	40
3.7.2.	Tratamento de efluentes por PSM e pré-tratamento para osmose inversa	42
3.7.3.	<i>SDI - Silt Density Index</i> .....	43
3.8.	Reúso .....	45
4.	Materiais e Métodos .....	49

4.1.	Estudo de caso .....	49
4.2.	Efluentes .....	51
4.2.1.	Efluente Sintético .....	51
4.2.2.	Efluente do Complexo Industrial.....	52
4.2.3.	Água do corpo receptor .....	55
4.2.4.	Efluente da Indústria de Lubrificantes.....	55
4.3.	MBBR .....	56
4.4.	Teste de Nitrificação .....	61
4.5.	Parâmetros Monitorados e Frequência .....	61
4.6.	Processos Físico-químicos .....	62
4.6.1.	Coagulação/Floculação.....	62
4.6.2.	Filtro de Areia.....	64
4.6.3.	Filtro Cartucho.....	66
4.6.4.	Ultrafiltração.....	66
4.6.5.	Índice de Densidade de Sedimentação (SDI) .....	69
4.7.	Métodos Analíticos .....	69
4.7.1.	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	69
4.7.2.	Nitrogênio Amoniacal .....	70
4.7.3.	Carbono Orgânico Total (COT) .....	70
4.7.4.	Nitrato e Nitrito .....	71
4.7.5.	Fósforo.....	71
4.7.6.	Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF) .....	71
4.7.7.	Sólidos Dissolvidos Totais (SDT).....	72
4.7.8.	Sólidos Aderidos Totais (SAT) .....	73
4.7.9.	Turbidez.....	74
4.7.10.	Cor .....	74
4.7.11.	Temperatura e pH .....	74
4.7.12.	Condutividade Elétrica .....	75
4.7.13.	Microscopia do Biofilme .....	75
5.	Resultados e Discussão.....	76
5.1.	Partida e adaptação do MBBR.....	76
5.2.	Remoção de Matéria Orgânica .....	77



5.3.	Remoção de Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) .....	83
5.4.	Nitrito e Nitrato.....	84
5.5.	Teste de máxima capacidade de nitrificação .....	86
5.6.	pH e Temperatura .....	88
5.7.	Turbidez.....	89
5.8.	Condutividade Elétrica .....	91
5.9.	Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) .....	92
5.10.	Sólidos Aderidos Totais (SAT).....	93
5.11.	Fósforo .....	95
5.12.	Microscopia.....	96
5.13.	Processos Físico-Químicos .....	98
5.13.1.	Ensaio de Coagulação/Floculação.....	100
5.13.2.	Filtro de Areia.....	105
5.13.1.	Filtro Cartucho.....	113
5.13.2.	Índice de densidade de sedimentos - $\text{SDI}_{15}$ .....	115
5.13.3.	Ultrafiltração (UF) .....	117
6.	Conclusões e Sugestões .....	135
6.1.	Conclusões .....	135
6.2.	Sugestões para trabalhos futuros.....	137
7.	Referências .....	138
8.	Apêndices .....	153

## Lista de Figuras

Figura 1 – Vendas por classes de uso dos produtos formulados em 2016. Adaptado de IBAMA (2017). Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.....	8
Figura 2 – Os dez ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2016. Adaptado de IBAMA (2017). Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.....	9
Figura 3 – Processos de crescimento e desenvolvimento do biofilme. Adaptado de XAVIER <i>et al.</i> (2003).....	21
Figura 4 - Transporte e degradação de componentes necessários para o desenvolvimento dos micro-organismos. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).....	22
Figura 5 – Reator de leito móvel com biofilme: (a) MBBR aeróbio e (b) MBBR anaeróbio e anóxico, com agitação mecânica. Adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> (2006).....	23
Figura 6 – Representação do processo clássico de coagulação/floculação. Adaptado de EBELING <i>et al.</i> (2003). .....	31
Figura 7 – Esquema representativo do processo químico de coagulação e floculação utilizando-se o coagulante hidróxido de alumínio. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2008). .....	32
Figura 8 – Representação esquemática do processo de separação de duas fases por membranas. Adaptado de MULDER (1996).....	37
Figura 9 - (a) Transporte convectivo e (b) Transporte difusivo. Adaptado de BAKER (2004).....	39
Figura 10 - Representação esquemática da filtração convencional (a) e da filtração tangencial (b). Adaptado de MULDER (1996). .....	40
Figura 11 – (a) bloqueio total dos poros, (b) bloqueio parcial dos poros, (c) bloqueio interno dos poros e (d) formação de <i>torta</i> . Adaptado de FIELD (2010). .....	41
Figura 12 – Faixa de pressão e fluxo de permeado em processos de UF. Adaptado de DRIOLI e MACEDONIO (2010).....	42
Figura 13 - Esquema representativo do sistema utilizado no teste de SDI.....	44
Figura 14 – Fluxograma da estação de tratamento de efluentes do complexo industrial antes da modificação do tratamento biológico de lodos ativados para MBBR. ....	49
Figura 15 – Resumo da sequência de pré-tratamentos realizados para a alimentação dos módulos de osmose inversa. ....	51

Figura 16 - Esquema do reator de leito móvel com biofilme utilizado nesse trabalho. .	56
Figura 17 - Diagrama esquemático do reator de leito móvel com biofilme (MBBR) utilizado no tratamento biológico. ....	58
Figura 18 – (a) Lodo em suspensão e (b) <i>Biomedia</i> K1 utilizada na inoculação do MBBR.....	60
Figura 19 – Diagrama esquemático do sistema de filtro de areia.....	65
Figura 20 – Esquema de funcionamento do Filtro Cartucho.....	66
Figura 21 - Módulo de ultrafiltração utilizado. TI-01- termômetro, B-01 – bomba, PI-01- Medidor de pressão (concentrado), FI-01- medidor de vazão (alimentação), FI-02- medidor de vazão (permeado), VG-01- válvula de controle (by-pass), VG-02- válvula de ajuste de pressão (concentrado), VE-03 e VE-02- válvula de controle (permeado). Adaptado de ALMEIDA (2018).....	68
Figura 22 - Diagrama das análises de frações de sólidos suspensos e dissolvidos. ....	73
Figura 23 - DQO solúvel durante o período de aclimatação e adaptação do MBBR com efluente sintético e 10 %, 20 %, 35 %, 45 %, 60 %, 80 % e 90 % de efluente industrial (EPT + ES). ....	76
Figura 24 – DQO total durante o período de adaptação do MBBR alimentado pela mistura composta de 10 %, 20 %, 35 %, 45 %, 60 %, 80 % e 90 % de efluente industrial (EPT + ES) e efluente sintético. ....	77
Figura 25 – Perfis de DQO total e eficiência de remoção para o MBRR operando com a mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (4% v/v) e efluente sanitário (96% v/v) (mistura EPT+ES) e somente ES.....	78
Figura 26 – Carga orgânica superficial (COS) aplicada no reator ao longo do período de operação com EPT+ES e ES. ....	79
Figura 27 - Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator ao longo do período de operação com EPT+ES e ES.....	79
Figura 28 – Perfis de DQO solúvel e eficiência de remoção para o MBRR operando com a mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (4% v/v) e efluente sanitário (96% v/v) (mistura EPT+ES) e somente ES.....	80
Figura 29 - Carbono orgânico dissolvido (COD) na entrada e saída do reator ao longo do período de operação para efluente composto por efluente industrial pré-tratado e efluente sanitário (EPT + ES) e somente ES. ....	81
Figura 30 - Valores referentes à remoção de nitrogênio amoniacal no MBBR. ....	83

Figura 31 – Concentrações de amônio, nitrito e nitrato na saída do MBBR ao longo dos dias de operação do MBBR.....	85
Figura 32 - Valores médios de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-\text{N}$ ) na saída do MBBR em diversas condições de alimentação. A concentração média de amônio afluente foi de 10 mg/L (EPT+ES1), 43 mg/L (EPT+ES2) e 59 mg/L (ES), valores indicados pelos círculos acima das barras. Os percentuais indicados entre as barras e os círculos representam a perda de nitrogênio solúvel.....	85
Figura 33 – Resultados obtidos para a taxa específica máxima de nitrificação com efluente do complexo industrial (96 % efluente sanitário + 4 % efluente pré-tratado por carvão ativado). .....	87
Figura 34 – Resultados obtidos para a taxa de nitrificação com efluente sanitário.....	87
Figura 35 – Valores de pH na entrada e saída do MBBR ao longo de sua operação com EPT+ES e ES.....	89
Figura 36 - Valores referentes à turbidez na entrada e saída do MBBR. ....	90
Figura 37 - Valores obtidos para condutividade na entrada e saída do reator.....	91
Figura 38 – Concentração de sólidos suspensos totais na entrada e saída do MBBR....	92
Figura 39 – Concentração de sólidos suspensos voláteis na entrada e saída do MBBR.	93
Figura 40 – Fotografias de <i>biomedias</i> com biomassa aderida retiradas do MBBR quando alimentado com a mistura de EPT (4% v/v) e ES (96% v/v). .....	94
Figura 41 - Fotografias de <i>biomedias</i> com biomassa aderida retiradas do MBBR alimentado somente com efluente sanitário (ES). .....	94
Figura 42 - Fotomicrografia da comunidade microbiana presente no biofilme do reator alimentado com efluente do complexo industrial (EPT+ES). (a) rotíferos; (b) nematóide e rotífero; aumento de 100x.....	96
Figura 43 - Fotomicrografia da comunidade microbiana presente no biofilme do reator alimentado com efluente do complexo industrial (EPT+ES). (a) rotíferos e ameba; (b) nematoide, rotíferos, <i>Epistylis</i> ; (a) aumento de 400x, (b) aumento de 100x.....	97
Figura 44 - Fotomicrografias da comunidade microbiana quando o reator era alimentado somente com efluente sanitário (ES). (a) <i>Epistylis</i> e ameba; (b) <i>Epistylis</i> e rotíferos; (c) protozoário e (d) Nematóide, aumento de 400x. ....	97
Figura 45 – Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO. ....	106

Figura 46 – Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.....	107
Figura 47 - Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML. ....	107
Figura 48 – Valores de turbidez medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.....	108
Figura 49 – Valores de turbidez medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.....	108
Figura 50 - Valores medidos de turbidez ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML. ....	108
Figura 51 – Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.....	109
Figura 52 – Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.....	110
Figura 53 - Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML. ....	110
Figura 54 - Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a água RIO. ....	111
Figura 55 – Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM. ....	111
Figura 56 - Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.....	111
Figura 57 - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da água RIO. ....	112
Figura 58 - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da matriz RM.....	112
Figura 59 - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da matriz RML. ....	113
Figura 60 – (a) teste SDI <sub>15</sub> da mistura RM e (b) mistura RML.....	117
Figura 61 - Fluxo da água do RIO proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P. ....	118
Figura 62 – Fluxo da matriz RM proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P. ....	119

Figura 63 - Fluxo da matriz RML proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P. ....	119
Figura 64 - Fluxo da água do RIO proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P. ....	119
Figura 65 – Fluxo da matriz RM proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P. ....	120
Figura 66 – Fluxo da matriz RML proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P. ....	120
Figura 67 - Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da água RIO proveniente do filtro cartucho. ....	122
Figura 68 - Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da matriz RM proveniente do filtro cartucho. ....	123
Figura 69 – Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da matriz RML proveniente do filtro cartucho. ....	123
Figura 70 - Fotografias das membranas UP010P após permeação da água RIO proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	125
Figura 71 – Fotografias das membranas UH050 P após a permeação da água RIO proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	125
Figura 72 - Fotografias das membranas UP010 P após a permeação da matriz RM proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	126
Figura 73 - Fotografias das membranas UH050 P após o processo de permeação da matriz RM proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	126
Figura 74 - Fotografias das membranas UP010P após a permeação da matriz RML proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	127
Figura 75 - Fotografias das membranas UH050 P após a permeação da matriz RML proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	127
Figura 76 - Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à água RIO. ....	131
Figura 77 - Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RM. ....	132
Figura 78 – Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RML. ....	132
Figura 79- Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à água RIO. ....	132

Figura 80 - Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RM.....	133
Figura 81 – Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RML. ....	133
Figura 82 – Sequência de tratamentos realizados visando ao reúso.....	134
Figura A. 1 - Valores de pH medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO. ....	153
Figura A. 1 - Valores de pH medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO. ....	153
Figura A. 2 – Valores de pH medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.....	153
Figura A. 3 – Valores medidos de pH ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML. ....	153
Figura A. 4 – Valores de condutividade medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO. ....	154
Figura A. 5 – Valores de condutividade medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM. ....	154
Figura A. 6 - Valores medidos de condutividade ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.....	154
Figura A. 7 – Determinação da permeabilidade da membrana UP010 P. Vazão de alimentação 0,5 mL/min. ....	155
Figura A. 8 – Determinação da permeabilidade da membrana UH050 P. Vazão de alimentação 0,5 mL/min. ....	155

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classes de uso de agrotóxicos definidas para vendas. Adaptado de IBAMA (2013). .....	7
Tabela 2 - Classificação de periculosidade dos agrotóxicos em relação ao ambiente. Adaptado de IBAMA (2017).....	7
Tabela 3 - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade. Adaptado de PERES e MOREIRA (2003). .....	8
Tabela 4 – Classificação dos princípios ativos de agrotóxicos mais comercializados em 2016 com suas respectivas fórmulas moleculares e grupos químicos. Adaptado de ANVISA (2003). .....	9
Tabela 5 – Trabalhos apresentados na literatura que realizaram o tratamento de efluente na indústria de agrotóxicos .....	11
Tabela 6 – Principais vantagens e desvantagens do MBBR. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).....	24
Tabela 7 - Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas MBBR. Adaptado de MCQUARRIE e BOLTZ (2011) e *RUSTEN <i>et al.</i> (2006). .....	25
Tabela 8 – Combinações de processos para a remoção de matéria orgânica e fósforo. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011) e ØDEGAARD (2006). .....	27
Tabela 9 - Combinações de processos para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011) e ØDEGAARD (2006). .....	28
Tabela 10 – Trabalhos reportados na literatura que utilizaram o reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento de efluentes .....	29
Tabela 11 - Comparação das características básicas entre o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio (PAC). Fonte: ZOUBOULIS <i>et al.</i> (2008).....	34
Tabela 12 – Propriedades dos meios filtrantes utilizados nos filtros rápidos. Adaptado de HOWE <i>et al.</i> (2012).....	35
Tabela 13 – Principais processos de separação por membranas (PSM), com suas respectivas forças motrizes, material retido e permeado. Adaptado de HABERT <i>et al.</i> (2006). .....	38
Tabela 14 - Valores de SDI <sub>15</sub> e potencial de incrustação para membrana de osmose inversa (OI) e SDI máximo aceitável para o módulo de OI em espiral e fibra oca. Adaptado de BAKER (2004).....	45



Tabela 15 – Valores recomendados para a água de alimentação de torres de resfriamento. Adaptado EPA (1992) e KURITA* apud DIAS (2011).....	47
Tabela 16 – Composição do efluente sintético utilizado no reator de leito móvel com biofilme (MBBR). .....	52
Tabela 17 – Concentração de micronutrientes utilizados na preparação do meio sintético. Adaptado de VISHNIAC e SANTER (1957). .....	52
Tabela 18 – Características do Efluente Misturado (Emix) proveniente do tanque de equalização da estação de tratamento de efluentes do complexo industrial.....	53
Tabela 19 – Características do efluente industrial pré-tratado - EPT.....	54
Tabela 20 – Características do efluente sanitário – ES. ....	54
Tabela 21 - Características do efluente sanitário – ES. ....	54
Tabela 22 – Características da água do corpo receptor utilizada nos experimentos visando reúso (RIO, RM e RML). .....	55
Tabela 23 - Características do efluente da indústria de lubrificantes encaminhado à ETA do complexo industrial. ....	56
Tabela 24 - Tipo e características do suporte K1 empregado no MBBR para adesão do biofilme. Adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> (2006). .....	59
Tabela 25 - Resumo dos parâmetros operacionais do MBBR.....	59
Tabela 26 - Proporções de efluente sintético e do complexo industrial (EPT + ES) utilizados no período de aclimação e adaptação do MBBR. ....	60
Tabela 27 – Parâmetros analisados, frequência de análise e amostragem durante a operação do MBBR. ....	62
Tabela 28 – Concentrações de PAC utilizadas nos ensaios de <i>jar-test</i> para as misturas RM e RML. Adaptado de PINTO (2018b). .....	63
Tabela 29 – Concentrações de floculante utilizadas nos ensaios de <i>jar-test</i> para as misturas RM e RML. Adaptado de PINTO (2018b). ....	63
Tabela 30 – Principais parâmetros do filtro de areia descendente. Adaptado de PINTO (2018b). ....	64
Tabela 31 – Características das membranas utilizadas na etapa de ultrafiltração e as respectivas pressões aplicadas. ....	67
Tabela 32 – Resumo do desempenho do reator em termos de remoção de matéria orgânica (DQO total e solúvel e COD) para a mistura efluente industrial pré-tratado e efluente sanitário (EPT + ES) e somente efluente sanitário (ES). .....	82
Tabela 33 – Resumo do desempenho do reator em relação à remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . .....	84

Tabela 34 - Resumo dos valores referentes à turbidez na entrada e saída do MBBR....	91
Tabela 35 – Valores referentes à DQO, amônio e fósforo do reator de leito móvel com biofilme.....	95
Tabela 36 – Parâmetros da água captada do Corpo receptor após o gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina.....	98
Tabela 37 – Características da água do Corpo receptor após gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina, do efluente proveniente do MBBR e da mistura dos dois (RM).....	99
Tabela 38 – Características da água do Corpo receptor após o gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina, do proveniente do MBBR, do efluente da indústria de lubrificantes após o SAO e a mistura desses três efluentes (RML).....	99
Tabela 39 – Composição da água alimentada à ETA para pré-tratamento da osmose inversa.....	100
Tabela 40 – Resultados dos ensaios de <i>jar-test</i> para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a água do Corpo receptor (RIO). ....	102
Tabela 41 - Resultados dos ensaios de <i>jar-test</i> para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a mistura água do Corpo receptor e efluente proveniente do MBBR (RM).....	103
Tabela 42 - Resultados dos ensaios de <i>jar-test</i> para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a mistura água do Corpo receptor, efluente proveniente do MBBR e efluente da indústria de lubrificantes (RML). ....	104
Tabela 43 – Caracterização da água RIO na entrada e saída do filtro cartucho.....	114
Tabela 44 - Caracterização da matriz RM na entrada e saída do filtro cartucho.....	114
Tabela 45 - Caracterização da matriz RML na entrada e saída do filtro cartucho. ....	114
Tabela 46 – Qualidade requerida para água de alimentação da membrana de osmose inversa a fim de minimizar sua incrustação. Adaptado de KUCERA (2015). ....	115
Tabela 47 – Permeabilidades obtidas no laboratório (Lab) e as fornecidas pelo fabricante (Fab) das membranas UP010 P e UH050 P.....	117
Tabela 48 – Ângulos de contato referentes às membranas UP010 P e UH050 P.....	118
Tabela 49 – Valores de fluxo normalizado no final da permeação das águas RIO, RM e RML provenientes do filtro cartucho. ....	124
Tabela 50 – Parâmetros dos permeados após a UF da água RIO, da matriz RM e da matriz RML, todas provenientes do filtro cartucho em diferentes pressões. ....	129

## Lista de Abreviaturas

BOA – Bactérias oxidadoras de amônio;

BON – Bactérias oxidadoras de nitrito;

CAG – Carvão ativado granular;

COD – Carbono orgânico dissolvido (mg/L);

COS – Carga orgânica superficial (kg DQO/m<sup>2</sup>.d);

COT – Carbono orgânico total;

COV - Carga orgânica volumétrica (kg DQO/m<sup>3</sup>.d);

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio;

DQO/N/P – Razão demanda química de oxigênio/nitrogênio/fósforo;

DQO<sub>sol</sub> – Demanda química de oxigênio solúvel (mg/L);

DQO<sub>sol</sub>/COD – Razão demanda química de oxigênio solúvel/carbono orgânico dissolvido;

DQO<sub>total</sub> – Demanda química de oxigênio total (mg/L);

EPS – Substâncias poliméricas extracelulares;

EPT – Efluente da indústria de agrotóxicos pré-tratado por carvão ativado;

EPT + ES – Mistura composta por efluente industrial pré-tratado por carvão ativado (proporção 4 % v/v) e efluente sanitário (proporção 96 % v/v);

ES – Efluente sanitário proveniente do mesmo complex industrial;

FeGAC – Carvão ativado granular impregnado com ferro;

LUB – Indústria de lubrificantes;

MBBR – Reator de leito móvel com biofilme;

MF – Microfiltração;

NF – Nanofiltração;

$\text{NH}_4^+$ -N – Nitrogênio amoniacal;

OD – Oxigênio dissolvido;

OI – Osmose inversa;

PAC – Policloreto de alumínio;

RBS – Reator batelada sequencial;

RIO – Água do corpo receptor;

RM – Mistura da água do corpo receptor e do efluente tratado no MBBR (85:15);

RML – Mistura da água do corpo receptor, do efluente tratado no MBBR e o de uma indústria de lubrificantes (80:15:5);

SAO – Separador Água/Óleo;

SAT – Sólidos aderidos totais ( $\text{kg SAT/m}^3$ );

SDI – Índice de densidade de sedimentos;

SDT – Sólidos dissolvidos totais ( $\text{mg/L}$ );

SSF – Sólidos suspensos fixos ( $\text{mg/L}$ );

SST - Sólidos suspensos totais ( $\text{mg/L}$ );

SSV – Sólidos suspensos voláteis ( $\text{mg/L}$ );

T ( $^{\circ}\text{C}$ ) – Temperatura em graus Celsius;

TRH – Tempo de retenção hidráulica;

UF – Ultrafiltração;

# 1. Introdução

As indústrias são responsáveis por 22 % do consumo mundial de água devido à sua utilização em processos de troca de calor, fins sanitários e geração de energia (MARINHO *et al.*, 2017). Nos últimos anos, observa-se um aumento dos despejos não tratados e da demanda hídrica por parte das indústrias, ocasionando a degradação da qualidade da água (UNESCO, 2017). No Brasil, somente cerca de 30% dos efluentes industriais perigosos gerados são tratados adequadamente. Assim, os problemas ocasionados pelos efluentes industriais geram cada vez mais exigências ambientais e sanções legais (ARAÚJO *et al.*, 2016; JIMENEZ *et al.*, 2004).

A alta carga de matéria orgânica, nutrientes, compostos tóxicos e organismos patogênicos geralmente presentes nas águas residuárias podem ocasionar efeitos negativos ao ambiente e à saúde humana. O fósforo e o nitrogênio são os principais nutrientes responsáveis pela eutrofização dos corpos d'água e consequente queda de oxigênio dissolvido, ocasionando a mortandade de peixes e a poluição do corpo hídrico (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

O Brasil é maior consumidor mundial de agrotóxicos desde 2008. Em 2016, este mercado movimentou US\$ 9,56 bilhões no país, sendo o glifosato e seus sais da classe herbicida os ingredientes ativos mais comercializados nesse ano (SINDIVEG, 2017; TAVELLA *et al.*, 2011).

As águas residuárias da indústria de agrotóxicos apresentam composição complexa, com compostos orgânicos e inorgânicos e elevado potencial poluidor, devido ao grau de periculosidade e de toxicidade que podem apresentar, além de resistência ao tratamento biológico. Assim, se as águas residuárias da indústria de agrotóxicos não forem tratadas adequadamente, podem causar riscos à saúde humana e aos corpos d'água (PINTO, 2018b).

Os processos de tratamento biológico são largamente utilizados para o tratamento de águas residuárias da indústria de agrotóxicos devido à sua eficiência e aos custos associados ao tratamento. Em geral, processos físico-químicos são utilizados anteriormente para a remoção de sólidos (matéria particulada) ou devido à presença de substâncias tóxicas, sobretudo no caso de efluentes oriundos de indústrias (JIMENEZ *et al.*, 2004; WONG, 2006).

Em função dos avanços no que tange aos processos biológicos ocorridos nos últimos anos, observou-se um aumento de processos com biofilme no tratamento biológico de efluentes industriais, por meio dos quais é possível manter uma alta concentração de biomassa e atingir uma boa remoção de matéria orgânica e estabilidade a mudanças de carga, temperatura e toxicidade. Assim, a busca por um sistema robusto, compacto e estável deu origem ao reator de leito móvel com biofilme (MBBR), que procura unir as melhores características do lodo ativado e dos processos de biofilme (BASSIN e DEZOTTI, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006).

Além disso, cada vez mais as indústrias buscam alternativas para a realização do reúso das águas residuárias no âmbito industrial, proporcionando redução no consumo de água e dos custos de produção. Os processos de separação por membranas (PSM) são muitas vezes utilizados após os processos convencionais de tratamento para água de alimentação de módulos de osmose inversa (OI), visando ao reúso. De modo especial, o processo de ultrafiltração tem sido reconhecido como o melhor pré-tratamento antecedendo os módulos de OI, dado que fornece uma barreira para macromoléculas, coloides, materiais em suspensão e patógenos. Além disso, seu permeado geralmente possui índice de densidade de sedimentos menor do que o requerido pelos fabricantes de membranas de OI, proporcionando um desempenho estável e um aumento de 20 % do fluxo da OI (HABERT, *et al.*, 2006; LORAIN *et al.*, 2007; VEDAVYASAN, 2007).

Neste contexto, realizou-se um estudo de caso de uma unidade industrial, em que inicialmente foi avaliada a eficiência do tratamento biológico utilizando MBBR, alimentado com uma mistura de 96 % de efluente sanitário (ES) e 4 % de efluente da indústria de agrotóxicos pré-tratado com carvão ativado (EPT).

Em uma segunda etapa, reproduziu-se o tratamento realizado na estação de tratamento de água (ETA) da unidade industrial, composto pela sequência de coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho, para a água do corpo receptor (RIO) após peneiramento em malha fina, para a mistura da mesma ao efluente tratado no MBBR (RM), e para a mistura desse último com o efluente de uma indústria de lubrificantes (RML), a fim de avaliar o impacto ocasionado pela adição dessas matrizes aquosas na sequência de tratamentos.

Em uma terceira etapa, avaliou-se a possibilidade de alimentar os módulos de osmose inversa com as matrizes RIO, RM e RML provenientes do filtro cartucho. Em uma quarta etapa, avaliou-se o uso do processo de ultrafiltração como pré-tratamento

para a osmose inversa, sendo determinada a membrana mais apropriada e a faixa de pressão a ser aplicada, bem como o impacto ocasionado pela adição dos efluentes do MBBR e da indústria de lubrificantes à matriz RIO. Por fim, avaliou-se a possibilidade de reuso das matrizes RM e RML.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

Esse trabalho teve como objetivo realizar o tratamento biológico em reator de leito móvel com biofilme (MBBR) de uma mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado e efluente sanitário também oriundo do mesmo complexo industrial e avaliar o impacto ocasionado pela adição dos efluentes tratados no MBBR e o de uma indústria de lubrificantes à água do corpo receptor nas etapas que compõem o pré-tratamento de uma unidade industrial para a alimentação dos módulos de osmose inversa.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar a remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em um MBBR alimentado com uma mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (proporção de 4 % v/v) e efluente sanitário (proporção de 96 % v/v);
- Avaliar o impacto ocasionado pela adição dos efluentes tratados no MBBR e o de uma indústria de lubrificantes, inserida na unidade industrial, à água do corpo receptor (RIO), nas etapas subsequentes ao tratamento biológico (coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho);
- Avaliar a possibilidade de alimentação da osmose inversa com o efluente tratado após o filtro cartucho;
- Avaliar o processo de ultrafiltração com diferentes membranas como pré-tratamento para a osmose inversa;
- Avaliar a possibilidade de reúso dos efluentes tratados no MBBR e o da indústria de lubrificante.



### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Agrotóxicos**

##### **3.1.1. Definição e História**

É considerado agrotóxico qualquer ingrediente ativo formulado para matar, controlar ou modificar a fisiologia ou comportamento de qualquer praga ou cultivos durante sua produção ou armazenamento (FAO/WHO, 2016).

De acordo com a Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989, são considerados agrotóxicos e afins produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que modifiquem a composição da flora ou da fauna, com o propósito de preservá-las da ação de seres vivos nocivos. Produtos utilizados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento são também considerados agrotóxicos (BRASIL, 1989).

O avanço tecnológico da agricultura e o progresso da síntese orgânica no decorrer da II Guerra Mundial foram essenciais para o desenvolvimento dos agrotóxicos. Um marco na história dos agrotóxicos foi a descoberta, em 1939, das propriedades inseticidas do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), porém as primeiras amostras desse organoclorado chegaram ao Brasil 4 anos depois (SPADOTTO *et al.*, 2004).

Assim, visando ao aumento da produção de *commodities* e ao controle de doenças, desde 1950, com a Revolução Verde, novas práticas agrícolas foram implantadas entre elas a intensa utilização de insumos agrícolas como os agrotóxicos (PERES e MOREIRA, 2003).

##### **3.1.2. Mercado Consumidor**

Os países em desenvolvimento correspondem a 30% do mercado consumidor mundial de agrotóxicos, destacando-se o Brasil que é responsável por cerca da metade do consumo da América Latina (PERES *et al.*, 2007).

No período de 1964 a 2008 o mercado de vendas de agrotóxicos no Brasil passou de US\$ 400 mil para cerca de US\$ 7 bilhões. De 1999 a 2007 houve um

crescimento das vendas de agrotóxicos em 4,57%, sendo os herbicidas responsáveis pela maior parte (OLIVEIRA JR. *et al.*, 2011).

Em 2010 o mercado mundial de agrotóxicos movimentou US\$ 51,2 bilhões dos quais o Brasil, foi responsável por U\$ 7,3 bilhões (19%) seguido dos Estados Unidos (17%) (ANVISA, 2012). Em 2015 e 2016, o mercado brasileiro de agrotóxicos foi de US\$ 9,6 bilhões e US\$ 9,56 bilhões, respectivamente (SINDIVEG, 2017).

O avanço do mercado de agrotóxicos se deve à inserção de novas áreas produtivas, mecanização e simplificação do processo produtivo. Nesse contexto, em 2008, o Brasil assumiu a liderança mundial no consumo de agrotóxicos. Em 2009, o consumo de agrotóxicos foi de 5 kg por habitante por ano, ou seja, ultrapassou 1 milhão de toneladas (LONDRES, 2011; OLIVEIRA JR. *et al.*, 2011 ; TAVELLA *et al.*, 2011).

Os Estados brasileiros que mais consomem agrotóxicos são também os maiores produtores agrícolas de monoculturas (soja, milho, cana, algodão, arroz e cítricos). Com destaque para o Mato Grosso, seguido de São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás, Minas Gerais, Bahia, Mato Grosso do Sul e Santa Catarina, que juntos correspondem a aproximadamente 90% do consumo de agrotóxicos no Brasil (CARNEIRO *et al.*, 2015).

### **3.1.3. Classificação dos Agrotóxicos**

Os agrotóxicos são classificados de acordo com sua aplicação e seu mecanismo de ação. De acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), os agrotóxicos são agrupados em classes de uso comum como mostrado na **Tabela 1**.

**Tabela 1** – Classes de uso de agrotóxicos definidas para vendas. Adaptado de IBAMA (2013).

Classe de Uso	
Acaricida	Fungicida, Bactericida
Acaricida, Fungicida	Fungicida, Formicida, Herbicida, Inseticida, Acaricida, Nematicida
Adjuvante	Herbicida
Adjuvante, Acaricida, Inseticida	Inseticida
Adjuvante, Inseticida	Inseticida, Acaricida
Bactericida	Inseticida, Acaricida, Fungicida
Espalhante	Inseticida, Fungicida
Espalhante, Inseticida	Inseticida, Nematicida
Feromônio	Moluscicida
Formicida	Protetor de Sementes
Formicida, Inseticida	Regulador de Crescimento
Fungicida	

A classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) dos agrotóxicos consiste em três etapas: na primeira, é realizada a avaliação e validação de estudos físico-químicos e ecológicos pré-definidos; na segunda, os resultados são agrupados em parâmetros e classificados em fatores de 1 a 4; e na última etapa, somam-se os valores discretos das classificações parciais para se chegar à classificação final por intermédio de uma tabela global. Assim, o PPA dos agrotóxicos é dividido em quatro classes, como ilustrado na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Classificação de periculosidade dos agrotóxicos em relação ao ambiente. Adaptado de IBAMA (2017).

Classe I	Produto altamente perigoso
Classe II	Produto muito perigoso
Classe III	Produto perigoso
Classe IV	Produto pouco perigoso

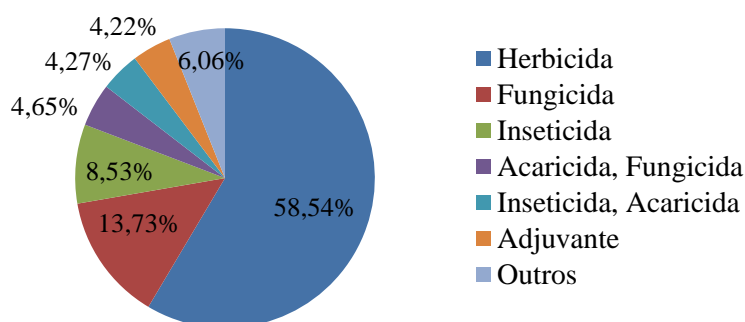
Já a classificação dos agrotóxicos quanto aos efeitos na saúde humana, devido à exposição a esses compostos, pode resultar em diferentes classes toxicológicas, como a

classificação exposta na **Tabela 3**, que considera testes ou estudos realizados com agrotóxicos com o objetivo de determinar a dose letal em 50% dos animais utilizados no teste (DL<sub>50</sub>) para uma dada concentração (PERES e MOREIRA, 2003).

**Tabela 3** - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade. Adaptado de PERES e MOREIRA (2003).

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50(mg/kg)	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Mediamente tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000	Verde
-	Muito pouco tóxico	Acima de 5000	-

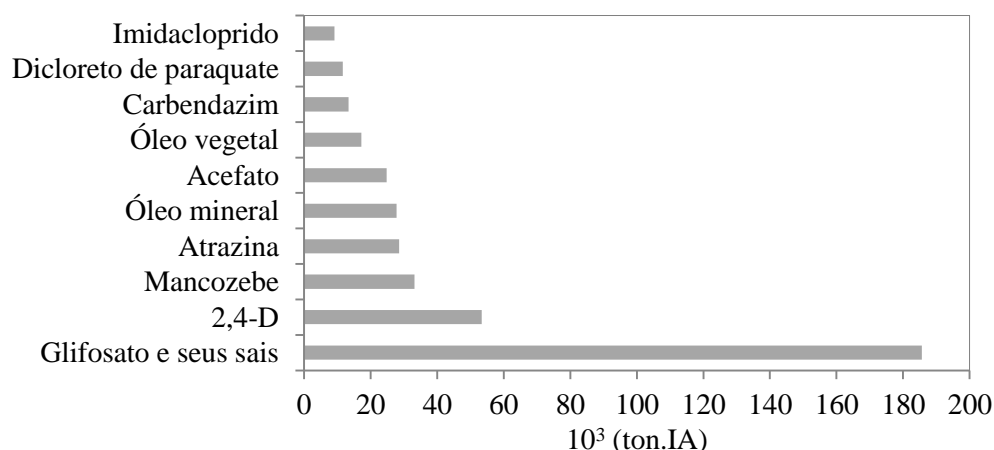
Em 2016, os herbicidas sozinhos corresponderam a mais da metade desse mercado, seguidos pelos fungicidas e pelos inseticidas, como mostrado na **Figura 1**.



**Figura 1** – Vendas por classes de uso dos produtos formulados em 2016. Adaptado de IBAMA (2017). Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002.

O ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que proporciona eficiência aos agrotóxicos e afins. Trata-se de substâncias tóxicas que interferem na atividade biológica dos alvos (BRASIL, 1989). No Brasil, há cerca de 430 ingredientes ativos de uso agrícola registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que dão origem a 1.400 produtos formulados autorizados pelos Ministério da Saúde e Ministério do Meio Ambiente (CARNEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com o IBAMA (2017), o ingrediente ativo mais comercializado em 2016 foi o glifosfato e seus sais da classe herbicida, com aproximadamente 186 mil toneladas. A **Figura 2** mostra os 10 ingredientes ativos mais comercializados em 2016 com suas respectivas quantidades.



**Figura 2** – Os dez ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2016. Adaptado de IBAMA (2017). Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002.

A **Tabela 4** mostra a classificação quanto à classe e toxicidade, fórmula molecular e grupo químico dos ingredientes ativos mais comercializados em 2016.

**Tabela 4** – Classificação dos princípios ativos de agrotóxicos mais comercializados em 2016 com suas respectivas fórmulas moleculares e grupos químicos. Adaptado de ANVISA (2003).

Princípio ativo	Formula Molecular	Grupo Químico	Classe	Classificação Toxicológica
Glifosato	$C_3H_7NO_5P$	Glicina substituída	Herbicida	IV
2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	Ácido ariloxialcanóico	Herbicida	I
Mancozebe	$(C_4H_6N_2S_4Mn)_x (Zn)_y *$	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Fungicida e Acarida	III
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	Triazina	Herbicida	III
Óleo Mineral		Hidrocarbonetos alifáticos	Inseticida, acaricida, fungicida, adjuvante e espalhante adesivo	IV
Acefato	$C_4H_{10}NO_3PS *$	Organofosforado	Inseticida e acaricida	III
Óleo Vegetal		Ésteres de ácidos graxos	Inseticida e adjuvante	IV
Carbendazim	$C_9H_9N_3O_2$	Benzimidazol	Fungicida	III
Dicloreto de paraquate **	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$	Bipiridílio	Herbicida	I
Imidacloprido	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	Neonicotinóide	Inseticida	III

\* Fórmula bruta; \*\* Este ingrediente ativo será proibido no Brasil a partir de 22 de setembro de 2020, em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa, conforme dispõe a Resolução RDC n° 177, de 21 de setembro de 2017, publicada no Diário Oficial da União de 22 de setembro de 2017.

### 3.1.4. Tratamento de Efluentes da Indústria de Agrotóxicos

Os processos biológicos são largamente utilizados para o tratamento de águas residuárias da indústria de agrotóxicos devido à sua eficiência e aos custos associados ao tratamento. Esses processos fazem uso de micro-organismos em condições controladas a fim de promover a degradação da matéria orgânica. Em geral, processos físico-químicos são utilizados anteriormente para a remoção de sólidos (matéria particulada), ajuste de pH ou devido à presença de substâncias tóxicas, sobretudo no caso de efluentes oriundos de indústrias. A inibição do processo biológico pode ocorrer pela presença de cianetos, metais pesados, compostos orgânicos clorados e altas concentrações salinas (20.000 - 30.000 mg/L) (WONG, 2006).

Muitos agrotóxicos possuem baixa biodegradabilidade, porém em condições adequadas, o tratamento biológico remove efetivamente esses poluentes, além do carbono orgânico total (COT), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e poluentes convencionais. Assim, o mecanismo de remoção dos poluentes pode ser por meio da degradação biológica, adsorção no lodo ou volatilização (WONG, 2006).

Nesse contexto, vários pesquisadores estudaram o tratamento de efluentes da indústria de agrotóxicos. A **Tabela 5** sumariza trabalhos apresentados na literatura que realizaram o tratamento de efluente da indústria de agrotóxicos.

**Tabela 5** – Trabalhos apresentados na literatura que realizaram o tratamento de efluente na indústria de agrotóxicos (continua).

Efluente	Tratamento	Condições operacionais	Resultados obtidos	Referências
Efluente sintético de pesticidas composto por Laition, Metasystox, Sevnol e Ultracid – 200 mg/L (50 mg/L de cada.)	Foton-Fenton + Oxidação biológica	Foto-Fenton: pH= 2,7 a 2,9; Fe <sup>2+</sup> = 20/mg/L e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 30% m/v;  Tratamento biológico (reator batelada tanque agitado): pH=6-8; proporção C/N= 100/20;	Somente 31% de remoção de C por fotocatalise;  Taxas máximas de degradação de COD e DQO foi 11,4 mg DQO/L.h e 29,8 mg O <sub>2</sub> /L.h	MARTÍN <i>et al.</i> (2009)
Águas residuárias poluídas com pesticidas  COD=500mg/L	Foto-Fenton + Reator de biomassa imobilizada (IBR)	Foto-Fenton: luz solar, 20mg/L de Fe <sup>2+</sup> , pH=2,8; T= 35°C.  IBR: dois reatores em série com recirculação; TRH=20h; pH=7 e Suportes = polipropileno <i>Pall Ring</i> .	Eficiência – 84% (35% Foto-Fenton e 49% IBR);  COD – redução 71% no IBR (entrada = 280 mg/L e saída= 80 mg/L);	ZAPATA <i>et al.</i> (2010)
Efluente sintético contendo Malation, (10 mg/L)	1- Nanofiltração  2- Foto-Fenton	1 - Nanofiltração: NF90 (alta eficiência de separação) e ΔP=1120 kPa.  2 - Foto-Fenton: pH=3; Malation: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:100 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Fe (II) = 40:1 (condições ótimas).	Produção de efluente de alta qualidade.  1- Concentração de malation no permeado= 0,06 mg/L.  2- Demorou 1 h, 2,25 h e 3 h para reduzir a concentração de malation a valores menores que 0,1 mg/L, para as três concentrações iniciais.	ZHANG e PAGILLA (2010)

DQO – demanda química de oxigênio; COD – carbono orgânico dissolvido; COT – carbono orgânico total; FeGAC – carvão ativado granular impregnado com ferro; TRH – tempo de retenção hidráulica; OD – oxigênio dissolvido; RBS – reator de batelada sequencial;

**Tabela 5** - Trabalhos apresentados na literatura que realizaram o tratamento de efluente na indústria de agrotóxicos (continua).

Efluente	Tratamento	Condições	Resultados	Referência
<p>Tratamento de efluente contendo pesticidas resultantes da lavagem de <b>recipientes plásticos fito farmacêuticos</b></p> <p>DQO= 1662 – 1960 mg O<sub>2</sub>/L</p> <p>COD = 513-696 mg C/L</p>	<p>Pré-tratamento com Reator de biomassa aderida (IBR) seguido de:</p> <p>UV</p> <p>TiO<sub>2</sub>/UV</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</p> <p>TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</p> <p>Fenton</p> <p>Foto-Fenton</p>	<p>IBR: Suporte = anéis de polipropileno; pH= 6,5-7,7;</p> <p>UV: luz solar;</p> <p>TiO<sub>2</sub>: 200 mg/L (TiO<sub>2</sub> P-25);</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 500 mg/L;</p> <p>Fenton: Fe<sup>2+</sup> = 140 mg/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 500 mg/L; 475 min; pH=2,8</p> <p>Foto-Fenton: Fe<sup>2+</sup> = 140 mg/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 500 mg/L; pH=2,8; 120 min; luz solar.</p>	<p>Tratamento biológico: remoção DQO = 46% a 54%.</p> <p>Remoção de COD:</p> <p>UV = 17 %;</p> <p>TiO<sub>2</sub>/UV = 23%;</p> <p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV = 50%;</p> <p>TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV = 50%;</p> <p>Fenton = 56 %;</p> <p>Foto-Fenton = 56%</p>	<p>MOREIRA <i>et al.</i> (2012)</p>
<p>Tratamento de águas residuárias agroquímicas não biodegradáveis</p>	<p>Coagulação</p> <p>+</p> <p>Fenton</p>	<p>Coagulante: policloreto de ferro;</p> <p>Fenton: pH=3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 20 e 100% do estequiométrico teoricamente necessário para a mineralização completa da DQO.</p>	<p>Coagulação: remoção de até 58% da DQO;</p> <p>Cerca de 80% da DQO restante mineralizada;</p>	<p>PLIEGO <i>et al.</i> (2014)</p>

DQO – demanda química de oxigênio; COD – carbono orgânico dissolvido; COT – carbono orgânico total; FeGAC – carvão ativado granular impregnado com ferro; TRH – tempo de retenção hidráulica; OD – oxigênio dissolvido; RBS – reator de batelada sequencial;



**Tabela 5** - Trabalhos apresentados na literatura que realizaram o tratamento de efluente na indústria de agrotóxicos (conclusão).

Efluente	Tratamento	Condições	Resultados	Referência
Tratamento de águas residuárias contendo pesticidas	Pré-tratamento com FeGAC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  +  RBS	Pré-tratamento:  H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 300 mg / L e 15 g / L de FeGAC;  RBS: TRH = 12 h, pH 7,0, OD > 3 mg/L. Proporção 3:1 de efluente contendo pesticidas pré-tratado e águas residuais municipais.	Pré-tratamento: remoção de DQO = 64,2% e COT = 50,5%;  FeGAC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -RBS: remoção de DQO = 97,1% e COT=98,0%.	AFFAM <i>et al.</i> (2016)
Tratamento de solução aquosa composta pelos pesticidas chlorpyrifos, cypermethrin e chlorothalonil	Fenton  UV Foto-Fenton  Solar Foto-Fenton  UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  FeGAC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton: pH=3; 60 min; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO = 3 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 10;  UV Foto-Fenton: pH=3; 60 min; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO = 2 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 25;  Solar Foto-Fenton: pH=3; 60 min; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO = 2 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 25;  UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : pH= 6; 300min TiO <sub>2</sub> = 1,5 g/L e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100 mg/L;.  FeGAC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : pH=3; 60min; FeGAC= 5 g/L e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100 mg / L..	Fenton: DQO= 69,03% e COT = 55,61%;  UV Foto-Fenton: DQO = 78,56% e COT = 63,76%;  Solar Foto-Fenton: DQO = 74,19% e COT = 58,32%;  UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : DQO = 53,62% e COT = 21,54%;  FeGAC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = processo mais eficiente com remoção de DQO 96,19% e COT de 85,60%.	AFFAM <i>et al.</i> (2018)

DQO – demanda química de oxigênio; COD – carbono orgânico dissolvido; COT – carbono orgânico total; FeGAC – carvão ativado granular impregnado com ferro; TRH – tempo de retenção hidráulica; OD – oxigênio dissolvido; RBS – reator de batelada sequencial;

## **3.2. Lubrificantes**

### **3.2.1. Definição**

Os lubrificantes são definidos como substâncias que reduzem o atrito por meio de sua interposição entre superfícies, diminuindo o desgaste. Apresentam-se nas formas gasosa, líquida, semissólidas ou sólidas, porém as mais utilizadas são os líquidos e semissólidos. O principal componente do lubrificante é o óleo básico, que pode ser de origem sintética, mineral (refino de petróleo), vegetal e animal, ou da mistura de dois ou mais tipos, gerando os óleos compostos. Os lubrificantes vegetais, por possuírem baixa resistência à oxidação, são utilizados separadamente. Já os sintéticos são utilizados nos casos em que outras substâncias não conseguem a mesma eficiência devido ao seu maior custo (ANP, 2016; TORINO SOLUZIONI AMBIENTALI, 2018).

Os óleos lubrificantes de origem mineral constituem uma complexa mistura de hidrocarbonetos na faixa  $C_{26}$  a  $C_{38}$ . A separação da fração lubrificante do petróleo é realizada de acordo com a faixa de ebulição do composto por meio da destilação do óleo bruto. Os óleos lubrificantes possuem temperatura de ebulição de 400 a 500°C (PETROBRAS, 2001).

Os óleos crus são agrupados de acordo com sua estrutura e propriedades. Há o grupo denominado de óleos parafínicos que possuem cadeia ramificada ou linear e os óleos naftênicos que possuem cadeias cíclicas. Os parafínicos são dominantes nas formulações de lubrificantes, visto que possuem maior estabilidade à oxidação, já os naftênicos são aplicados em condições de baixa temperatura (CLARILUB, 2013).

Os óleos lubrificantes podem ser formulados somente com o óleo mineral puro, ou por meio de agregados e aditivos. O percentual de suprimentos de aditivos varia na faixa de 0,25 a 28 %. Os aditivos são compostos químicos que quando adicionados aos lubrificantes melhoram suas características. Entre suas funções destacam-se: reduzir o atrito e o desgaste, trocar calor, proteger contra a corrosão, transmitir energia e refrigerar (ANP, 2016; CLARILUB, 2013; TORINO SOLUZIONI AMBIENTALI, 2018).

### **3.2.2. Aditivos**

Os aditivos mais utilizados nos óleos lubrificantes são definidos de acordo com sua ação como detergentes ou dispersantes, antioxidantes, anticorrosivos, antiespumantes, para extrema pressão e melhoradores de viscosidade (TORINO SOLUZIONI AMBIENTALI, 2018).

Os detergentes e dispersantes são definidos como aditivos de limpeza, uma vez que limpam os depósitos formados em peças.

Os antioxidantes inibem a oxidação do óleo, uma vez que reage com o oxigênio, principalmente em temperaturas elevadas. Além disso, permite maior durabilidade do óleo e evita a formação de substâncias ácidas.

Os anticorrosivos protegem o motor de corrosões, que podem ser ocasionadas pela própria combustão do motor ou pela umidade do ar.

Já no caso dos antiespumantes sua adição ao óleo desfaz bolhas de ar que são formadas durante sua agitação, evitando assim a formação de espumas.

Para aqueles que são utilizados em extrema pressão, os antiespumantes reduzem o desgaste, pressão e arranhaduras na superfície do metal, quando o metal sofre grandes pressões.

Os melhoradores de viscosidade fazem com que as moléculas distendam com a variação de temperatura, uma vez que viscosidade é alterada pela temperatura.

### **3.2.3. Separador Água/Óleo (SAO)**

As caixas separadoras têm como principal objetivo remover o óleo livre flutuante de efluentes aquosos. Os óleos livres possuem glóbulos maiores que 20  $\mu\text{m}$  e são separados por gravidade. Esses separadores removem hidrocarbonetos com densidade de 0,68 a 0,95  $\text{g}/\text{cm}^3$  (TOMAZ, 2008).

A resolução CONAMA n° 430 de 2011 estabelece a concentração de 20  $\text{mg}/\text{L}$  de óleos minerais e 50  $\text{mg}/\text{L}$  de óleos vegetais e gordura animal no efluente para que o mesmo possa ser lançado direta ou indiretamente nos corpos de água.

Há três tipos básicos de separadores água/óleo por gravidade: o separador do tipo *American Petroleum Institute* (API) (glóbulos > 150 µm), o separador coalescente de placas paralelas (glóbulos > 60 µm) e o separador tipo poço de visita elaborado por fabricantes (TOMAZ, 2008).

O separador API é utilizado para separar uma fração do óleo livre. Trata-se de grandes tanques de decantação em que o efluente escoar horizontalmente e os sólidos e o óleo livre são separados da água. Nesse equipamento, os glóbulos de óleo devem percorrer grandes distâncias para flutuarem e serem removidos. A eficiência de remoção do processo depende da vazão aplicada e o teor de óleo na água (PETROBRAS, 2007).

O separador coalescente ocupa menos espaço quando comparado ao API, porém apresenta alto custo e risco de entupimento. Trata-se de placas paralelas separadas de 2 a 4 cm e inclinação de 45° a 60° a fim facilitar a coalescência das gotículas e decantação dos sólidos, diminuindo a distância de ascensão. Esses separadores são denominados de CPI (*Corrugated Plate Interceptor*) quando as placas são corrugadas e PPI (*Parallel Plate Interceptor*) quando lisas (PETROBRAS, 2007; TOMAZ, 2008).

O separador elaborado por fabricante são denominados *Stormceptor*, *Vortech*, CDS e HILL, possuindo tecnologias variadas.

Os SAO podem remover óleo e hidrocarbonetos totais de petróleo para concentrações abaixo de 15 mg/L (TOMAZ, 2008).

### **3.3. Tratamento biológico**

#### **3.3.1. Remoção de matéria orgânica**

A remoção de matéria orgânica por meio de processos biológicos ocorre em função do metabolismo dos micro-organismos, podendo esse ser dividido em duas categorias: o catabolismo e o anabolismo. No catabolismo, ocorrem reações de produção de energia necessária para a realização das funções celulares. Já o anabolismo utiliza a energia liberada pelo catabolismo para as etapas de crescimento e reprodução celular. Ambas as transformações químicas ocorrem em uma sequência de reações intermediárias, as quais são catalisadas por um tipo específico de enzima em cada reação. As enzimas, quando localizadas no interior da célula, são denominadas de endoenzimas, e quando liberadas no meio externo são chamadas de exoenzimas. Essas

levam as reações de hidrólise para o exterior da célula, onde convertem moléculas complexas em simples e essas passam pela membrana tornando-se disponível para o consumo celular (VON SPERLING, 2007).

A geração de energia pela célula é realizada por meio da respiração (catabolismo) ou fermentação (catabolismo fermentativo). No primeiro, a matéria orgânica é oxidada em compostos inorgânicos reduzidos. Já o segundo leva à formação de produtos como o metano, por meio da metanogênese hidrogenotrófica, na qual a produção de metano ocorre a partir de hidrogênio, e a metanogênese acetotrófica, em que a produção de metano ocorre a partir do acetato (VON SPERLING, 2007).

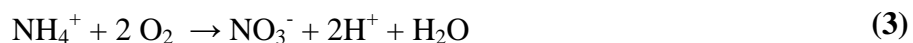
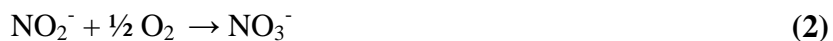
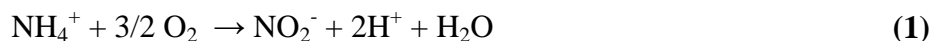
A matéria orgânica pode se apresentar na forma solúvel, coloidal ou particulada, e sua remoção em tratamentos aeróbios é realizada por uma biomassa altamente especializada, que metaboliza essas substâncias levando-as a gás carbônico e água. Essa biomassa é bem diversificada sendo constituída por bactérias, fungos e protozoários (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

A remoção da matéria orgânica pode ocorrer na seguinte sequência de etapas: adsorção e absorção do poluente orgânico pelos flocos bacterianos, degradação das substâncias adsorvidas por enzimas extracelulares que convertem estruturas complexas em simples, metabolização dos substratos no interior da célula que gera energia para a síntese celular, e auto-oxidação dos conteúdos celulares, a qual provoca a liberação de produtos orgânicos ao meio. A energia liberada nessas etapas torna possível a multiplicação microbiana (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

### **3.3.2. Remoção de Nitrogênio**

A remoção de amônia ocorre mediante duas etapas denominadas de nitrificação e desnitrificação. A etapa de nitrificação ocorre pela ação de dois grupos de bactérias, as bactérias oxidadoras de amônio (BOA) e as bactérias oxidadoras de nitrito (BON). As primeiras, dentre as quais destaca-se o gênero *Nitrosomonas*, são responsáveis pela nitrificação, ou seja, a oxidação do amônio a nitrito, por meio de uma série de reações complexas, e as segundas, dentre as quais se destacam os gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira*, realizam a conversão de nitrito a nitrato, etapa denominada de nitratação (BASSIN e DEZOTTI, 2008; METCALF e EDDY, 1991). As **Equações (1) e (2)**

representam a conversão do processo de nitrificação, sendo a reação global representada pela **Equação (3)**.



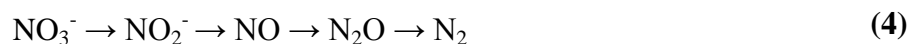
A nitrificação é um processo autotrófico, ou seja, as bactérias obtêm energia a partir da oxidação de componentes do nitrogênio. Além disso, a velocidade de crescimento e o rendimento das células nitrificantes por unidade de substrato é menor que o rendimento celular de heterotróficos. Assim, há uma estratificação da estrutura do biofilme, em que as bactérias heterotróficas ficam dispostas na camada externa onde há maior concentração de substrato e desprendimento de biofilme, enquanto as autotróficas ficam nas camadas mais profundas do biofilme (FURUMAI e RITTMAN, 1994; METCALF e EDDY, 1991).

As bactérias responsáveis pela nitrificação são extremamente sensíveis e suscetíveis a uma variedade de inibidores, várias substâncias orgânicas e inorgânicas, altas concentrações de amônia, pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) (METCALF e EDDY, 1991).

Ademais, a faixa de temperatura na qual o processo de nitrificação ocorre compreende entre 4° e 45°C, embora a temperatura ótima para as BOA seja de 35°C e para as BON na faixa de 35° a 42°C. Em termos de OD e pH, sabe-se que concentrações de OD acima de 1 mg/L são essenciais para a nitrificação, visto que abaixo desse limite o oxigênio se torna limitante, retardando ou cessando o processo, e o pH ideal para as bactérias se desenvolverem se encontra em torno de 6,5 e 9 (BASSIN e DEZOTTI, 2008; HÄNEL, 1988; METCALF e EDDY, 1991).

A segunda etapa de remoção de nitrogênio, conhecida como desnitrificação, consiste na conversão de nitrato a nitrogênio gasoso, e pode ser realizada por vários gêneros de bactérias, entre os quais *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (METCALF e EDDY, 1991). Trata-se de bactérias heterotróficas que reduzem o nitrato em duas etapas, na primeira o nitrato é convertido a nitrito, e então o nitrito é

reduzido a óxido nitroso, conforme mostrado na **Equação (4)** (METCALF e EDDY, 1991).



A desnitrificação é importante para efluentes de baixa alcalinidade, visto que durante a desnitrificação alcalinidade é produzida, recuperando-se parte da mesma que é perdida na nitrificação (BASSIN e DEZOTTI, 2008). Em termos de concentrações de OD, valores superiores a 1 mg/L podem interferir na atividade do processo (SOUSA e FORESTI, 1999), assim como o pH, que influencia no crescimento das bactérias. A faixa ótima de pH varia de 7 a 8, sendo que para cada bactéria há um valor considerado ideal (METCALF e EDDY, 1991).

Vale mencionar que, nessa pesquisa, somente a primeira etapa da remoção de nitrogênio, isto é, a nitrificação, foi estudada.

### **3.3.3. Tratamento biológico e os processos com biofilme**

Os biorreatores são classificados em reatores de biomassa em suspensão ou biomassa fixa, porém as duas formas podem coexistir. A primeira forma é a mais conhecida e aplicada, uma vez que engloba os reatores de lodo ativado, lagoa aerada agitada, reator batelada sequencial (RBS) e biorreatores a membranas (MBR). A segunda é composta por reatores de suportes móveis como os de leito fluidizado, biodiscos, leito expandido (MBBR) e *Air lift* e reatores de suporte fixo como o de leito submerso, leito de percolação e reator de biofilme aerado por membrana (*MABR*) (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Os reatores com biofilme (biomassa aderida) possuem como característica a retenção de micro-organismos em seu interior, oferecendo às bactérias de crescimento lento condições favoráveis para sua adaptação, além de apresentarem altas taxas de remoção de poluentes, baixos tempos de retenção hidráulica (TRH) e a necessidade de menores áreas de instalação em função da alta capacidade volumétrica e da facilidade de separação sólido-líquido (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Em virtude do emprego de um reator com biofilme no âmbito desse trabalho, maiores detalhes serão fornecidos a respeito dos processos com biomassa imobilizada,

particularmente à tecnologia MBBR, e às características de um biofilme, conforme relatado a seguir.

### **3.3.3.1. Biofilme – Formação, Características e Comportamento**

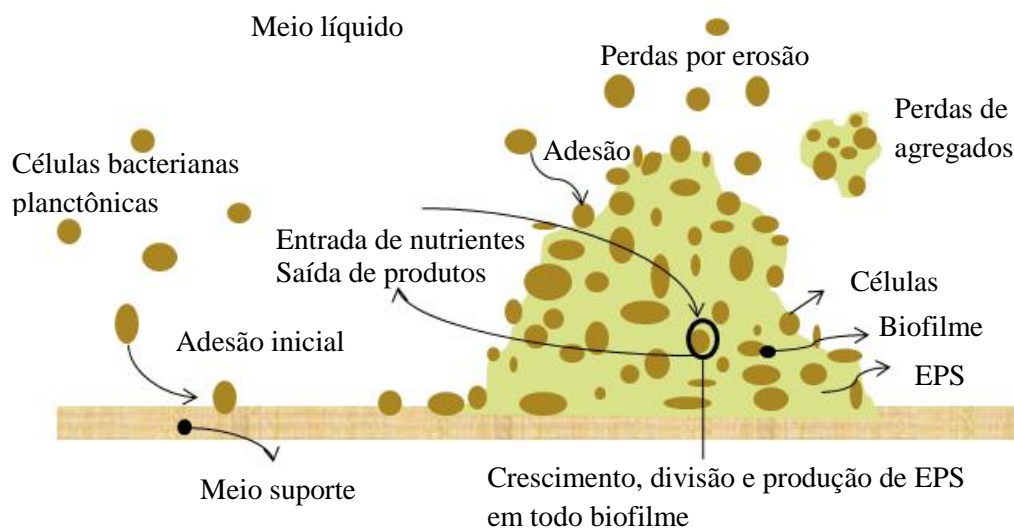
O biofilme que cresce aderido nos meios suportes disponibilizados no interior dos reatores pode ser definido como um agregado de micro-organismos aderidos na matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). As EPS são conglomerados de biopolímeros (polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídios) produzidos por diferentes espécies de bactérias, altamente hidratados e responsáveis pela adesão dos micro-organismos às superfícies e pela coesão do biofilme (FLEMMING e WINGENDER, 2010). Para a maioria das bactérias, o pH ideal para a máxima produção de EPS é 7 (OLIVEIRA *et al.*, 1994).

A matriz de EPS é responsável por 75 – 90 % da composição de uma microcolônia, além de manter os componentes de lise celular disponíveis e reter enzimas extracelulares (COSTERTON, 1999; FLEMMING e WINGENDER, 2010).

FLEMMING e WINGENDER (2010) listaram as seguintes funções da matriz de substâncias poliméricas extracelulares: adesão, agregação de células bacterianas, coesão do biofilme, retenção de água, barreira de proteção, sorção de compostos orgânicos e íons inorgânicos, atividade enzimática, fonte de nutrientes, troca de informações genéticas, doador e aceptor de elétrons, exportação de componentes celulares, e ligação de enzimas.

A formação do biofilme se inicia com o transporte de células livres do meio líquido para a superfície sólida, com sua posterior fixação, crescimento, multiplicação e produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que proporcionam melhor aderência ao sistema. Simultaneamente ocorre a formação e amadurecimento da estrutura do biofilme, adesão de células flutuantes e perda de células individuais (erosão) e de agregados (STOODLEY *et al.*, 2002; XAVIER *et al.*, 2003). A **Figura 3** mostra as etapas de crescimento e desenvolvimento do biofilme.





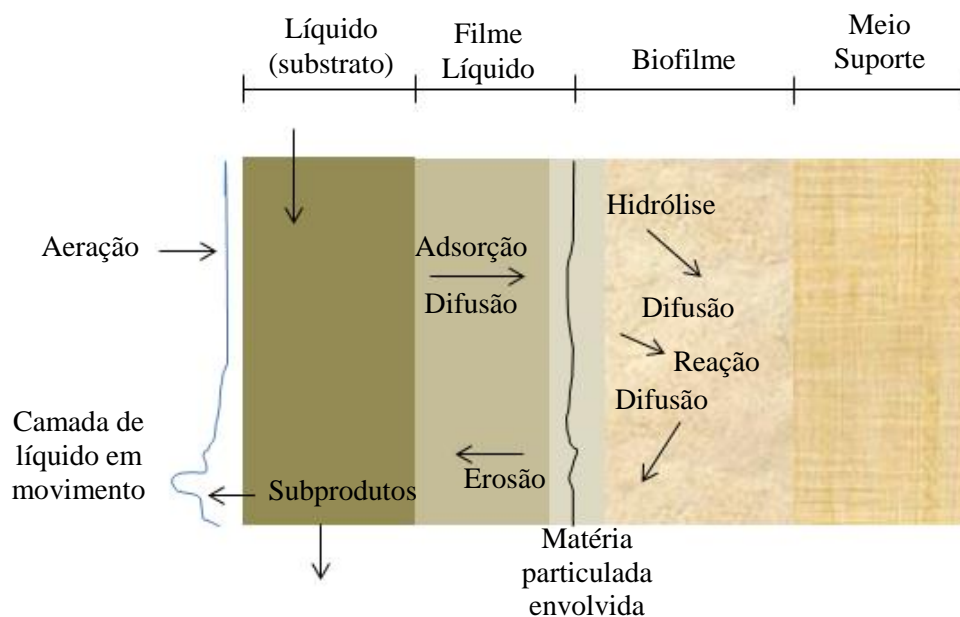
**Figura 3** – Processos de crescimento e desenvolvimento do biofilme. Adaptado de XAVIER *et al.* (2003).

As etapas de crescimento e desprendimento são responsáveis pela alteração da espessura do biofilme, uma vez que contribui para o acúmulo ou perda de biomassa aderida ao suporte. Diante disso, o equilíbrio entre o nível de cisalhamento e a carga de substrato aplicada ao sistema torna o biofilme uma estrutura porosa e heterogênea, visto que o desprendimento é influenciado pelo nível de cisalhamento, taxa de crescimento e presença de protuberâncias, da produção e densidade da biomassa (VAN LOOSDRECHT *et al.*, 1995). Essas etapas são importantes para a atividade e estrutura do biofilme a hidrodinâmica do sistema e as propriedades cinéticas das comunidades microbianas envolvidas (XAVIER *et al.*, 2003).

As células bacterianas ao encontrarem uma superfície com condições favoráveis se dividem, crescem fixas a uma matriz extracelular e formam comunidades. O desenvolvimento de uma grande variedade de micro-organismos no biofilme ocorre devido à formação de um gradiente de concentração de nutrientes, oxigênio e matéria orgânica (distâncias difusionais), que ocasiona mutação dos micro-organismos presentes os tornando mais estáveis perante a mudanças nas condições do sistema (BASSIN e DEZOTTI, 2011; KOLTER e GREENBERG, 2006).

O transporte de nutrientes, matéria orgânica e oxigênio ocorrem primeiramente por meio da adsorção na superfície do biofilme e, então, por difusão no filme líquido e interface líquido/biofilme e, por último, no biofilme. Já os produtos percorrem o sentido

oposto em direção ao exterior do biofilme, como ilustrado na **Figura 4** (BASSIN e DEZOTTI, 2011).



**Figura 4** - Transporte e degradação de componentes necessários para o desenvolvimento dos micro-organismos. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).

Sendo assim, o biofilme deve ser fino com espessura menor que 100  $\mu\text{m}$  e uniformemente distribuído, uma vez que o substrato não consegue difundir em profundidades maiores (RUSTEN *et al.*, 2006). De acordo com XAVIER *et al.* (2003), espera-se que o biofilme possua espessura menor que 150  $\mu\text{m}$  uma vez que as distâncias difusionais podem prejudicar a penetração do oxigênio.

Sistemas destinados à nitrificação (primeira etapa da remoção convencional de nitrogênio) apresentam biofilme mais fino que os destinados à remoção de matéria orgânica, devido à sensibilidade de alterações do meio e à baixa taxa de crescimento das bactérias autotróficas nitrificantes quando comparadas às heterotróficas (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

### 3.4. Reator de Leito Móvel com Biofilme

O processo MBBR foi desenvolvido na Noruega no início da década de 1990 (European Patent *n*<sup>o</sup> 0,575,314, US Patent *n*<sup>o</sup> 5,458,779) por meio da parceria entre a companhia Kaldnes Miljøteknologi, a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega, e a Fundação para Pesquisa Científica e Industrial, juntamente com o apoio financeiro da Agência de Controle de Poluição da Noruega e do Conselho de Pesquisa da Noruega (BASSIN e DEZOTTI, 2011; RUSTEN *et al.*, 1998).

Em 2002 ocorreu a junção da Kaldnes Miljøteknologi e a Anox AB, de modo que em 2004 a empresa passou a se chamar AnoxKaldnes. No ano de 2007, a AnoxKaldnes foi vendida para a Veolia (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

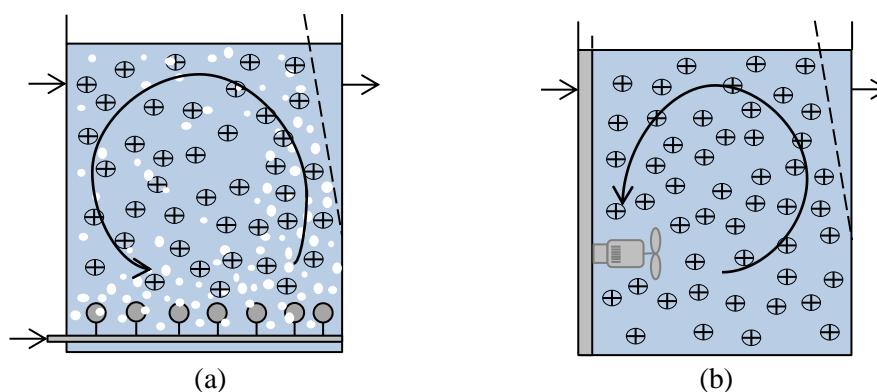
Em função das vantagens intrínsecas ao processo, as plantas de MBBR são muito utilizadas no tratamento de águas residuárias municipais e industriais (ØDEGAARD, 2006).

### 3.4.1. Princípio de Funcionamento

O reator de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR*) procura unir as melhores características do reator de lodo ativado e dos processos com biofilme, além de não necessitar de reciclo de lodo. Isso é possível uma vez que o biofilme cresce aderido em suportes (*biomedias*) que se movimentam livremente ao longo do reator (ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006). Nesse processo, os suportes com biomassa aderida no seu interior são mantidos em suspensão por fluidização, que depende do tipo de suporte utilizado, da taxa de enchimento e do fluxo de ar injetado. Embora não haja recirculação de lodo, a manutenção dos sólidos no interior do reator faz com que o tempo de retenção celular seja superior ao tempo de residência hidráulica (TRH), favorecendo a obtenção de elevado desempenho de tratamento (CANLER *et al.*, 2002).

O MBBR pode ser utilizado tanto em processos aeróbios quanto para anaeróbios e anóxicos. Na primeira modalidade, a movimentação das *biomedias* é realizada por um fluxo de ar inserido no reator, já na segunda tal função é exercida por um agitador mecânico. Em ambas configurações, a retenção dos suportes é assegurada por peneiras (telas) que impedem sua saída do reator (ØDEGAARD, 2006), como ilustrado na

**Figura 5.**



**Figura 5** – Reator de leito móvel com biofilme: (a) MBBR aeróbio e (b) MBBR anaeróbio e anóxico, com agitação mecânica. Adaptado de RUSTEN *et al.* (2006).

A **Tabela 6** mostra de forma resumida as principais vantagens e desvantagens do reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

**Tabela 6** – Principais vantagens e desvantagens do MBBR. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011).

Vantagens	Desvantagens
Pode ser adaptado em estações já existentes, a fim de melhorar seu desempenho;	Devido à aeração necessária em processos aeróbios, há um alto gasto energético;
Não necessita de reciclo de lodo, como nos processos de lodo ativado;	Caso não seja bem projetado, pode haver formação de regiões estagnadas;
Não ocorre colmatção do leito, prescindindo assim dos ciclos de limpeza;	Altos custos dos suportes e de implantação.
Trata-se de um sistema compacto e flexível;	
O fato de o biofilme estar aderido à superfície das <i>biomedias</i> , o torna mais resistente a choques hidráulicos, de pH e temperatura, toxicidade, carga orgânica e variações de composição.	

### 3.4.2. *Biomedias* Utilizadas no Processo MBBR

O suporte (também chamado de *biomedia*) mais utilizado é o K1, desenvolvido pela AnoxKaldnes<sup>TM</sup> e feito de polietileno. Devido ao seu formato, a hidrodinâmica do sistema se torna favorecida. Trata-se de um pequeno cilindro dividido internamente com aletas na superfície externa, 9,1 mm de diâmetro nominal, 7,2 mm de comprimento nominal, área específica superficial de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup> (RUSTEN *et al.*, 2006).

O suporte escolhido no sistema MBBR deve possuir uma alta área superficial para permitir boa colonização por parte dos micro-organismos e atividade biológica, resistência mecânica e predisposição a fluidizar, ou seja, dispor de densidade entre 0,95 e 1,05 kg/m<sup>3</sup>, além de possuir uma estrutura aberta que permita a transferência de massa no seu interior e evite sua obstrução (CANLER *et al.*, 2002).

Em geral, os suportes plásticos usados em plantas MBBR apresentam longa durabilidade. Para se ter uma ideia, após 15 anos de utilização na primeira planta

comercial de MBBR em operação na Noruega, os suportes ainda se encontravam sem desgastes (RUSTEN *et al.*, 2006).

A **Tabela 7** sumariza as características de alguns suportes que são utilizados no processo MBBR.

**Tabela 7** - Características de alguns dos suportes utilizados em sistemas MBBR. Adaptado de MCQUARRIE e BOLTZ (2011) e \*RUSTEN *et al.* (2006).

Tipo de Suporte	Diâmetro nominal (mm)	Comprimento nominal (mm)	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Área específica superficial (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )**
K1*	9,1	7,2	150	500
K2*	15	15	95	350
K3*	25	12	100	500
Biofilm Chip (M)	48	2	-	1200
Biofilm Chip (P)	45	3	-	900
Matrix™ Sol	25	4	-	800
450	22	15	-	402
515	22	15	-	485

\*\*Área total teoricamente disponível para adesão de biomassa por volume do reator completamente preenchido com *biomedias* (BASSIN e DEZOTTI, 2011).

### 3.4.3. Aspectos Operacionais

A razão de recheio ou fração de enchimento ( $V_S/V_R$ ) é definida como a relação entre o volume ocupado pelas *biomedias* ( $V_S$ ) e o volume total do tanque ( $V_R$ ). Para que a hidrodinâmica do sistema não seja prejudicada, recomenda-se um valor máximo de 70%, a fim de manter a livre movimentação das *biomedias*. Por exemplo, quando se utiliza um suporte com área específica superficial de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e razão de enchimento 50%, a área superficial disponível para o crescimento da biomassa será de 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006).

A concentração de biomassa aderida nos suportes do sistema MBBR varia em torno de 1 a 8 kgSST/m<sup>3</sup>. Esse valor é semelhante ou superior aos sistemas com biomassa em suspensão, como lodo ativado, porém a biomassa aderida permanece sempre no interior do reator, tornando-se mais especializada e possibilitando maior capacidade volumétrica de tratamento (RUSTEN *et al.*, 1995a e 1998 apud VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012).

A turbulência do meio reacional, adquirida mediante fluxo de ar em sistemas aeróbios, é imprescindível para a manutenção da hidrodinâmica do sistema, da espessura do biofilme e para o transporte de substrato, além de proporcionar o desprendimento da biomassa aderida inerte e subsequente fixação de novos microorganismos (BASSIN e DEZOTTI, 2011; RUSTEN *et al.*, 2006).

Assim, o aumento da velocidade do fluido em contato com a superfície sólida ocasiona um acréscimo à turbulência do sistema e, conseqüentemente, do número de Reynolds, diminuindo a resistência à transferência de massa (nutrientes, oxigênio, matéria orgânica) no biofilme e favorecendo sua taxa de crescimento e desenvolvimento. Porém, para velocidades acima da considerada máxima, passa a prevalecer as forças de cisalhamento que ocasionam erosão e desprendimento do biofilme e, conseqüentemente, a redução da biomassa aderida aos suportes (BOTT, 1993).

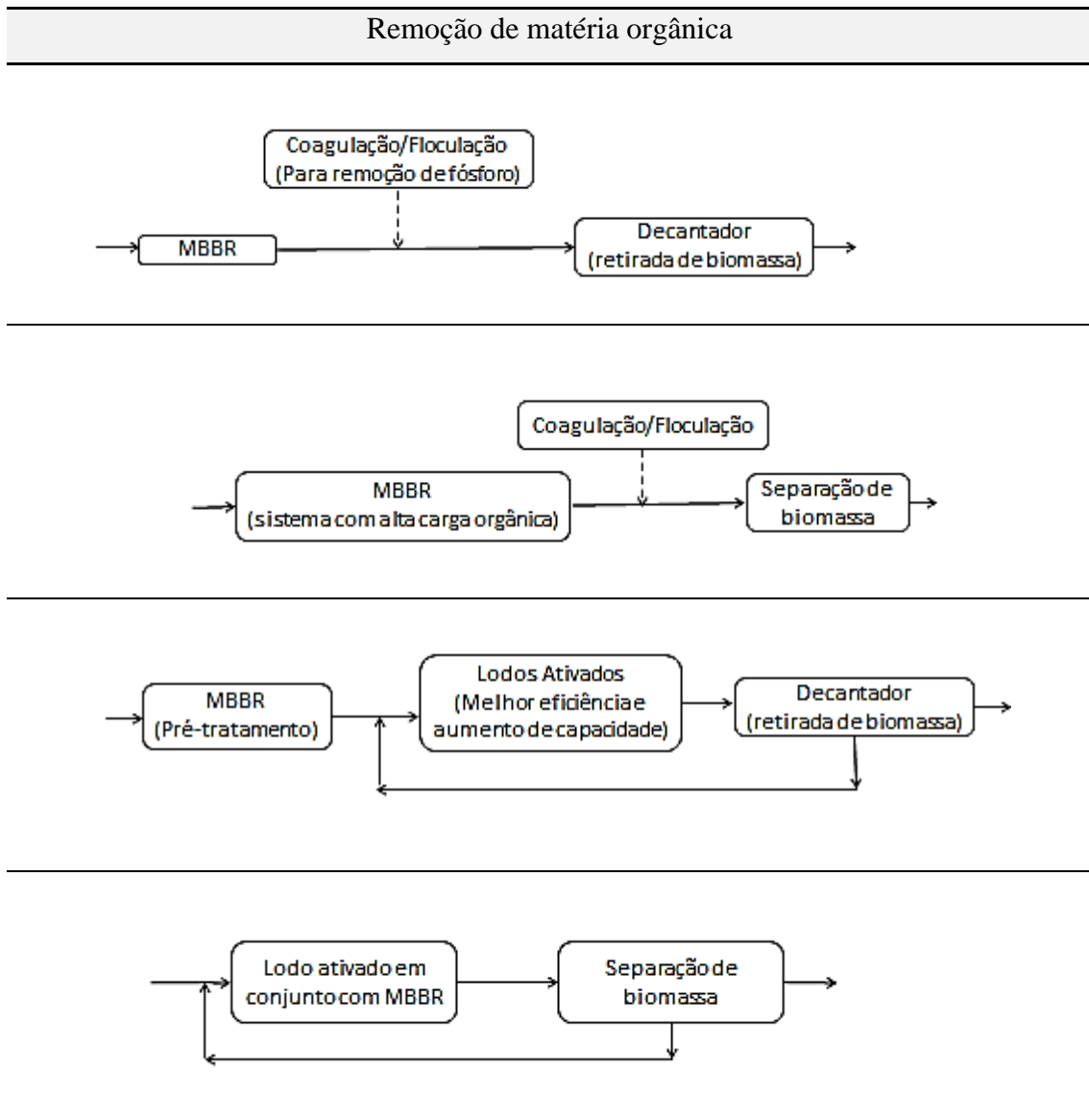
Em processos aeróbios operando com elevada carga orgânica, 3 mgO<sub>2</sub>/L é suficiente para remover matéria carbonácea. Os tempos de residência hidráulica (TRH) para processos com esse objetivo são geralmente baixos, em torno de 15 a 90 min. Nesses a matéria orgânica solúvel é degradada rapidamente e a particulada é relativamente capturada pela biomassa, onde é hidrolisada e degradada (ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006).

Quando altas cargas orgânicas superficiais são aplicadas no sistema MBBR (em torno de 30 gDQO/m<sup>2</sup>d ou superiores), o biofilme aderido aos suportes se torna mais denso e compacto, com ausência ou presença de protozoários livres-natantes como a *Vorticella spp.* e elevadas quantidades de bactérias. Já para cargas moderadas (entre 10-15 gDQO/m<sup>2</sup>d), espera-se uma grande variedade de protozoários ciliados e para cargas baixas, menores que 5 DQO/m<sup>2</sup>d, predominam os protozoários ciliados pedunculados na composição do biofilme (ØDEGAARD, 2006).

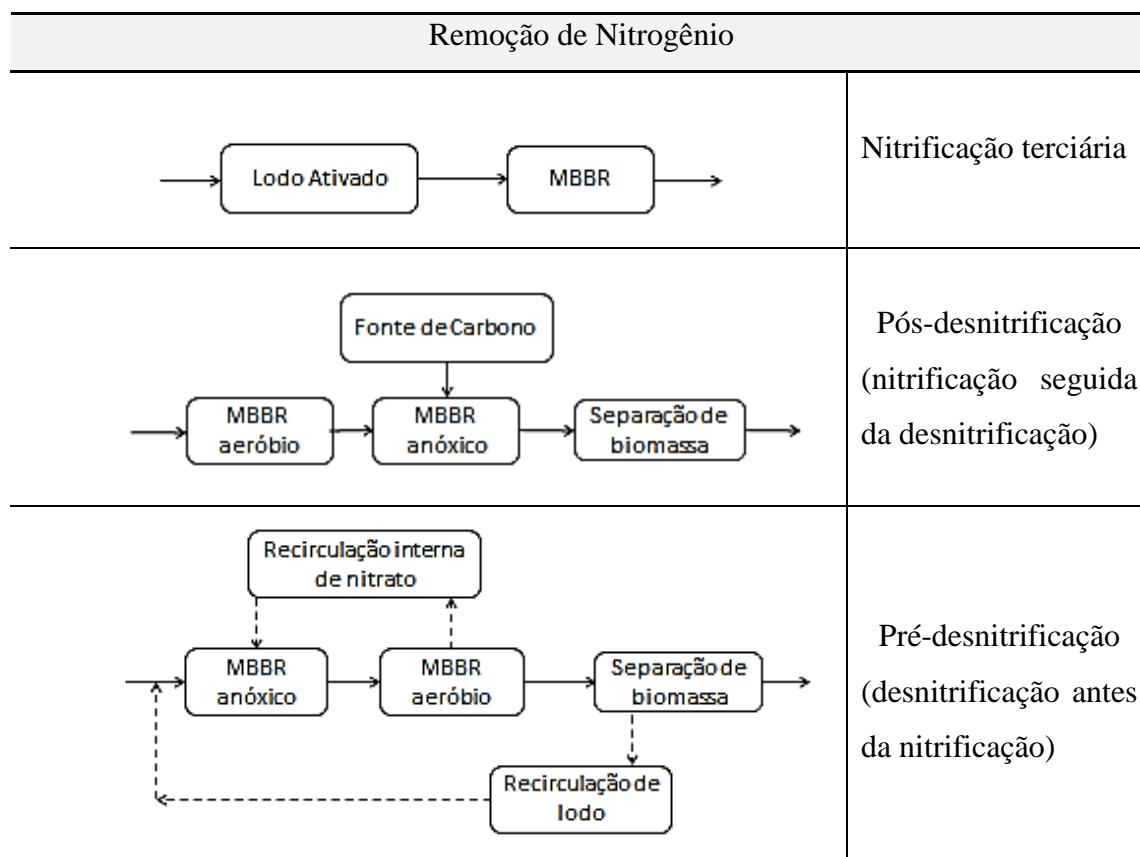
#### **3.4.4. Aplicações do processo MBBR**

O MBBR pode ser utilizado para remoção de matéria orgânica e de nitrogênio por nitrificação/desnitrificação. A remoção de fósforo também pode ser obtida caso um processo físico-químico de coagulação/floculação seja incorporado. Como mostrado nas **Tabelas 8 e 9**, há diferentes combinações para remoção de matéria orgânica e nitrogênio, utilizando o processo MBBR.

**Tabela 8** – Combinações de processos para a remoção de matéria orgânica e fósforo. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011) e ØDEGAARD (2006).



**Tabela 9** - Combinações de processos para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2011) e ØDEGAARD (2006).



### 3.4.5. Tratamento de efluentes com MBBR

O estudo do tratamento de efluente de indústria de agrotóxicos usando a tecnologia MBBR foi abordado por CHEN *et al.* (2007) e CAO *et al.* (2016).

CHEN *et al.* (2007) estudaram o tratamento de efluente de indústria de agrotóxicos com o processo Fenton-coagulação antecedendo o tratamento biológico a fim de reduzir a DQO e aumentar a biodegradabilidade do efluente. O efluente pré-tratado por Fenton-coagulação foi submetido ao tratamento biológico, que apresentou remoção de DQO maior que 86 %.

CAO *et al.* (2016) estudaram o tratamento do efluente da indústria de agrotóxicos por meio de um sistema composto por MBBR anóxico e aeróbico em série, e obtiveram uma remoção de DQO, amônia e nitrogênio total de aproximadamente 85 %, 98 % e 70 %, respectivamente.

Diversos trabalhos reportaram o emprego do reator de leito móvel com biofilme para o tratamento de efluentes, sendo alguns deles apresentados na **Tabela 10**.



**Tabela 10** – Trabalhos reportados na literatura que utilizaram o reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento de efluentes (continua).

Efluente (Objetivo do tratamento)	Tipo de Tratamento	Condições de operação do MBBR			Resultados de remoção obtidos para o MBBR	Referência
		TRH	Tipo de suporte	Fração de enchimento		
Efluente de indústria de agrotóxicos (Pré-tratamento para reduzir da DQO e melhorar a biodegradabilidade)	Pré-tratamento com Fenton – coagulação; MBBR.	1 d	Polímero + ingredientes inorgânicos nanométricos	Inicialmente 50 %, após a estabilização foi reduzido para 40, 30, 20, 15 e 10 %	DQO > 86 %, para fração de 50%; DQO entre 80 e 50 %, com aumento no tempo de estabilização; DQO > 80 % e COT > 85 % até a fração 15%.	CHEN <i>et al.</i> (2007)
Água Residuária de Indústria Química e de Esgoto Doméstico (Nitrificação de efluente salino)	Pré-tratamento com ozonização e adsorção (PAC); R1- Reator IND; R2 - Reator C.	48 h	R1- Kaldnes K3 R2- Biomedia AMB	40 % para ambos os reatores	R1 – Amônia ≈ 17 %; R2 – Amônia > 80 %; R2 - Amônia > 90% (esgoto e efluente industrial pré-tratado).	BASSIN <i>et al.</i> (2011)
Efluente Indústria Química (remoção de compostos de difícil biodegradabilidade)	MBBR - dividido em 2 tanques com 260 m <sup>3</sup> cada.	4,1 d 10,4 d	Kaldnes K3	25 % do volume total do MBBR (560 m <sup>3</sup> )	Cianeto - 75 a 99 %**; Anilina – > 90 % após estabilização; DQO – 31 a 87 %.	DVORAKA <i>et al.</i> (2014)

\*Valores referentes à entrada e saída do MBBR para terceiro experimento (recirculação de 0,72 kg COD/m<sup>3</sup>.d), o qual obteve as melhores remoções de matéria orgânica e nitrogênio; \*\* 5 anos de monitorização do sistema; reator- IND: alimentado com efluente industrial; reator-C: alimentado com esgoto; DBO –demanda química de oxigênio; DQO – demanda química de nitrogênio; DCO - ; COV – carga orgânica volumétrica; COT – carbono orgânico total .

**Tabela 10** - Trabalhos reportados na literatura que utilizaram o reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento de efluentes (conclusão).

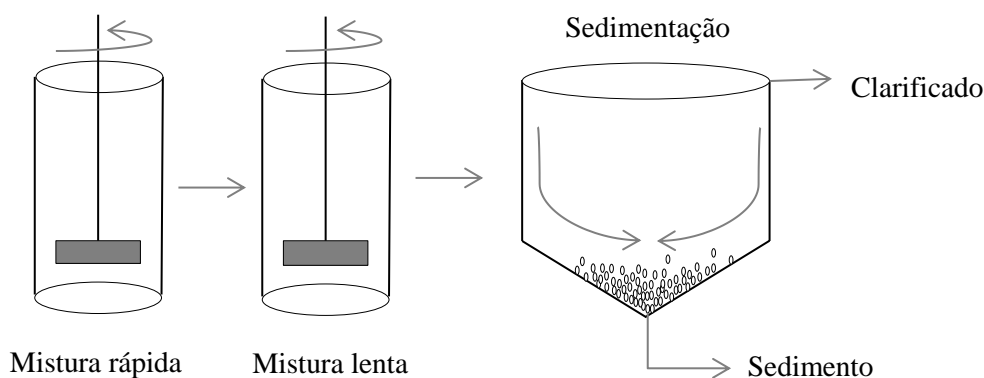
Efluente (Objetivo)	Tipo de Tratamento	Condições de operação do MBBR			Resultados de remoção obtidos para o MBBR	Referência
		TRH	Tipo de suporte	Fração de enchimento		
Efluente de indústria de agrotóxicos (remoção de matéria orgânica e nitrogênio)	MBBR - reator anóxico (R1) e aeróbio (R2) em série + Microfiltração + Osmose Inversa	R1= 12 h R2= 24 h	Kaldnes K1	R1 = 50% R2 ≈ 50%	DOC ≈ 78%; DQO ≈ 85%; Amônia ≈ 98%; Nitrogênio Total ≈ 70%.	CAO <i>et al.</i> (2016)
Água residual sintética (melhor compreensão do comportamento do processo biológico sob taxas crescentes de carga orgânica)	MBBR - reator aeróbico (R1) e anóxico (R2) em série Taxa de recirculação de 4.	R1 - 6h R2- 12h e R1 - 3 h R2 - 6 h	Kaldnes K1	40% (COV de 0,53; 1,0 e 1,6 m <sup>3</sup> /d) e 40 e 30% (COV de 3,2 m <sup>3</sup> /d).	DQO > 90% R1+R2 Amônia ≈ 90% Nitrogênio total - 85% (75% para a COV de 3,2 m <sup>3</sup> /d) Desnitrificação total em R2.	LIMA <i>et al.</i> (2016)
Água Cinza (coleta e tratamento de água de lavatórios, chuveiros e lavadora de roupa, visando ao reúso)	Equalização subsuperficial + MBBR + Tanque de decantação	4 h	Biomedia PZE	14 %	DBO – 59% DQO – 70 %	CHRISPIM e NOLASCO (2017)
Tratamento de uma mistura de efluentes da indústria de pesticidas em MBBR seguido de processos convencionais e membrana visando reúso	MBBR + Coagulação/Floculação + Sedimentação + Filtro de Areia + Filtro Cartucho	6h	Kaldnes K1	50%	DQO – 64 e 89% Valores abaixo de 100 mg / L Nitrogênio amoniacal - 89 e 98%	PINTO <i>et al.</i> (2018a)

\*Valores referentes à entrada e saída do MBBR para terceiro experimento (recirculação de 0,72 kg COD/m<sup>3</sup>.d), o qual obteve as melhores remoções de matéria orgânica e nitrogênio; \*\* 5 anos de monitorização do sistema; reator- IND: alimentado com efluente industrial; reator-C: alimentado com esgoto; DBO –demanda química de oxigênio; DQO – demanda química de nitrogênio; DCO - ; COV – carga orgânica volumétrica; COT – carbono orgânico total .

### 3.5. Coagulação/Floculação

O processo físico-químico de coagulação/floculação é definido como uma mistura de coagulante e agente de floculação com água, que consiste na aglutinação de partículas, a fim de torná-las maiores para que sejam removidas em processos posteriores de sedimentação ou filtração. O propósito desse tratamento é remover partículas dissolvidas ou suspensas que normalmente são responsáveis pela cor, turbidez e as partículas coloidais que são ligadas ao odor e sabor da água, além de remover bactérias e outros organismos (DELPHOS e WESNER, 2005; DI BERNARDO, 2003).

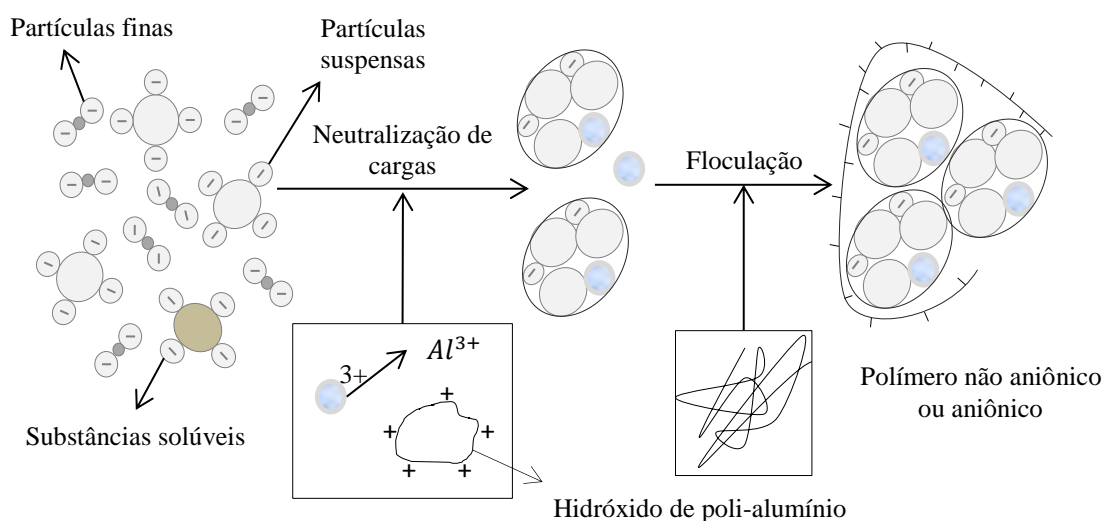
O processo de coagulação/floculação clássico consiste em três etapas. Na primeira, os produtos químicos (coagulantes) e controladores de pH são dispersos na água bruta sob agitação rápida a fim de tornar a mistura homogênea. Na segunda etapa, conhecida como floculação, a mistura é agitada lentamente de modo que a agregação das partículas formem flocos, os quais são separados na última etapa, sedimentação, após um período de repouso, como esquematizado na **Figura 6** (EBELING *et al.*, 2003).



**Figura 6** – Representação do processo clássico de coagulação/floculação. Adaptado de EBELING *et al.* (2003).

Durante a dispersão dos coagulantes, são formadas espécies hidrolisadas catiônicas que reagem ou atuam sobre a superfície das impurezas, partículas suspensas, dissolvidas e coloidais com carga superficial negativa, desestabilizando-as. Com a neutralização de parte das cargas, a repulsão entre as partículas torna-se praticamente nula e o choque ocasiona a aglomeração e conseqüente formação de flocos maiores e mais densos que aumentam a velocidade de sedimentação. Geralmente, são empregados

auxiliadores na floculação, denominados floculantes, que são polímeros catiônicos, aniônicos ou não iônicos que auxiliam na aglomeração dos flocos, tornando-os mais densos e grandes. Esses auxiliadores são utilizados em baixas concentrações (< 1 mg/L). Dependendo da qualidade do efluente tratado, o uso de polímeros aumenta a duração da carreira de filtração, reduz os custos com produtos químicos, melhora a remoção de turbidez, cor e carbono orgânico total (COT) e gera menos de lodo (DELPHOS e WESNER, 2005; DI BERNARDO, 2003). O esquema do processo de coagulação/floculação está representado na **Figura 7**.



**Figura 7** – Esquema representativo do processo químico de coagulação e floculação utilizando-se o coagulante hidróxido de alumínio. Adaptado de BASSIN e DEZOTTI (2008).

Após a etapa de coagulação, as partículas conhecidas como primárias possuem tamanho entre 0,5 e 5  $\mu\text{m}$  e a dimensão dos flocos que sedimentam após a aglomeração situa-se entre 100 e 5.000  $\mu\text{m}$  (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

A dosagem ótima dos agentes coagulantes (ou proporção entre os agentes e auxiliares) e o pH necessário para a realização da coagulação são determinados a partir do ensaio de bancada *Jar test*, em que geralmente são realizados seis ensaios variando-se a dosagem de alcalinidade e coagulante (BASSIN e DEZOTTI, 2008).

Nas estações de tratamento de água (ETAs), os agentes mais utilizados na coagulação são o sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ), sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) e aluminato de sódio ( $NaAlO_2$ ) (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2009).

Nas indústrias, é padrão utilizar o cloreto de alumínio ou férrico no tratamento de águas residuárias para remover sólidos suspensos devido ao menor custo, maior disponibilidade e capacidade de coagulação dos sais de ferro e alumínio, que por possuírem alta valência ( $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ ), produzem hidróxidos gelatinosos insolúveis que adsorvem as substâncias coloidais com cargas opostas. Além disso, possuem vantagens como menor consumo de alcalinidade e produção de lodo (DELPHOS e WESNER, 2005; EBELING *et al.*, 2003; SINHA *et al.*, 2004).

O cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) apresenta como vantagem uma faixa de pH de coagulação (4 a 11), que é mais ampla do que o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) (6,5 a 7,5), além de poder ser mais eficaz na remoção de matéria orgânica dependendo do efluente (DELPHOS e WESNER, 2005; EBELING *et al.*, 2003).

Recentemente, o uso de coagulantes pré-hidrolisados como o policloreto de alumínio (PAC) tornou-se mais comum. Trata-se de um complexo polinuclear de íons de alumínio polimerizados de alto peso molecular, geralmente formulado em  $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$  (DABROWSKA, 2016). Uma das vantagens em relação à utilização do PAC é que esse complexo possui baixa sensibilidade a mudanças de pH e temperatura (BARKÁCS *et al.*, 2000).

Durante a fabricação do PAC, geralmente se utiliza como indicação do grau de polimerização a basicidade, que é a relação entre o número médio de íons hidróxidos e os átomos de Al nas moléculas de PAC ( $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ ). Essa é geralmente reportada em porcentagem, podendo variar de 10 a 90 % (SINHA *et al.*, 2004).

Quanto à estrutura, VAN BENSCHONTEM e EDZWALD (1990) demonstraram que os precipitados formados pelo PAC tendem a existir como pequenas esferas, menores que 25  $\mu\text{m}$ , aglomerados esféricos e/ou estruturas semelhantes a cadeias e somente em pH maior que 9 apareceram flocos semelhantes aos formados pelo sulfato alumínio. Esses flocos, geralmente, são porosos e fofos com tamanho entre 25 e 100  $\mu\text{m}$ .

A **Tabela 11** sintetiza e compara as características básicas entre o sulfato de alumínio e o PAC.

**Tabela 11** - Comparação das características básicas entre o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio (PAC). Fonte: ZOUBOULIS *et al.* (2008).

Critério	Sulfato de Alumínio	PAC
Temperatura	A temperatura afeta a hidrólise e produção de complexos hidroxila carregados positivamente	O impacto da temperatura é menor, uma vez que possui formas pré-polimerizadas
pH	A faixa de pH controla qual a forma de hidroxila será produzida	Esperado um impacto menor devido à presença de formas pré-polimerizadas
Espécie de Alumínio	A maioria são complexos hidroxílicos monoméricos com carga de +1 a +3	Formas monoméricas e poliméricas de alumínio presentes.
Cinética	Mais lenta	Mais rápida

Para processos de tratamento que utilizam a filtração direta, o mecanismo de adsorção-neutralização é vantajoso, visto que as partículas desestabilizadas formadas durante a coagulação são retidas pelo filtro. Além disso, a floculação aumenta a filtrabilidade dos flocos (DI BERNARDO, 2003).

### 3.6. Filtro de Areia

Os processos de filtração são essenciais para produzir água de alta qualidade. A filtração em meio poroso consiste na passagem da suspensão através do leito com objetivo de remover material em suspensão, coloidal e micro-organismos (DI BERNARDO, 2003).

Três mecanismos complexos e influenciados por características químicas e físicas explicam o processo de remoção de partículas por filtração: o transporte, a aderência e o desprendimento. O mecanismo de transporte é responsável por transportar as partículas do fluido para a iminência da superfície dos grânulos, onde forças de superfície as ligam. Se as forças superficiais superarem as de arraste, as partículas permanecem aderidas aos grãos, caso contrário elas se desprendem (AMIRTHARAJAH, 1998; DI BERNARDO, 2003).

A filtração em grãos consiste em um leito espesso com material granular. Na filtração rápida a taxa de filtração é de 50 a 100 vezes maior do que da filtração lenta e

o meio granular utilizado possui tamanho mais uniforme. Além disso, o principal mecanismo de remoção de impurezas é por ação de profundidade, em que as impurezas se acumulam ao longo da profundidade do leito, colidindo e aderindo aos grãos. A ação de profundidade é resultado da sucessão de subcamadas de colmatação que compõem o leito, ou seja, quando na primeira camada as forças de arraste superam as superficiais as impurezas são arrastadas para a subcamada seguinte (DI BERNARDO, 2003; HOWE *et al.*, 2012).

Um parâmetro importante relacionado à eficiência da filtração é o tamanho dos grãos, particularmente o tamanho efetivo ( $d_{10}$ ), o qual é equivalente à abertura da peneira que deixa passar 10 % de massa, e coeficiente de uniformidade, definido como a relação entre a abertura da peneira que deixa passar 60 % ( $d_{60}$ ) de massa de areia e o  $d_{10}$ . Um coeficiente de uniformidade baixo indica que os grãos possuem tamanho uniforme, já um valor alto indica a presença de grãos pequenos e grandes (HOWE *et al.*, 2012).

Outras características granulométricas importantes são a forma e a geometria dos grãos (influenciam na perda de carga, na velocidade mínima de fluidização e na expansão durante a lavagem), a porosidade (importante para retenção de partículas, perda de carga e determinação da vazão da água de lavagem), massa específica, dureza (resistência à abrasão) e solubilidade em ácido clorídrico e hidróxido de sódio (DI BERNARDO, 2003).

A **Tabela 12** sintetiza as propriedades típicas dos principais meios utilizados na filtração rápida.

**Tabela 12** – Propriedades dos meios filtrantes utilizados nos filtros rápidos. Adaptado de HOWE *et al.* (2012).

Propriedade	Granada	Ilmenita	Areia	Antracito	GAC*
Tamanho efetivo (mm)	0,2 – 0,4	0,2 – 0,4	0,4 – 0,8	0,8 – 2,0	0,8 - 2,0
Coeficiente de uniformidade (UC)	1,3 – 1,7	1,3 – 1,7	1,3 – 1,7	1,3 – 1,7	1,3 – 2,4
Densidade (kg/L)	3,6 – 4,2	4,5 – 5,0	2,65	1,4 – 1,8	1,3 – 1,7
Porosidade (%)	45- 58	N/D	40 – 43	47 – 52	N/D
Dureza (Moh)	6,5 – 7,5	5 - 6	7	2 - 3	Baixa

N/D – não disponível. \*GAC – carvão ativado granular.

Os meios de filtração dupla normalmente contêm areia e antracito com 15 a 30 cm de areia (diâmetro de 0,45 a 0,55 mm) sobreposta por 46 a 76 cm antracito (diâmetro de 0,8 a 1,2 mm). Já os filtros com camada tripla contêm adicionalmente uma camada de granada ou ilmenita, sendo a mistura tipicamente composta por 5 a 10 cm de granada (diâmetro de 0,15 a 0,35 mm), 15 a 30 cm de areia (diâmetro de 0,35 a 0,5 mm) e 50 a 60 cm de antracito (diâmetro de 0,8 a 1,2 mm) (CASTRO *et al.*, 2005).

A carreira de filtração é dividida em três etapas. Na primeira, conhecida como maturação, a turbidez inicialmente apresenta um leve aumento e, em seguida, um decaimento. Nessa etapa, a água de lavagem é principalmente responsabilizada pelo efluente tratado sair com qualidade insatisfatória. O amadurecimento leva de 15 min a 2 h e consiste na coleta de impurezas e no aumento de eficiência na coleta de partículas. Após o amadurecimento a turbidez do efluente fica geralmente menor que 0,1 UNT e constante, etapa conhecida como filtração efetiva. Na última etapa conhecida como transpasse, o filtro já possui tantas impurezas que não é mais eficiente e a turbidez aumenta continuamente (DI BERNARDO, 2003; HOWE *et al.*, 2012). Normalmente o transpasse ocorre quando a taxa de filtração é mantida constante, há o aumento de partículas aderidas, da velocidade intersticial e da força de arraste e, dependendo das condições, as partículas podem ser arrastadas (DI BERNARDO, 2003).

Assim, a filtração rápida possui duas etapas, na primeira as partículas se acumulam no meio e, na segunda, as impurezas são liberadas por retrolavagem. Após um determinado tempo da carreira de filtração, realiza-se a limpeza do filtro por inversão do fluxo. Geralmente a limpeza é realizada no sentido ascensional para promover a fluidização do meio e liberação de impurezas acumuladas (DI BERNARDO, 2003; HOWE *et al.*, 2012; SUTHERLAND, 2008).

Longas carreiras de filtração tornam a limpeza do filtro mais difícil devido à compactação das impurezas no leito. Em filtros rápidos a duração das carreiras de filtração varia entre 12 a 72 h, mas geralmente leva 24 h. A perda de carga do meio filtrante indica o estado e a necessidade de limpeza do filtro (CASTRO *et al.*, 2005).

A filtração rápida é classificada de acordo com o nível do pré-tratamento aplicado ao efluente. Essa classificação compreende, em filtração convencional, filtração direta (turbidez da água bruta < 15 UNT), filtração em linha (turbidez da água bruta < 10 UNT) e filtração em dois estágios (turbidez da água bruta < 100 UNT). Um

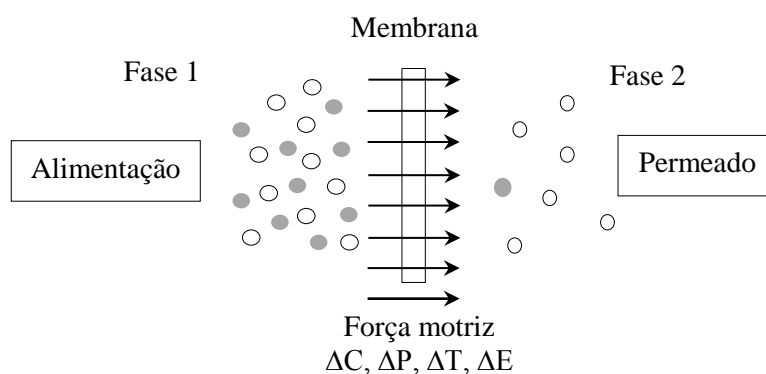


processo convencional composto por coagulação/floculação, sedimentação e filtração, é o mais comum e pode ser utilizado para qualquer água, mesmo aquelas com turbidez alta e variável (HOWE *et al.*, 2012).

Antes de o efluente ser direcionado ao processo de filtração rápida, é necessário realizar, como pré-tratamento, a coagulação, pois se as partículas não forem neutralizadas, as cargas superficiais negativas das partículas coloidais e dos grãos ocasionam forças eletrostáticas repulsivas que impedem o contato de ambas (HOWE *et al.*, 2012). Quando a água tratada passa anteriormente por um processo de coagulação/floculação é preferível que a filtração seja por ação de profundidade, pois, caso contrário, as carreiras de filtração serão mais curtas. Na filtração direta a temperatura influencia no desempenho do filtro, visto que as velocidades das reações no decorrer da coagulação diminuem com o decréscimo da temperatura, aumentando as chances de ocorrer transpasse (DI BERNARDO, 2003).

### 3.7. Processo de Separação por Membranas (PSM)

Uma membrana é definida como uma barreira semipermeável seletiva que separa duas fases, restringindo de forma parcial ou total o transporte de uma ou várias espécies químicas, como mostrado na **Figura 8** (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996). Esse transporte através da membrana é realizado pela ação de uma força motriz, que pode ser de diferentes tipos de gradientes como: pressão, concentração, potencial elétrico e pressão de vapor. Os gradientes de pressão e concentração são os mais utilizados, uma vez que a maioria dos processos de separação por membranas são atérmicos, ou seja, não desprendem nem absorvem calor (HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 8** – Representação esquemática do processo de separação de duas fases por membranas. Adaptado de MULDER (1996).

Os processos de separação por membranas são classificados de acordo com a força motriz aplicada, como descrito na **Tabela 13**. Quando a força motriz é o gradiente de pressão, as operações podem ser divididas em quatro categorias de seletividade crescente: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). O que difere esses processos é o mecanismo de separação, a estrutura da membrana e a pressão aplicada no sistema (DRIOLI e MACEDONIO, 2010).

**Tabela 13** – Principais processos de separação por membranas (PSM), com suas respectivas forças motrizes, material retido e permeado. Adaptado de HABERT *et al.* (2006).

PSM	Força motriz	Material retido	Material permeado
Microfiltração (MF)	Pressão ( $\Delta P = 0,5 - 2 \text{ atm}$ )	Material em suspensão e bactérias. $MM > 500 \text{ kDa}$ .	Água e sólidos dissolvidos.
Ultrafiltração (UF)	Pressão ( $\Delta P = 1 - 7 \text{ atm}$ )	Colóides e Macromoléculas. $MM > 5.000 \text{ Da}$ .	Água, sais solúveis de baixa MM.
Nanofiltração (NF)	Pressão ( $\Delta P = 5 - 25 \text{ atm}$ )	Moléculas de MM médio $500 < MM < 2.000 \text{ Da}$ .	Água, sais e moléculas de baixa MM.
Osmose Inversa (OI)	Pressão ( $\Delta P = 15 \text{ a } 80 \text{ atm}$ )	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água.
Diálise (D)	Concentração ( $\Delta C$ )	Moléculas de $MM > 5 \text{ kDa}$ .	Íons orgânicos de baixa MM.
Eletrodialise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos iônicos.	Íons.
Permeação de gases (PG)	Pressão parcial ( $\Delta P_i \rightarrow \Delta C_i$ )	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.

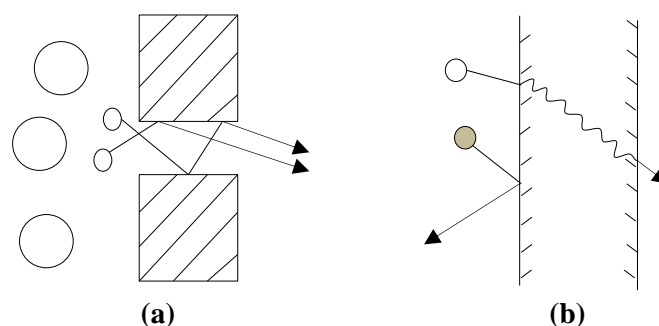
PSM – processo de separação por membranas, MM – massa molar.

As membranas sintéticas são interfaces finas classificadas basicamente em densas e porosas. Ambas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas, como estrutura e composição ao longo de sua espessura, sendo assim classificadas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região fina e fechada ( $\approx 1\mu\text{m}$ ) chamada pele, com poros ou não, suportada por uma estrutura porosa. Se as duas regiões forem constituídas pelo mesmo material, trata-se de uma membrana anisotrópica

integral, caso contrário, trata-se de uma membrana anisotrópica composta (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006).

Os parâmetros que caracterizam um PSM são a permeabilidade e a capacidade seletiva. Nas membranas porosas, a capacidade seletiva não é afetada pelo seu material e sim pela distribuição e tamanho dos poros que determinam quais espécies irão atravessar e quais serão retidas pelos poros. Como as membranas densas não possuem poros, suas características são determinantes para a eficiência de separação (HABERT *et al.*, 2006).

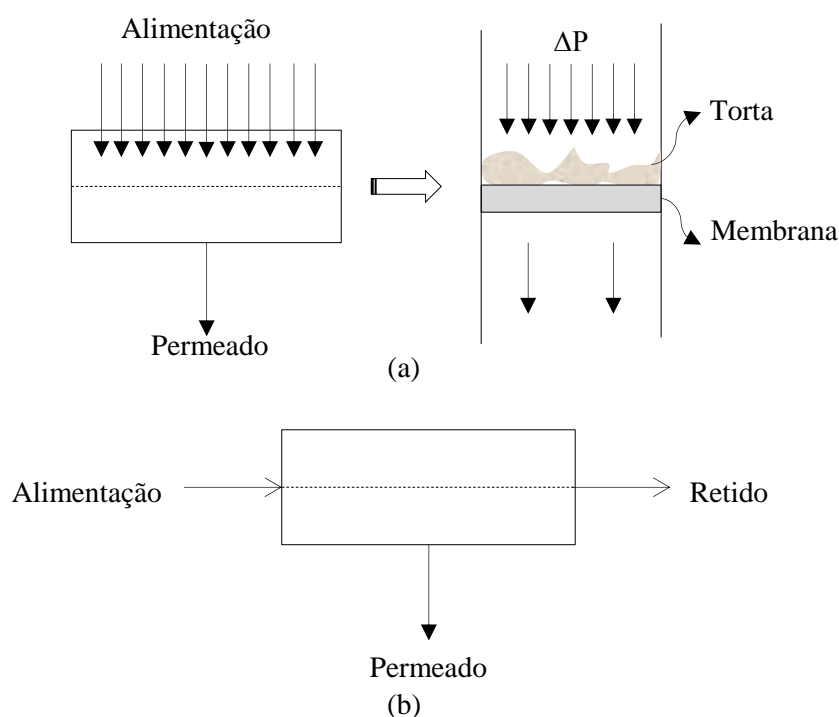
O controle da taxa de permeação das diferentes espécies é a propriedade mais importante das membranas. O transporte dessas espécies ocorre de duas maneiras: por difusão, em que as espécies interagem com o material da membrana, solubilizam e difundem por gradiente de concentração; e por convecção, em que algumas espécies são excluídas pelos poros da membrana no qual outras atravessam (separação por filtração molecular) (BAKER, 2004). Os dois mecanismos de transporte estão ilustrados na **Figura 9**. No entanto, o tipo de transporte utilizado por cada membrana irá depender de sua morfologia e da força motriz aplicada (HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 9** - (a) Transporte convectivo e (b) Transporte difusivo. Adaptado de BAKER (2004).

Os PSM podem ser operados basicamente de duas formas: filtração convencional (*Dead End Filtration*) e filtração tangencial (*Cross Flow Filtration*). Na filtração convencional, a alimentação é realizada perpendicularmente à superfície da membrana, de modo que os materiais em suspensão se acumulam na superfície da membrana formando uma *torta*, que aumenta de espessura ao longo do tempo de filtração ocasionando o decréscimo do fluxo. Já na filtração tangencial, a alimentação é realizada paralela à superfície da membrana, limitando o acúmulo de material retido

(MULDER, 1996). As duas formas de operação da filtração se encontram esquematizadas na **Figura 10**.



**Figura 10** - Representação esquemática da filtração convencional (a) e da filtração tangencial (b). Adaptado de MULDER (1996).

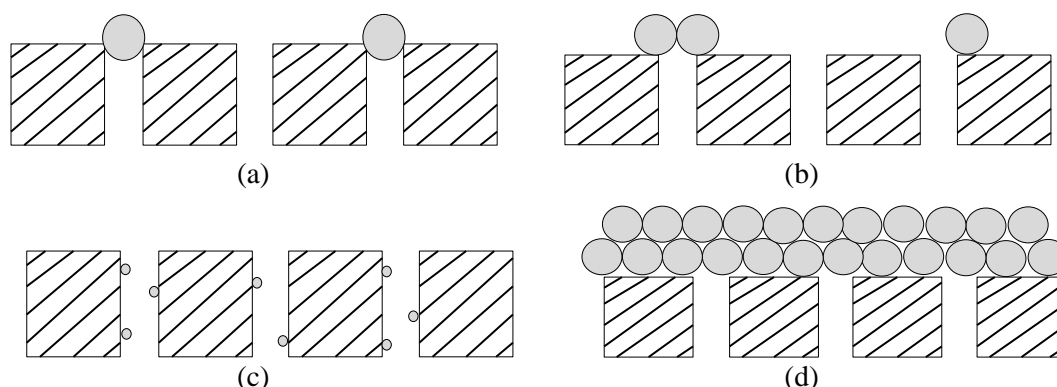
### 3.7.1. Ultrafiltração

Nos processos de ultrafiltração (UF), são utilizadas pressões na faixa de 1 a 10 bar como força motriz, membranas porosas com tamanho de poro de 1 a 100 nm, e principalmente assimétricas, em que a *pele*, região mais fina e fechada (com poros ou não), é responsável por grande parte da resistência hidrodinâmica, sendo suportada por uma subcamada porosa que fornece resistência mecânica a ela. Uma maneira de identificar a UF é por meio de sua retenção nominal (*cut off- MWCO*), que se trata do valor de massa molar no qual uma substância dissolvida ou suspensa é 95% retida pela membrana (BAKER, 2004; DRIOLI e MACEDONIO, 2010; HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

Nos processos de UF, a incrustação é um problema, uma vez que gera o aumento dos custos operacionais devido à menor vida útil da membrana e ao custo adicional para sua substituição, a necessidade de produtos para sua limpeza periódica, ao aumento da demanda de energia requerida pelo processo e ao custo de manutenção (SHI *et al.*,

2014). Há dois tipos de incrustação: a reversível e a irreversível. A primeira incrustação pode ser removida facilmente por métodos de limpeza (química ou hidráulica), ao contrário da segunda, que é denominada de acordo com a incrustação restante e o tipo de limpeza aplicado, isto é, hidraulicamente irreversível ou quimicamente irreversível. Alguns parâmetros que influenciam na taxa de incrustação são: natureza e concentração dos solutos, hidrodinâmica do sistema, tipo e material da membrana, tamanho e distribuição de poros (FIELD, 2010; SHI *et al.*, 2014).

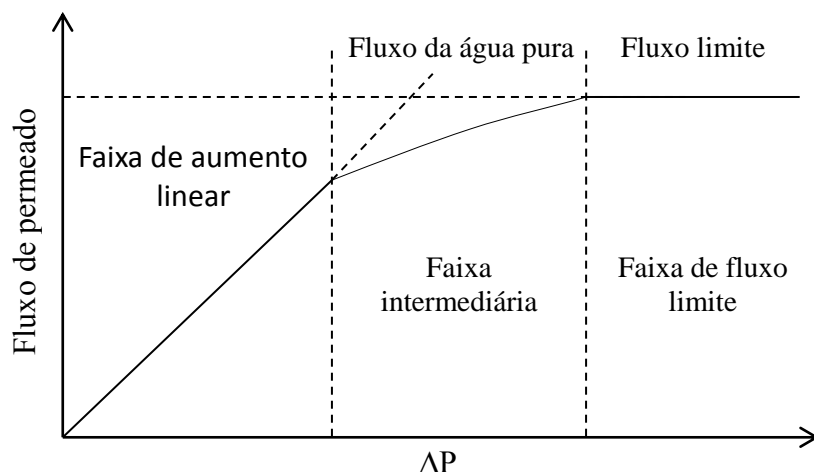
A queda do fluxo de permeado abaixo do fluxo da água pura se deve primeiramente à polarização por concentração, em que partículas e solutos com menor permeabilidade se acumulam na superfície da membrana formando uma barreira secundária que aumenta a resistência hidráulica e diminui o fluxo. Em segundo lugar, a queda do fluxo é atribuída à incrustação (*fouling*), ou seja, ao acúmulo de material na superfície da membrana. Esse acúmulo pode ocorrer das seguintes maneiras: adsorção (interação físico-química com o material da membrana), deposição (*torta* formada camada por camada que exerce resistência hidráulica adicional), formação da camada gel (o nível de polarização de macromoléculas pode ser tão alto que uma camada em gel pode ser formada) e bloqueio de poros (total/parcial) (BAKER, 2004; FIELD, 2010; HABERT *et al.*, 2006; LIN *et al.*, 2009). A **Figura 11** mostra os mecanismos de incrustação das membranas porosas que ocasionam a redução do número de poros ativos.



**Figura 11** – (a) bloqueio total dos poros, (b) bloqueio parcial dos poros, (c) bloqueio interno dos poros e (d) formação de *torta*. Adaptado de FIELD (2010).

A relação da pressão aplicada com o fluxo de permeado nos processos de UF pode ser dividida em três faixas de pressão: de fluxo linearmente crescente, de fluxo intermediário e de fluxo limite, como mostrado na **Figura 12**. Na faixa de crescimento linear do fluxo, a resistência ao fluxo é proveniente somente da membrana; já no fluxo

limite, o fluxo se torna independente da pressão aplicada, pois a partir de um determinado valor de pressão, o acréscimo da mesma ocasiona um aumento equivalente na resistência ao transporte devido à polarização por concentração (DRIOLI e MACEDONIO, 2010; HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 12** – Faixa de pressão e fluxo de permeado em processos de UF. Adaptado de DRIOLI e MACEDONIO (2010).

### 3.7.2. Tratamento de efluentes por PSM e pré-tratamento para osmose inversa

Quando comparado a outros processos de tratamento de águas, como clarificação e filtro de areia, os processos de separação por membranas possuem como vantagem o fato de separarem contaminantes de forma seletiva. Como os processos de UF possuem tamanho de poro menor que os de microfiltração (MF), além de rejeitarem grandes partículas, micro-organismos e bactérias, também removem vírus e, até certo ponto, macromoléculas solúveis por exclusão de tamanho. Logo, a MF e a UF são utilizadas com o objetivo de remover material particulado, turbidez e patógenos. Processos de pré-tratamento físicos e químicos podem anteceder os processos de MF e UF a fim de aumentar a vida útil das membranas (SCHROTTER e BOZKAYA-SCHROTTER, 2010).

Assim, a escolha da membrana deve levar em consideração as propriedades químicas e mecânicas dos materiais utilizados no seu preparo, uma vez que essas variam muito. Além disso, o fato de a maioria dos polímeros utilizados no preparo serem hidrofóbicos torna a membrana suscetível à adsorção de contaminantes, aumentando a incrustação (SCHROTTER e BOZKAYA-SCHROTTER, 2010).

Como os processos de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) requerem alimentação com baixa turbidez ( $< 0,1$  NTU), a aplicação do sistema de membranas integradas (SMI) se torna uma boa alternativa no tratamento de águas com grande potencial incrustante. O emprego de MF/UF previamente à OI reduz significativamente a turbidez e o índice de densidade de sedimentos (SDI) e mantém constante a qualidade do efluente alimentado, além de reduzir a frequência de limpeza e incrustação da membrana de OI, melhorando assim o seu desempenho hidráulico (LORAIN *et al.*, 2007; SCHROTTER e BOZKAYA-SCHROTTER, 2010).

Um pré-tratamento típico utilizado para a OI é composto por um sistema de captação de água do mar, telas rotativas para pré-filtração, adições químicas (cloração, coagulação/floculação em linha, adição de anti-incrustantes e ácidos), filtração em filtro de areia com um ou dois estágios e filtro cartucho (DRIOLI e MECEDONIO, 2010).

O trabalho de PINTO *et al.* (2018a) envolveu o uso de processos de pré-tratamento para OI de uma mistura de efluente da indústria de agrotóxicos tratado em MBBR com água de rio na proporção de 1:9. Após a realização dos tratamentos convencionais de coagulação/floculação, sedimentação, filtro de areia e filtro cartucho, concluíram que é necessário um pré-tratamento adicional com membranas de MF ou UF, a fim de produzir água de alta qualidade para alimentar o sistema de OI e diminuir a frequência de limpeza e troca das membranas, uma vez que a eficiência de remoção da cor e turbidez foi de 99,97 % e 96,7 % respectivamente quando utilizado o SMI.

### **3.7.3. SDI - Silt Density Index**

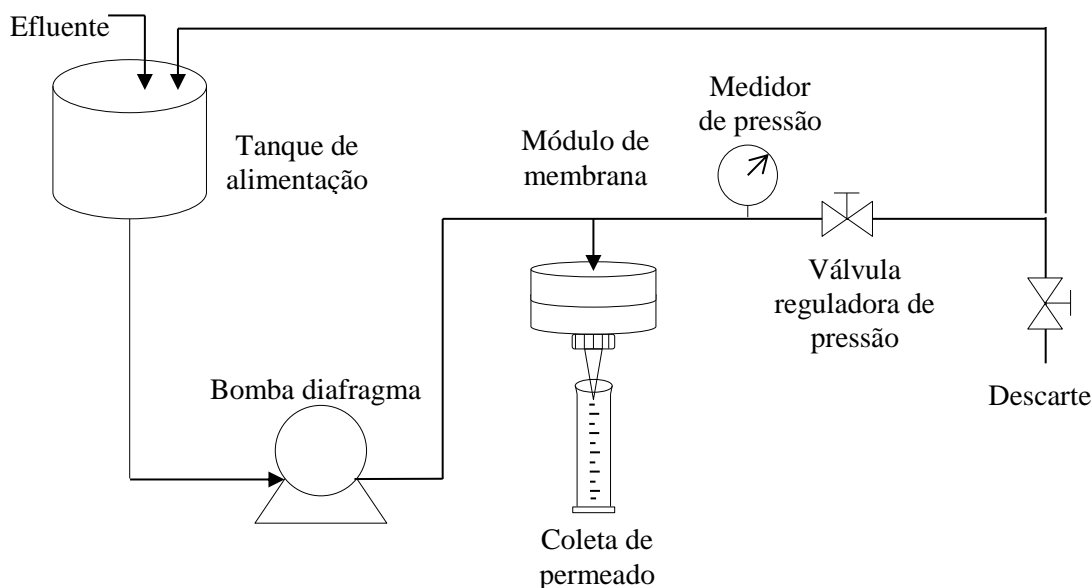
O índice de densidade de sedimentos (SDI) é um parâmetro utilizado a fim de indicar a quantidade de material particulado na água, a eficiência de processos de clarificação e filtração e o potencial de incrustação de membranas (ASTM INTERNATIONAL, 2014). A incrustação das membranas geralmente é ocasionada por partículas suspensas. As mais comuns são partículas finas, algas, matéria orgânica, produtos de corrosão de ferro e precipitados de hidróxido de ferro (BAKER, 2004). Trata-se de um teste mundialmente aplicado, uma vez que mede o potencial de incrustação da água de alimentação de membranas de nanofiltração e osmose inversa (ALHADIDI *et al.*, 2012).

O SDI é aplicável em águas com turbidez menor que 1,0 NTU, e seu procedimento é padronizado pela norma ASTM D4189-07. Consiste na filtração *dead end* de uma amostra em membrana de microfiltração (MF) branca, hidrofílica, composta por uma mistura de nitrato de celulose (50-75 %) e acetato de celulose, com tamanho médio de poros de 0,45 µm e diâmetro 47 mm a uma pressão constante de 30 psi (2,07 bar) e quantificação da variação de incrustação durante o tempo de filtração. O SDI é calculado de acordo com a **Equação (5)**.

$$SDI_T = \frac{\% P_{30}}{T} = \frac{\left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right) 100}{T} \quad (5)$$

Em que % P<sub>30</sub> porcentagem da pressão de alimentação (30 psi), T tempo total de fluxo decorrido em min (normalmente 15 min), t<sub>i</sub> é o tempo inicial necessário para coletar 500 mL da amostra e t<sub>f</sub> tempo necessário para coletar 500 mL de amostra após o tempo T (ASTM INTERNATIONAL, 2014).

O sistema utilizado no teste de SDI segundo a norma ASTM D4189-07 deve conter uma válvula de controle de pressão, manômetro e um suporte para membrana. Além disso, todas as partes molhadas devem ser de aço inoxidável ou plástico, a fim de evitar corrosão. O esquema representativo do sistema usado para determinação do SDI se encontra descrito na **Figura 13**.



**Figura 13** - Esquema representativo do sistema utilizado no teste de SDI.

Uma análise da cor da membrana utilizada após o teste de SDI pode indicar a possível origem da incrustação: cor amarela/marrom (substâncias orgânicas),



vermelho/marrom (ferro), escuro/cinza (carvão ativado) e partículas (sólidos dissolvidos) (MOSSET *et al.*, 2008).

Para a alimentação dos processos de osmose inversa e nanofiltração, geralmente é especificado um SDI < 5. Para efluentes que possuam valores de SDI elevados, é indicado o emprego de processos de pré-tratamento, sendo que, para os sistemas de osmose inversa, os mais indicados são a microfiltração e a ultrafiltração (JUDD e JEFFERSON, 2003). Os valores de SDI<sub>15</sub> e o potencial de incrustação das membranas de osmose inversa estão dispostos na **Tabela 14**.

**Tabela 14** - Valores de SDI<sub>15</sub> e potencial de incrustação para membrana de osmose inversa (OI) e SDI máximo aceitável para o módulo de OI em espiral e fibra oca. Adaptado de BAKER (2004).

Faixa de SDI <sub>15</sub>	Potencial de incrustação ou tipo de módulo
SDI <sub>15</sub> < 1	O sistema de osmose inversa pode operar por anos sem ocorrência de <i>fouling</i>
SDI <sub>15</sub> < 3	Sistema funciona por meses entre limpezas
3 < SDI <sub>15</sub> < 5	Incrustação é um possível problema, necessária limpeza regular e frequente
SDI <sub>15</sub> > 5	Inaceitável, necessário um pré-tratamento
SDI <sub>15máx</sub> < 5	Módulo em espiral
SDI <sub>15máx</sub> < 3	Módulo em fibra oca

### 3.8. Reúso

As mudanças climáticas dos últimos anos têm ocasionado uma discrepância cada vez maior entre a oferta e a demanda de água. Além disso, estima-se um aumento do consumo de água devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento industrial (UNESCO, 2017).

Atualmente as indústrias são responsáveis por 22 % do consumo mundial de água, devido à sua utilização em processos de troca de calor, fins sanitários e geração de energia (MARINHO *et. al.*, 2017). A demanda hídrica na indústria depende dos seus processos, do que é produzido, da tecnologia empregada, de boas práticas e de gestão (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2017).

No Brasil, a demanda hídrica industrial tem acompanhado o crescimento econômico. As vazões retiradas de corpos d'água em 2013 foram 70 % maiores que as de 2012, com valores de 207,1 m<sup>3</sup>/s. A queda da atividade industrial em 2014 e 2015 ocasionou uma queda de 7,1 % em relação a 2013 na demanda hídrica. Em 2015 as regiões Sudeste, Sul e Nordeste juntas foram responsáveis por 85 % dessa demanda (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2017).

A preocupação com o uso consciente da água tem expandido e as indústrias têm adotado medidas para o uso eficiente da água. Nesse contexto, o reúso se encontra cada vez mais empregado no âmbito industrial. Em 1973, a Organização Mundial da Saúde (OMS) divulgou um documento no qual definiu os tipos de reúso de acordo com sua finalidade em (WHO, 1973):

*Águas residuárias municipais:* águas residuárias de uma comunidade que entram no sistema de esgoto.

*Reúso indireto:* a água é utilizada uma ou mais vezes, descartada em águas subterrâneas ou superficiais, diluída e reutilizada novamente.

*Reúso direto:* o tratamento e uso são planejados para fins benéficos como uso industrial, irrigação, água potável e recarga de aquíferos.

*Reciclagem interna de água:* reutilização interna da água nas instalações industriais.

*Água residuária industrial:* trata-se da água residuária de operações industriais que são reutilizadas, despejadas no esgoto municipal quando tratadas e quando parcialmente ou não tratadas são despejadas em rios.

*Tratamento avançado (tratamento terciário):* ocorre quando além do tratamento primário e secundário, utilizam-se produtos químicos, carvão ativado, nitrificação biológica, processos de filtração e separação por membranas.

Sendo assim, a meta 6.3 do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6 citada pela UNESCO (2017) estabelece como meta que, até o ano 2030, deve-se “melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização”. Destaca ainda que, o lançamento dessas águas tratadas ou

não podem ocasionar efeitos nocivos à saúde humana, impactos negativos ao meio ambiente e repercussões adversas para a atividade humana (UNESCO, 2017).

Para se ter uma ideia, nos países de renda elevada, a média de tratamento das águas residuárias é de 70 %, enquanto que nos de renda média-alta é de 38 %, nos de média-baixa de 28 % e nos baixa renda de 8 %, ou seja, mais de 80 % das águas residuárias são despejadas sem tratamento adequado (UNESCO, 2017).

Frente à maior demanda hídrica, as águas residuárias ganham importância como fonte alternativa e confiável. Além disso, devido aos altos custos oriundos do consumo de água pelas indústrias, o reúso e a venda de efluente tratado passam a ser considerados (HESPANHOL, 2002; UNESCO, 2017).

Desta forma, os possíveis usos para a água de reúso são em torres de resfriamento, caldeiras, construção civil, irrigação, lavagem de pisos e peças em processos industriais (HESPANHOL, 2002). A **Tabela 15** resume os valores recomendados para qualidade da água de refrigeração, visto que atualmente estas torres são os locais nos quais a água de reúso é mais aplicada, porque a qualidade exigida não é tão alta.

**Tabela 15** – Valores recomendados para a água de alimentação de torres de resfriamento. Adaptado EPA (1992) e KURITA\* apud DIAS (2011) (continua).

Parâmetro	Limite Recomendado
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )*	12.000
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	500
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	500
Dureza (mg/L)	650
Alcalinidade (mg/L)	350
pH	6,9 – 9,0
DQO (mg/L)	75
Sólidos suspensos totais (mg/L)	100
Turbidez (NTU)	50

As siglas mostradas representam: DQO – Demanda Química de Oxigênio; DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio; UNT – Unidade Nefelométrica de Turbidez. OBS: Todos os padrões são limites máximos exceto o pH.

**Tabela 15** – Valores recomendados para a água a alimentação de torres de resfriamento. Adaptado EPA (1992) e KURITA\* apud DIAS (2011) (conclusão).

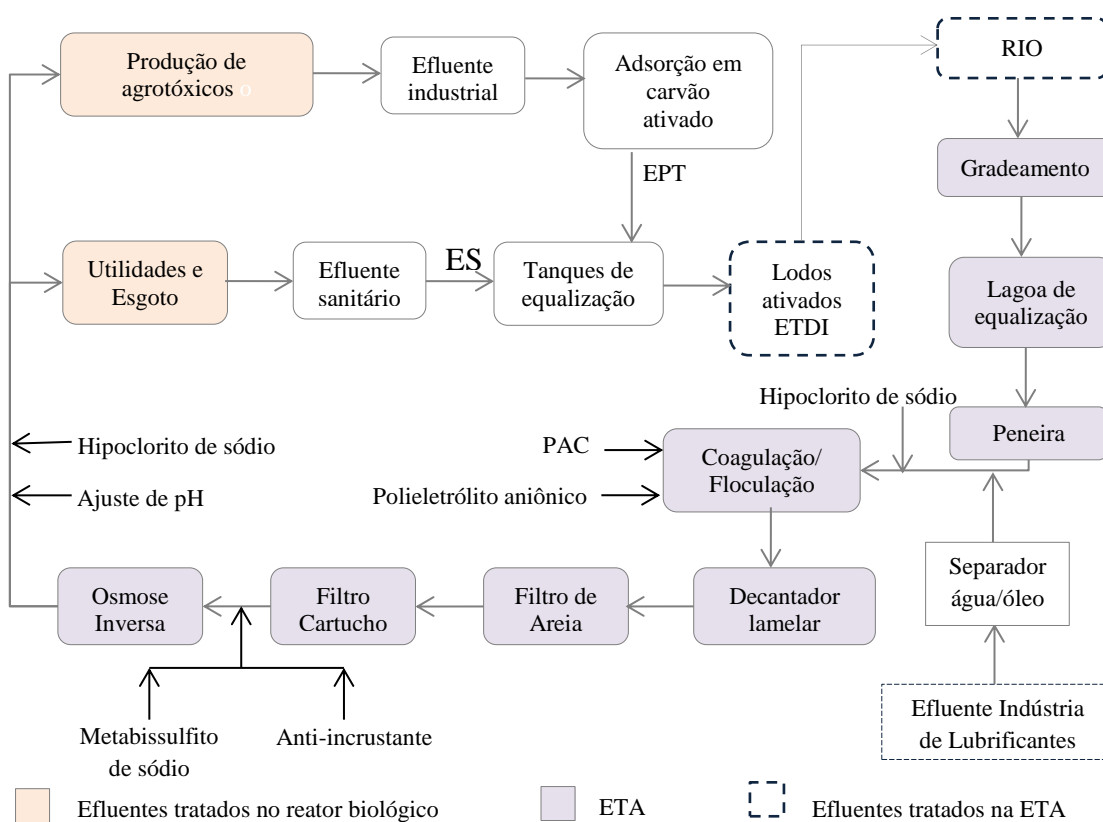
Parâmetro	Limite Recomendado
DBO (mg/L)	25
Amônia (mg/L)*	20
PO <sub>4</sub> (mg/L)	4
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	50
Al (mg/L)	0,1
Fe (mg/L)	0,5
Mn (mg/L)	0,5
Ca (mg/L)	50
Mg (mg/L)	0,5
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	24
SO <sub>4</sub> (mg/L)	200

As siglas mostradas representam: DQO – Demanda Química de Oxigênio; DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio; UNT – Unidade Nefelométrica de Turbidez. OBS: Todos os padrões são limites máximos exceto o pH.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Estudo de caso

O efluente em estudo, gerado em uma unidade industrial de agrotóxicos, possui uma grande variabilidade composicional, uma vez que são fabricados cerca de 150 produtos em batelada, tais como: inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, adjuvantes de eficiência no cultivo, fertilizante foliar organomineral, inoculantes e reguladores de crescimento. A **Figura 14** mostra o fluxograma da atual estação de tratamento de efluentes do complexo industrial.



**Figura 14** – Fluxograma da estação de tratamento de efluentes do complexo industrial antes da modificação do tratamento biológico de lodos ativados para MBBR.

O efluente proveniente da descontaminação de equipamentos e linhas com água desmineralizada e solvente é produzido após cada batelada de produção de agrotóxicos. Esse efluente passa por um pré-tratamento com carvão ativado em pó e segue para um filtro prensa. A torta gerada nesse processo é incinerada e o efluente industrial pré-tratado (EPT) segue para tanques de equalização aerados juntamente com o efluente sanitário e o efluente de utilidades, os quais são posteriormente direcionados ao

tratamento biológico. Após o tratamento, o efluente tratado biologicamente é lançado em um corpo receptor nas proximidades da unidade industrial (PINTO, 2018b).

A água do corpo receptor é captada para o tratamento na ETA à jusante do ponto de lançamento do efluente tratado. Ela passa por gradeamento para retirada de sólidos grosseiros e é bombeada para as lagoas de equalização e, posteriormente, passa por uma peneira de malha fina. Em seguida, realiza-se a adição de hipoclorito de sódio para a desinfecção da água do corpo receptor juntamente com o efluente da indústria de lubrificantes, recém instalada na unidade industrial, pré-tratado em separador água/óleo. Esse efluente tem sido direcionado à ETA por possuir uma concentração de matéria orgânica extremamente baixa.

Essa mistura de matrizes é direcionada para a etapa de coagulação/floculação, seguida de um decantador lamelar, no qual o clarificado segue para um filtro de areia descendente de três camadas (areia grossa, areia fina e antracito). Após o filtro de areia, a água é encaminhada para um filtro cartucho de 1  $\mu\text{m}$ , em seguida é realizada a adição de anti-incrustante e metabisulfito de sódio, a fim de evitar a incrustação da membrana dos módulos de osmose inversa na próxima etapa, que tem como objetivo a remoção de íons. O permeado passa por um processo de desinfecção com hipoclorito de sódio e correção do pH, para então ser utilizado nos processos industriais .

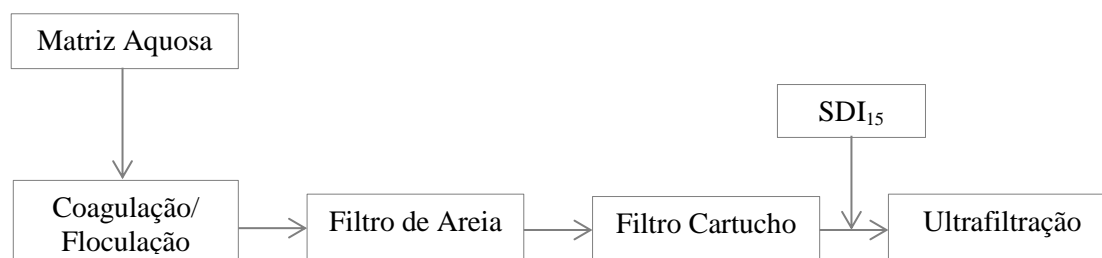
Segundo estudo realizado por PINTO (2018b), o tratamento de uma mistura composta por efluente industrial pré-tratado por carvão ativado, efluente sanitário e lixiviado da mesma unidade fabril com MBBR, mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Em função desses resultados, a empresa está realizando a substituição do sistema de lodos ativados pelo MBBR na sua estação de tratamento de despejos industriais (ETDI), por se tratar de um sistema compacto, que não necessita de reciclo de lodo e possuir maior estabilidade a variações de pH, composição, toxicidade e choque de carga. Adicionalmente, o efluente gerado no MBBR apresentou qualidade superior à da água do corpo receptor, para o tratamento na estação de tratamento de água (ETA) da unidade industrial. Dessa forma, o efluente tratado no MBBR será encaminhado diretamente para ETA ao invés de ser lançado no corpo receptor.

Sendo assim, neste trabalho primeiramente foi realizado o tratamento de uma mistura composta por efluente industrial pré-tratado por carvão ativado (EPT) e efluente

sanitário (ES) em MBBR. Em uma segunda etapa, reproduziu-se o tratamento realizado na estação de tratamento de água (ETA) da unidade industrial, para a água do corpo receptor (RIO), após peneiramento em malha fina, para a mistura da mesma ao efluente tratado no MBBR (RM) e para a mistura desse último com o efluente da indústria de lubrificantes (RML), a fim de avaliar o impacto ocasionado pela adição dessas matrizes aquosas na sequência de tratamentos.

Em uma terceira etapa, avaliou-se a possibilidade de alimentar os módulos de osmose inversa com as matrizes RIO, RM e RML provenientes do filtro cartucho, por meio do teste  $SDI_{15}$ . Em uma quarta etapa, avaliou-se o uso do processo de ultrafiltração como pré-tratamento para a osmose inversa, sendo determinada a membrana mais apropriada e a faixa de pressão a ser aplicada, bem como o impacto ocasionado pela adição dos efluentes do MBBR e da indústria de lubrificantes. Por fim, avaliou-se a possibilidade de reúso dos efluentes tratados no MBBR e o da indústria de lubrificantes.

Para melhor compreensão das etapas realizadas, a **Figura 15** representa um esquema dos processos de pré-tratamento para osmose inversa realizados com as matrizes.



**Figura 15** – Resumo da sequência de pré-tratamentos realizados para a alimentação dos módulos de osmose inversa.

## 4.2. Efluentes

### 4.2.1. Efluente Sintético

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR) foi alimentado inicialmente com um efluente sintético durante o seu período de partida (*start-up*), armazenado a 4°C, preparado com os componentes descritos na **Tabela 16**. Esse período de aclimação teve como objetivo promover a formação, o crescimento e o desenvolvimento da comunidade microbiana nos suportes.

**Tabela 16** – Composição do efluente sintético utilizado no reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

Composto	Concentração	Massa (g/L)
Glicose (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	400 mg/L (em termos de DQO)	0,375
Cloreto de Sódio (NaCl)	-	0,4
Bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	270 mg/L	0,27
Nitrogênio amoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	30 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/L	0,1146
Fosfato de Potássio Monobásico (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	4,55 mgP/L	0,02
Fosfato de Potássio Dibásico (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	4,45 mgP/L	0,025
Solução de Micronutrientes	0,5 mL/L*	-

As concentrações de elementos traços utilizados na preparação da solução de micronutrientes, necessárias para o crescimento e desenvolvimento dos microorganismos, encontram-se na **Tabela 17**.

**Tabela 17** – Concentração de micronutrientes utilizados na preparação do meio sintético. Adaptado de VISHNIAC e SANTER (1957).

Reagentes	Fórmula molecular	Concentração (mg/mL)
Ácido etilenodiaminotetracético	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50,000
Sulfato de zinco	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	12,354
Cloreto de cálcio	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,540
Cloreto de Manganês (II)	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3,220
Sulfato de ferro (II)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,728
Molibdato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1,036
Sulfato de cobre (II)	CuSO <sub>4</sub>	1,004
Cloreto de cobalto (II)	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,880

#### 4.2.2. Efluente do Complexo Industrial

Após o período de aclimação utilizando efluente sintético, realizou-se o período de adaptação, no qual foi acrescentado ao efluente sintético proporções crescentes do efluente proveniente do complexo industrial, oriundo da estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) de uma indústria voltada a produção de agrotóxicos.



O efluente foi armazenado em bombonas de 10 L na indústria, transportado até o laboratório, onde foi caracterizado e armazenado sob refrigeração a 4°C até ser utilizado.

Inicialmente, no período de adaptação do MBBR, utilizou-se o efluente misturado (Emix), composto por efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (EPT) e efluente sanitário (ES), isto é, efluente proveniente do tanque de equalização, situado antes do tratamento biológico, com as características apresentadas na **Tabela 18**. Como o terceiro lote de Emix recebido apresentou DQO total (103 mg/L) e solúvel (38 mg/L) baixas, resolveu-se realizar a preparação do efluente no laboratório na proporção utilizada na indústria, que é de 4 % (v/v) de efluente industrial pré-tratado por carvão ativado e 96 % (v/v) de efluente sanitário.

**Tabela 18** – Características do Efluente Misturado (Emix) proveniente do tanque de equalização da estação de tratamento de efluentes do complexo industrial.

Efluente Emix	DQO total (mg/L)	DQO solúvel (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)
Lote 1	201 ± 12	58 ± 12	6
Lote 2	142 ± 5	58 ± 7	2

Dois lotes de efluente industrial pré-tratado (EPT), ou seja, após o tratamento com carvão ativado, e 6 lotes de efluente sanitário (ES) foram recebidos separadamente e caracterizados conforme mostrado nas **Tabelas 19 a 21**. Como o efluente industrial pré-tratado (EPT) enviado ao Labpol apresentava DQO acima da estabelecida no processo industrial (DQO ≈ 3.500 mg/L), realizou-se sua diluição para seu enquadramento no valor requerido, uma vez que de acordo com a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA (1991), as indústrias químicas, nas quais o efluente é encaminhado ao tratamento biológico, a DQO na saída da unidade ou fábrica deve ser menor ou igual a 4.000 mg/L.

O lote 6 de efluente sanitário, por apresentar concentração de nitrogênio amoniacal maior que os valores frequentes da indústria, foi diluído com água na proporção 2:1. Além disso, foi realizada a correção do pH com 7,07 mg CaCO<sub>3</sub>/mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L a partir do 84º dia de operação do reator MBBR, devido à queda de pH observada no reator em função da ocorrência de nitrificação.

**Tabela 19** – Características do efluente industrial pré-tratado - EPT.

Parâmetro	Lote 1	Lote 2
DQO total (mg/L)	4.383 ± 28	4.778 ± 21
DQO solúvel (mg/L)	3.343 ± 6	4.456 ± 7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	N/D	22
Sólidos suspensos totais - SST (mg/L)	72	47
Sólidos suspensos voláteis - SSV (mg/L)	72	47
pH	7,08	4,56
Condutividade (mS/cm)	7,07	1,89
Turbidez (NTU)	N/D	13,91

N/D – Dado não disponível.

**Tabela 20** – Características do efluente sanitário – ES.

Parâmetro	Lote 1	Lote 2	Lote 3
DQO total (mg/L)	74 ± 5	88 ± 8	48 ± 3
DQO solúvel (mg/L)	38 ± 3	21 ± 7	37 ± 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N(mg/L)	N/D	19	9
SST (mg/L)	N/D	64	32
SSV (mg/L)	N/D	34	17
pH	N/D	7,12	7,38
Condutividade (µS/cm)	N/D	430,5	374,3
Turbidez (NTU)	N/D	19,53	24,58

N/D – Dado não disponível.

**Tabela 21** - Características do efluente sanitário – ES.

Parâmetro	Lote 4	Lote 5	Lote 6
DQO total (mg/L)	260 ± 4	96 ± 7	307 ± 7
DQO solúvel (mg/L)	77 ± 5	57 ± 8	80 ± 1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	46	49	98
SST (mg/L)	418	130	132
SSV (mg/L)	271	75	82
pH	7,56	8,03	7,52
Condutividade (µS/cm)	663,8	751,0	1125,8
Turbidez (NTU)	21,80	27,59	56,88

### 4.2.3. Água do corpo receptor

De acordo com o boletim de qualidade das águas da região hidrográfica V - Baía de Guanabara, nº 2 de abril de 2018, expedido pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA), a água do corpo receptor captada pelo complexo industrial se apresentava imprópria para tratamento convencional visando ao abastecimento público, sendo necessários tratamentos mais avançados. A água era isenta de oxigênio dissolvido, sendo o valor estabelecido pela legislação maior que 5 mg/L. Além disso, os valores para DBO (DBO<sub>5</sub> < 5 mg/L O<sub>2</sub>) e coliformes termotolerantes (limite de 2500 por 100 mL em 80%) estavam acima dos valores estipulados (BRASIL, 2005).

A **Tabela 22** apresenta as características da água do corpo receptor (RIO) utilizada nos ensaios de reúso misturadas com efluente do sistema MBBR (RM) e ainda efluente da indústria de lubrificantes (RML).

**Tabela 22** – Características da água do corpo receptor utilizada nos experimentos visando reúso (RIO, RM e RML).

Parâmetro	RIO (Lote 1)	RM (Lote 2)	RML (Lote3)
DQO total	74 ± 1	47 ± 1	53 ± 8
DQO solúvel	72 ± 2	32 ± 2	28 ± 2
COT (mg/L)	15,1	7,6	7,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	31	26	24
SST (mg/L)	35	60	21
SSV (mg/L)	27	37	4
Cor (uH)	158	87	69
pH	7,57	7,51	7,37
Condutividade (µS/cm)	622,3	653,3	616,5
Turbidez (NTU)	15,47	10,82	11,75

### 4.2.4. Efluente da Indústria de Lubrificantes

A indústria de lubrificantes é voltada para a produção de aditivos. O efluente proveniente do processo de produção do lubrificante e da água de chuva coletada nos pátios da indústria é pré-tratado em separador água/óleo e encaminhado à ETA do complexo industrial devido à sua baixa concentração de matéria orgânica. Como

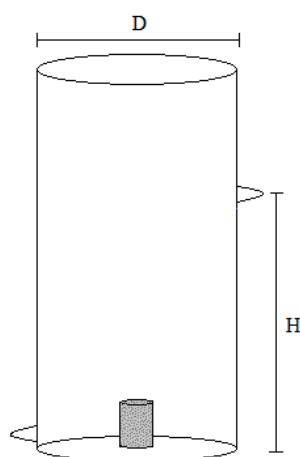
mostrado na **Tabela 23**, o efluente possui baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, turbidez e COT.

**Tabela 23** - Características do efluente da indústria de lubrificantes encaminhado à ETA do complexo industrial.

Parâmetro	Valor
DQO total (mg/L)	$6 \pm 1$
DQO solúvel (mg/L)	$7 \pm 2$
COT (mg/L)	3,2
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	2
SST (mg/L)	10
SSV (mg/L)	0
Cor (uH)	7
pH	7,63
Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	143,31
Turbidez (NTU)	0,83

### 4.3. MBBR

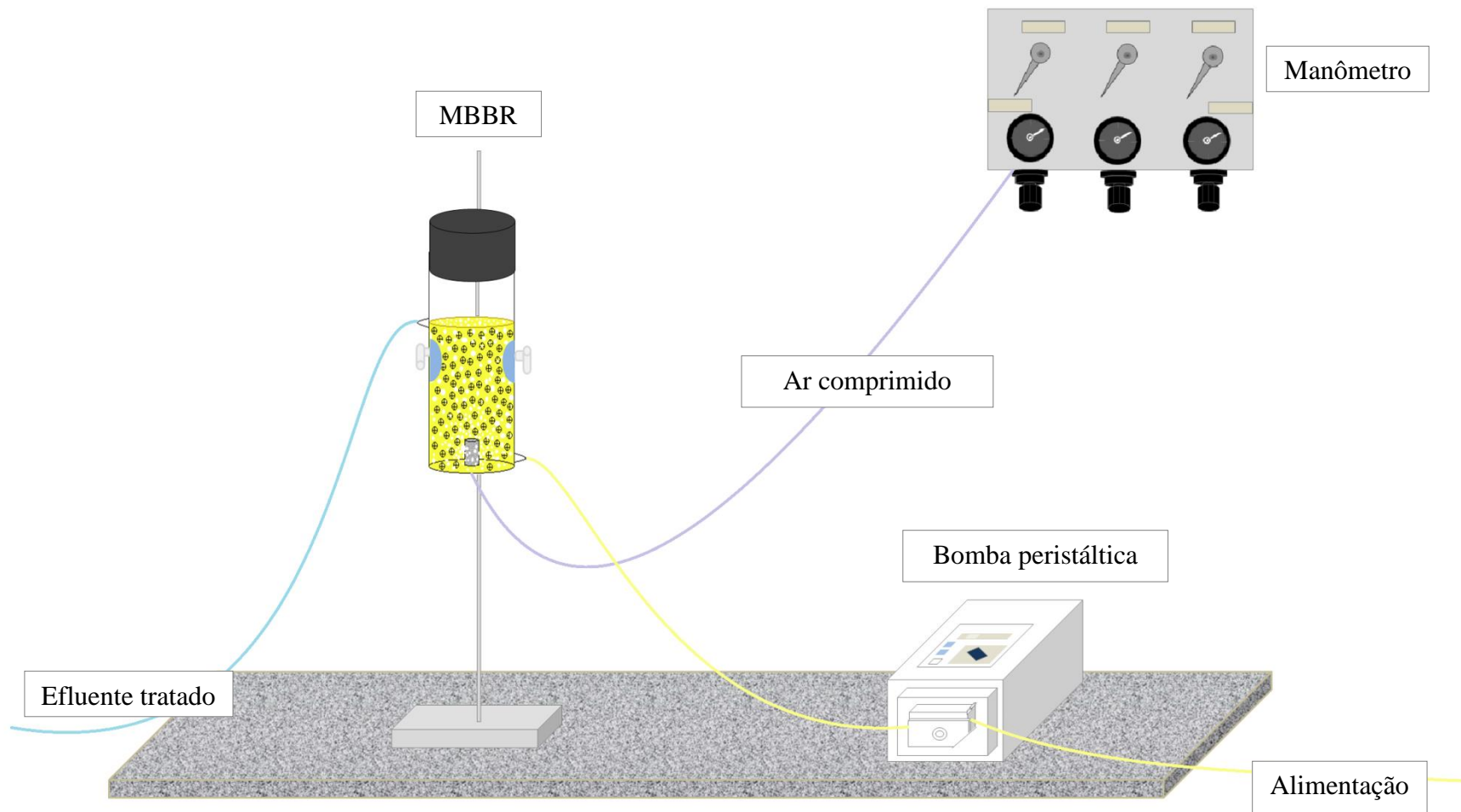
A unidade experimental utilizada no estudo é composta por um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) cilíndrico, confeccionado em vidro, de escala laboratorial, com volume efetivo de 500 mL, 14,7 cm de altura (H) útil e 6,6 cm de diâmetro (D). O esquema do reator pode ser observado na **Figura 16**.



**Figura 16** - Esquema do reator de leito móvel com biofilme utilizado nesse trabalho.

A alimentação do reator foi realizada de forma contínua em modo ascendente por meio de um orifício lateral inferior, mediante uma bomba peristáltica de baixa vazão da marca LongerPump® modelo BT100-2J. A vazão do sistema MBBR foi mantida em 2 L/dia de modo a propiciar um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 h, uma vez que estudos anteriores realizados no laboratório verificaram bom desempenho em relação à remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal nessas condições.


A oxigenação necessária para o tratamento biológico e manutenção de boas condições hidrodinâmicas do sistema foram obtidas por meio de um difusor de ar, inserido no fundo do reator, ao centro. O diagrama esquemático do MBBR utilizado no estudo se encontra na **Figura 17**.



**Figura 17** - Diagrama esquemático do reator de leito móvel com biofilme (MBBR) utilizado no tratamento biológico.

O suporte móvel (*biomedias*) utilizado no sistema MBBR foi o tipo K1, fabricado em polietileno de alta densidade (PEAD) pela AnoxKaldnes®, que apresenta uma cruz em seu interior, aletas na superfície externa e as características listadas na **Tabela 24**.

**Tabela 24** - Tipo e características do suporte K1 empregado no MBBR para adesão do biofilme. Adaptado de RUSTEN *et al.* (2006).

Suporte K1 (Ilustração)	Características
	<p>Diâmetro nominal = 9,1 mm</p> <p>Comprimento nominal = 7,2 mm</p> <p>Densidade aparente = 150 kg/m<sup>3</sup></p> <p>Área específica superficial* = 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup></p>

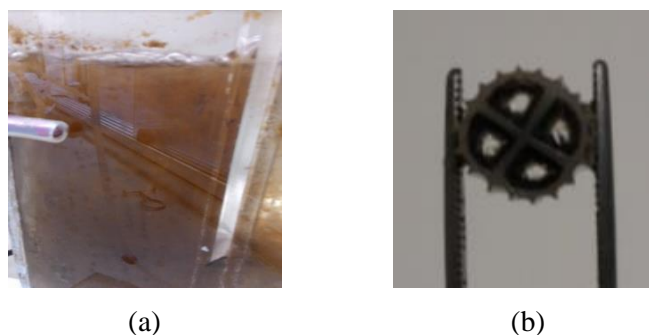
\* Valor referente a área superficial protegida.

Nesse estudo, a razão de recheio ( $V_S/V_R$ ) adotada, isto é, a relação entre o volume ocupado pelas *biomedias* e o volume total do reator, foi de 50%. Assim, foram utilizados 232 suportes de modo a fornecer uma área superficial disponível para adesão e crescimento do biofilme de 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. A **Tabela 25** resume os parâmetros operacionais do MBBR nesse estudo.

**Tabela 25** - Resumo dos parâmetros operacionais do MBBR.

Suporte	Razão de Recheio	Número de <i>biomedias</i>	TRH (h)	Vazão (L/d)
Kaldnes® K1	50%	232	6	2,0

Para promover o desenvolvimento do biofilme, inicialmente foi realizada a partida do reator (*start-up*) por meio da inoculação, em 18 de Outubro de 2017, de 25 mL de lodo biológico em suspensão, proveniente de um sistema de lodo ativado de bancada, alimentado com 95 % de efluente sintético (**Tabela 16**) e 5 % lixiviado (DQO  $\approx$  2400 mg/L) proveniente de Volta Redonda, e 8 *biomedias* K1 da AnoxKaldnes® com biofilme aderido de um MBBR alimentado com efluente industrial similar ao utilizado nesse estudo. A **Figura 18** mostra o lodo em suspensão e *biomedias* utilizadas na inoculação.



**Figura 18** – (a) Lodo em suspensão e (b) *Biomedia* K1 utilizada na inoculação do MBBR.

A partir do *start-up* do MBBR alimentado com efluente sintético iniciou-se o período de crescimento e desenvolvimento do consórcio microbiano nas *biomedias*. Após esse período, foi adicionado de forma gradual e lenta o efluente industrial (Emix), a fim de proporcionar adaptação dos micro-organismos no MBBR.

Como mostrado na **Tabela 26**, o período de aclimação e adaptação ao efluente industrial durou aproximadamente 4 meses e meio (130 dias). Após esse período, a alimentação do MBBR se deu pela mistura de efluente sanitário (ES) (96 % v/v) e efluente industrial pré-tratado (EPT) (4 % v/v) por 153 dias. Por fim, o reator foi alimentado somente com ES durante 20 dias para comparação da atividade biológica do biofilme em diferentes condições, isto é, na presença e ausência de EPT. No total, o MBBR foi operado por 303 dias.

**Tabela 26** - Proporções de efluente sintético e do complexo industrial (EPT + ES) utilizados no período de aclimação e adaptação do MBBR.

Efluente do Complexo Industrial (EPT + ES) (%)	Efluente sintético (%)	Duração (dias)
0	100	36
10	90	5
20	80	13
35	65	15
45	55	15
60	40	19
80	20	20
90	10	7



#### 4.4. Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado com o objetivo de obter a máxima taxa específica de nitrificação, ou seja, a máxima capacidade nitrificante da microbiota, nas condições de operação do reator. Esse experimento foi realizado em batelada, visto que no reator as concentrações de nitrogênio amoniacal são baixas em função de sua operação em modo contínuo. O teste de nitrificação foi realizado durante a operação do MBBR com os efluentes EPT + ES e ES, após ambos atingirem concentração de amônio na saída do reator menor que 5 mg/L.

Primeiramente o reator foi esvaziado e então o mesmo volume de efluente com concentração de nitrogênio amoniacal de 67 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L e 47 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L para ES e EPT + ES, respectivamente, foi inserido no interior do reator. As amostras foram coletadas e filtradas em membrana de 0,45 µm no instante zero e depois em intervalos de 15 min na primeira hora, de 30 min na segunda hora e então a cada 1 h até totalizar 5 h. A concentração de amônio foi determinada ao longo do tempo.

Para a determinação da capacidade nitrificante específica, procedeu-se a regressão linear da concentração de amônio ao longo do tempo, levando em conta a concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV), realizada na semana, uma vez que a quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV) é praticamente desprezível no reator.

#### 4.5. Parâmetros Monitorados e Frequência

No decorrer da operação do MBBR, foram monitorados alguns parâmetros a fim de determinar a eficiência do tratamento biológico. A **Tabela 27** resume os parâmetros analisados, a frequência de análise e amostragem.

**Tabela 27** – Parâmetros analisados, frequência de análise e amostragem durante a operação do MBBR.

Parâmetro	Frequência	Amostragem
DQO	2 vezes por semana	Triplicata
Amônia	2 vezes por semana	Triplicata
Nitrato	Eventualmente	Duplicata
Nítrito	Eventualmente	Duplicata
Fósforo	Eventualmente	Triplicata
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	2 vezes por semana	Única
Sólidos suspensos totais (SST)	Quinzenalmente	Única
Sólidos voláteis totais (SVT)	Quinzenalmente	Única
Sólidos aderidos totais (SAT)	Mensalmente	Única
pH	Diariamente	Medida instantânea
Condutividade	Diariamente	Medida instantânea
Temperatura	Diariamente	Medida instantânea
Microscopia	Eventualmente	-

## 4.6. Processos Físico-químicos

### 4.6.1. Coagulação/Floculação

A coagulação/floculação foi a primeira etapa usada como pré-tratamento das matrizes aquosas, isto é, água de rio (RIO), água de rio misturado com efluente do MBBR (RM) e a mistura dos anteriores com efluente da indústria de lubrificantes (RML). A dosagem ótima do agente de coagulação e floculação para os três efluentes (RIO, RM e RML) foi determinada por meio do ensaio de *jar test* no módulo Floculador MF-01 da Digimed. Nesse processo, os agentes de coagulação/floculação utilizados foram os mesmos empregados no complexo industrial, isto é, como coagulante empregou-se policloreto de alumínio (PAC) da Panfloc AP<sup>®</sup> com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16,0 – 18,5 % m/m), dissolvido a 10 g/L, e como floculante o Flonex<sup>®</sup> 905 SH, da SNF Floerger de caráter aniônico, dissolvido a 0,25 g/L.

Foram adicionados em 6 béqueres (1 L) 500 mL de água bruta, e então foi adicionado sob mistura rápida a 150 rpm por 5 min o agente coagulante. Após esse tempo, o floculante foi adicionado sob agitação lenta (15 rpm) por 15 min. No final, aguardaram-se 30 min de decantação e, então, o clarificado foi coletado para as análises posteriores de DQO, cor, turbidez, pH e condutividade.

Para a determinação da dosagem ótima desses agentes, foram utilizadas as condições descritas nas **Tabelas 28 e 29**, sendo primeiramente determinada a dosagem ótima de coagulante na faixa de concentração de 0 a 50 mg/L e em seguida determinou-se a concentração ótima do polieletrólito aniônico variando sua concentração de 0 a 0,5 mg/L.

**Tabela 28** – Concentrações de PAC utilizadas nos ensaios de *jar-test* para as misturas RM e RML. Adaptado de PINTO (2018b).

Dosagem ótima de PAC (coagulante)	
PAC (coagulante) (mg/L)	Polieletrólito aniônico (floculante) (mg/L)
0	0,5
10	0,5
20	0,5
30	0,5
40	0,5
50	0,5

**Tabela 29** – Concentrações de floculante utilizadas nos ensaios de *jar-test* para as misturas RM e RML. Adaptado de PINTO (2018b).

Dosagem ótima de polieletrólito aniônico (floculante)	
PAC (coagulante) (mg/L)	Polieletrólito aniônico (floculante) (mg/L)
20	0,0
20	0,1
20	0,2
20	0,3
20	0,4
20	0,5

Após a determinação das dosagens ótimas dos agentes coagulante e floculante, foi realizada a coagulação/floculação de 50 L de água do Corpo receptor, 55 L das misturas RM e RML, para serem utilizadas no filtro de areia, que é o tratamento posterior à coagulação/floculação na ETA do complexo industrial.

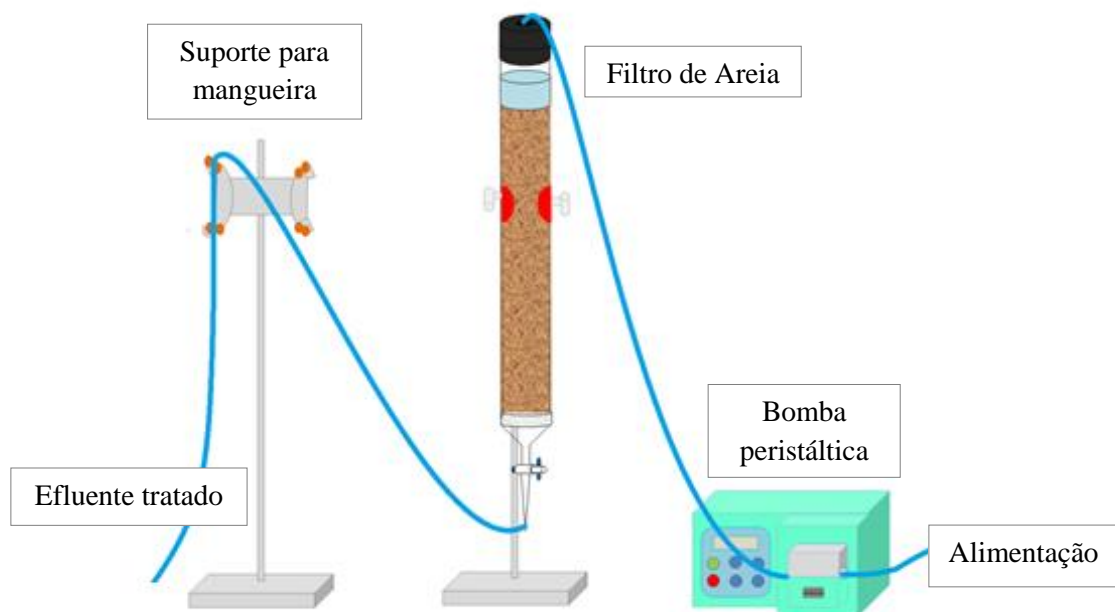
#### 4.6.2. Filtro de Areia

O processo de filtração rápida descendente foi efetuado com a matriz efluente clarificada gerada no processo de coagulação/floculação, com objetivo de remover sólidos suspensos e micro-organismos. Essa etapa foi realizada em uma coluna de vidro cilíndrica de 3,7 cm de diâmetro e 45 cm de altura, possuindo no fundo um suporte poroso para a areia e uma válvula reguladora de vazão. A coluna de vidro foi preenchida com 40 cm de altura de areia de quartzo própria para filtração com granulometria 12/20 e porosidade aproximada de 0,48  $\mu\text{m}$ , como definido no trabalho de PINTO (2018b).

A alimentação do filtro foi efetuada por meio da bomba peristáltica Watson Marlow 323, de modo a manter ao longo da carreira de filtração a carga hidráulica constante e um filme de água sobre o leito de areia. Os principais parâmetros do sistema estão listados na **Tabela 30**. A **Figura 19** ilustra uma representação esquemática do sistema de filtração rápida descendente utilizado no estudo.

**Tabela 30** – Principais parâmetros do filtro de areia descendente. Adaptado de PINTO (2018b).

Parâmetro	Valor
Tamanho dos grãos (mm)	0,84 – 1,68
Tamanho efetivo dos grãos – $d_{10}$ (mm)	1,0
Coefficiente de uniformidade (CD)	1,42
Vazão de alimentação (L/h)	5,40
Taxa de filtração ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	120



**Figura 19** – Diagrama esquemático do sistema de filtro de areia.

Para o preenchimento do filtro, a areia com as características acima foi lavada com água destilada e colocada na estufa para secar a 105 °C por 24 h, a fim de auxiliar a remoção de matéria orgânica possivelmente aderida. Após a secagem, a areia foi colocada na coluna de vidro com água destilada em seu interior mantendo a válvula reguladora de vazão fechada com o propósito de minimizar o aparecimento de bolhas de ar e evitar a formação de caminhos preferenciais no leito. Em seguida, iniciou-se a compactação do meio, na qual por 1 h com a válvula reguladora aberta, água destilada com vazão de 5,4 L/h circulou pelo leito (DIAS, 2011; DI BERNARDO, 2003).

A massa de areia necessária para preencher a coluna foi determinada a partir da altura do leito ( $L$ ), a área interna do filtro ( $A$ ), a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ) e a densidade da areia ( $\rho$ ) por meio da **Equação (6)** (MASSARANI, 2002).

$$m = (1 - \varepsilon).A.L.\rho \quad (6)$$

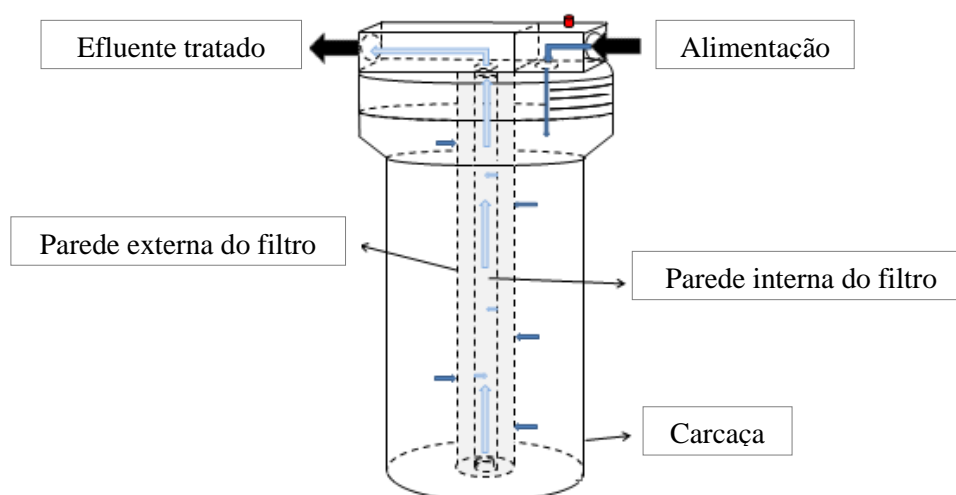
Baseado na metodologia proposta por PINTO (2018b), após o tempo de circulação da água destilada, iniciou-se a alimentação do filtro de areia com as matrizes aquosas de estudo (RIO, RM e RML) e a análise da turbidez, cor, pH e condutividade na saída foi realizada a cada 10 min na primeira hora (Fase I) e posteriormente a cada 1 h (Fase II), sendo igualmente monitorados os seguintes parâmetros: DQO, COT, pH,

condutividade, cor e turbidez. Para a matriz aquosa RIO a carreira de filtração totalizou 8 h e para as misturas RM e RML a mesma totalizou 9 h.

As matrizes aquosas, após passarem pelo filtro de areia, eram armazenados a 4 °C para a próxima etapa de tratamento, o filtro cartucho.

#### 4.6.3. Filtro Cartucho

Após o filtro de areia, as matrizes aquosas seguiram para o tratamento em filtro cartucho. Nesse, as matrizes foram alimentadas na carcaça e seguiram em direção à região central do filtro, na qual foi coletado o filtrado. O filtro cartucho utilizado nesta etapa é o mesmo utilizado no complexo industrial, da marca EATON Powering Business Worldwide, grupo LOFTREX, de microfibras de polipropileno, retenção nominal 1 µm e eficiência de retenção de 80%, destinado a separar sólidos do líquido. O princípio de funcionamento do filtro cartucho está exemplificado na **Figura 20**.



**Figura 20** – Esquema de funcionamento do Filtro Cartucho.

#### 4.6.4. Ultrafiltração

Após o filtro cartucho, as matrizes aquosas seguiram para o processo de separação por membranas, em um módulo de bancada de ultrafiltração, operado em fluxo tangencial (*Cross-flow*).

O fluxo de permeado foi determinado a partir do volume de permeado obtido **Equação (7)** (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (7)$$

em que,  $J_w$  é o fluxo de permeado ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),  $V$  o volume de permeado (L),  $A$  área efetiva da membrana ( $m^2$ ) e  $\Delta t$  o intervalo de tempo de permeação (h).

Inicialmente, as membranas (UP010 P e UH050 P) foram compactadas com água destilada microfiltrada à pressão constante de 2 bar por 2 h e vazão de 0,5 mL/min. Antes de iniciar as permeações com os efluentes de estudo (RIO, RM e RML) determinou-se a permeabilidade hidráulica das membranas a partir do fluxo de permeação com água destilada microfiltrada em diferentes pressões. A faixa de pressão utilizada variou de 0 a 3,0 bar com vazão de 0,5 mL/min. O fluxo de permeado foi medido a cada 10 min até se tornar constante.

Em seguida, avaliou-se a permeação dos efluentes a  $22 \pm 2$  °C, nas pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar para a membrana de UH050 P e de 2,0 e 3,0 bar para a membrana UP010 P, sendo os fluxos de permeado medidos a cada 5 min durante 2 h ou 2 h 15 min.

As características das membranas de ultrafiltração utilizadas nesta etapa do processo estão descritas na **Tabela 31**.

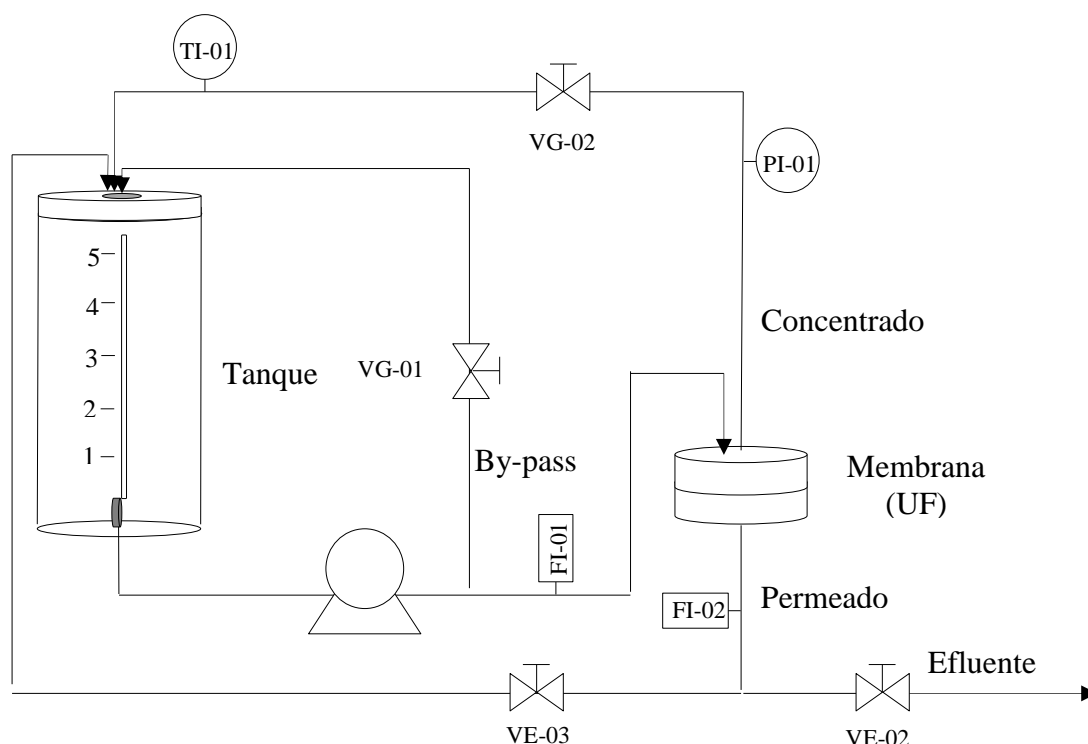
**Tabela 31** – Características das membranas utilizadas na etapa de ultrafiltração e as respectivas pressões aplicadas.

Membrana	UP010 P	UH050 P
Material	PES <sup>a</sup>	PESH <sup>b</sup>
Material de apoio	Polipropileno	Polipropileno
M.W.C.O. nominal (kDa)	10	50
Espessura ( $\mu m$ )	210 - 250	210 – 250
Permeabilidade (LMH/bar)	$\geq 50,0^c$	$\geq 85,0^d$
Faixa de pH	0.0 – 14.0	0,0 -14,0
Temperatura máxima <i>Clean in place</i> (°C)	50	50

<sup>a</sup>PES – poliétersulfona; <sup>b</sup>PESH – poliétersulfona hidrofílica; <sup>c,d</sup> Condições de operação: água limpa, 20°C, 4 bar e operação *crossflow*; Fonte: MICRODYN NADIR®.

O módulo de filtração utilizado é constituído por um tanque de capacidade de 5 L, quadro elétrico de regulação de vazão da bomba de alimentação (B-01), medidor de vazão na alimentação (FI-01) e no permeado (FI-02), termômetro (TI-01), medidor de pressão no concentrado (PI-01), válvula de controle de vazão da alimentação (by-pass – VG-01), válvula de ajuste de pressão (concentrado – VG-02), válvula de controle da vazão de permeado (VE-02 e VE-03). A membrana circular plana se encontrava dentro da célula de filtração, a qual possui uma área efetiva  $77,7 \text{ cm}^2$ , conforme mostrado na **Figura 21**.

Durante a permeação, as válvulas VG-01, VG-02 e VE-03 eram mantidas abertas e a válvula VE-02 era mantida fechada. Quando era realizada a leitura da vazão, a válvula VE-03 era então fechada e com auxílio de um cronômetro o tempo de permeação de um determinado volume era determinado, a fim de obter o fluxo do permeado. O ajuste da pressão do sistema foi realizado por meio da válvula VG-02 e da vazão de alimentação pela válvula VG-01. Após a estabilização do fluxo, a válvula VE-03 era mantida fechada e a VE-02 aberta para a realização da coleta do permeado.



**Figura 21** - Módulo de ultrafiltração utilizado. TI-01- termômetro, B-01 – bomba, PI-01- Medidor de pressão (concentrado), FI-01- medidor de vazão (alimentação), FI-02- medidor de vazão (permeado), VG-01- válvula de controle (by-pass), VG-02- válvula de ajuste de pressão (concentrado), VE-03 e VE-02- válvula de controle (permeado). Adaptado de ALMEIDA (2018).



#### 4.6.5. Índice de Densidade de Sedimentação (SDI)

O índice de densidade de sedimentação (SDI) foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4189-07, indicada para águas com turbidez menor que 1 UNT. Assim, o teste foi realizado somente para as misturas RM e RML, uma vez que a matriz RIO apresentou turbidez maior que 1 após o filtro cartucho.

O método consistiu na permeação transversal (*dead-end*) dos efluentes a uma pressão constante de 30 psi através de uma membrana de microfiltração de 0,45 µm (Milipore) com 47 mm de diâmetro, branca, composta por estéres de celulose e hidrofílica, quantificando a queda do fluxo. Os efluentes em estudo foram adicionados em um tanque que alimenta a célula de permeação por meio de uma bomba de diafragma. O controle de pressão do sistema é realizado por uma linha de recirculação, como mostrado na **Figura 13**.

Antes de iniciar os testes de SDI, o módulo era limpo duas vezes com água destilada, uma vez com água ultrapura e uma vez com o efluente de estudo. Em seguida, aproximadamente 750 mL do efluente de estudo eram colocados no tanque, e então a bomba era ligada e ajustava-se a pressão para 30 psi. Depois de estabilizada a pressão, anotava-se o tempo para a coleta de 100 mL de permeado ( $t_i$ ), em seguida, passados 15 min ( $T = 15$  min), anotava-se o tempo necessário para coletar mais 100 mL de permeado ( $t_f$ ). Finalizado o teste no módulo, o valor do  $SDI_{15}$  era calculado a partir da **Equação (5)**.

### 4.7. Métodos Analíticos

#### 4.7.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada segundo o método colorimétrico 5220 D do *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 2005). De acordo com a metodologia, adicionaram-se, em tubos DQO-Hach, 2 mL da amostra de efluente sem filtrar (DQO total) e filtrada (DQO solúvel) em membrana de nitrato de celulose de diâmetro 0,45 µm. Em seguida, adicionaram-se 1,2 mL de solução digestora, composta por sulfato de mercúrio, ácido sulfúrico e dicromato de potássio, e 2,8 mL de solução catalítica, composta por ácido sulfúrico e sulfato de prata. Em seguida, os tubos foram tampados, agitados e colocados nos blocos digestores Cienlab, modelo CE-350, onde permaneceram a 150°C por um

período de 2 h. Em seguida, os tubos foram retirados das digestoras e resfriados naturalmente, realizando-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. Esses valores foram convertidos em DQO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) por intermédio de curvas de calibração, feita com padrão biftalato de potássio. Na determinação da DQO na faixa de 100 a 900  $\text{mg/L}$ , é analisado o aumento de  $\text{Cr}^{3+}$  por meio da leitura a 600 nm. Já para a faixa de DQO igual ou menor a 100  $\text{mg/L}$ , é realizada a medida do decréscimo de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a 420 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### **4.7.2. Nitrogênio Amoniacal**

A concentração de nitrogênio amoniacal foi quantificada a partir do método colorimétrico de Nessler, de acordo com o procedimento 4500-NH<sub>3</sub> (APHA, 1992). Nesse procedimento, 5 mL de amostra são filtrados em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e colocados em tubos Hach, em seguida foi adicionado 0,1 mL do reagente Nessler, composto por iodeto de mercúrio e potássio em meio alcalino, que ao reagir com o nitrogênio amoniacal forma uma dispersão coloidal castanho-amarelada. A leitura da absorbância é realizada a 425 nm em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. Esses valores foram convertidos em concentração por meio de uma curva padrão, obtida com soluções de cloreto de amônio com 1 a 5  $\text{mg/L}$  de amônio. As análises foram realizadas em triplicata.

#### **4.7.3. Carbono Orgânico Total (COT)**

A quantificação das concentrações de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada por meio do analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-L CSH. As amostras utilizadas na determinação do COT foram previamente filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

A determinação do COT é uma maneira de mensurar a quantidade de carbono orgânico presente na amostra. Sua concentração é obtida pela diferença da concentração de carbono total (CT) e a concentração de carbono inorgânico (CI). A concentração de CT é determinada após a oxidação catalítica a 680°C, em que os componentes da amostra são convertidos em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que são quantificados num detector de infravermelho. Já a concentração de CI é determinada após a acidificação com ácido clorídrico 2 mol/L, em que os carbonatos são convertidos a  $\text{CO}_2$ ,

volatilizados e detectados. A curva de calibração do CT foi determinada a partir de soluções padrões de biftalato de potássio e a do CI com as soluções padrões de bicarbonato de potássio, na faixa de 0-100 mgC/L.

#### **4.7.4. Nitrato e Nitrito**

A quantificação do nitrato e do nitrito presentes nas amostras da saída do reator foram determinadas utilizando o reagente NitraVer 5, para nitrato, e NitriVer 2, para nitrito, da Hach Company. A curva de calibração do nitrato foi obtida com padrões de  $\text{KNO}_3$  de 0 – 50  $\text{mgNO}_3^-$ -N/L. Os tubos com os padrões e os kits NitraVer 5 foram agitados em vórtex por 1 min e após 5 min realizou-se a leitura de absorbância a 500 nm em espectrofotômetro Hach 2800. A curva de nitrito foi obtida a partir de padrões  $\text{NaNO}_2$  de 0 – 100  $\text{mgNO}_2^-$ /L, os tubos com os padrões e os kits NitriVer 2 foram agitados em vórtex e, após 10 min, realizou-se a leitura de absorbância a 585 nm no mesmo espectrofotômetro. As amostras da saída do MBBR foram previamente filtradas em membrana de microfiltração de nitrato de celulose com diâmetro médio de poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, 5 mL de amostra foram introduzidos em tubos Hach e adicionou-se o kit de nitrato/nitrito, e seguiu-se o mesmo procedimento realizado no preparo das curvas de calibração.

#### **4.7.5. Fósforo**

Primeiramente, foi realizada a filtração das amostras em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, 1 mL das amostras filtradas foi adicionado a tubos de ensaio sendo misturado com 4 mL de água deionizada e 1 mL do reagente Metavanadato-Molibdato. Em seguida, a solução foi tampada e agitada, a leitura da absorbância foi realizada a 420 nm em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. A absorbância foi convertida em concentração por meio de curvas de calibração preparadas com solução padrão de fosfato de potássio. As análises foram realizadas em triplicata.

#### **4.7.6. Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF)**

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) foi quantificada segundo o método padronizado 2540 D e as concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) e

sólidos suspensos fixos (SSF) pelo método 2540 E (APHA, 2005). Inicialmente, uma membrana de fibra de vidro, com diâmetro de 47 nm da Sartorius, modelo 13400-47-Q, foi lavada em sistema de microfiltração à vácuo com água destilada, colocada em um cadinho e levada à mufla previamente aquecida a 550°C por 1 h. Em seguida, o cadinho e a membrana foram dispostos no dessecador até esfriar e, então pesados (P1). Um volume determinado de amostra do efluente (20 - 60 mL) foi filtrado a vácuo pela membrana, que foi disposta novamente no cadinho e levada à estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, o conjunto (cadinho, membrana e retido) foi colocado no dessecador até esfriar e pesado (P2). Por fim, o conjunto foi levado à mufla a 550 °C por 1 h, disposto no dessecador até seu resfriamento e, então a massa (P3) foi determinada.

A diferença entre as massas P1 e P2 permite determinar a concentração de sólidos suspensos totais (SST), a diferença entre P2 e P3 fornece a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) e a diferença entre P3 e P1 representa a concentração de sólidos suspensos fixos (SSF). As **Equações (8)** a **(10)**, permitem o cálculo das concentrações das diversas frações de sólidos suspensos.

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{(P2 - P1) \cdot 10^6}{V} \quad (8)$$

$$SSV \text{ (mg/L)} = \frac{(P2 - P3) \cdot 10^6}{V} \quad (9)$$

$$SSF \text{ (mg/L)} = \frac{(P3 - P1) \cdot 10^6}{V} \quad (10)$$

Em que P1 (g) representa a massa inicial do conjunto membrana com cadinho, P2 (g) a massa do conjunto membrana, cadinho e sólidos retidos após a secagem a 105 °C, P3 (g) a massa do conjunto anterior após a calcinação a 550°C; e V (mL) volume de amostra filtrado.

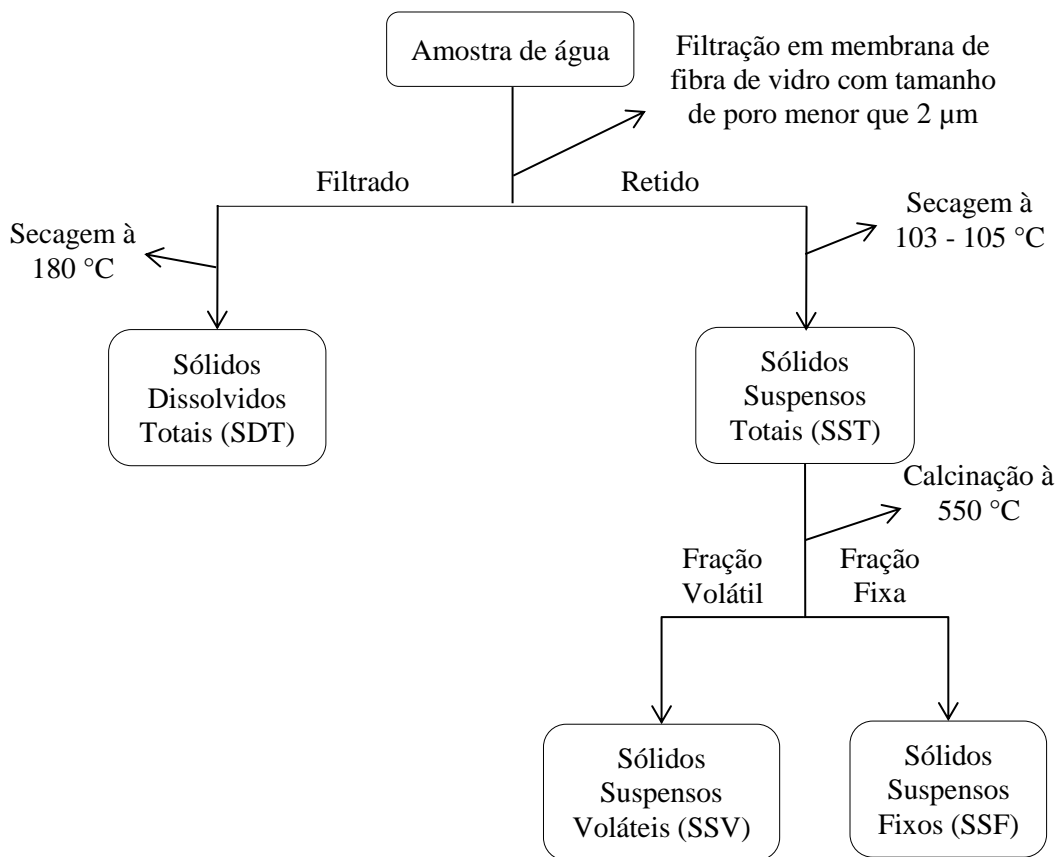
#### **4.7.7. Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)**

A concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) foi quantificada segundo o método padronizado 2540 C (APHA, 2005). Inicialmente, o cadinho e a membrana de fibra de vidro 0,45 µm foram lavados com água Milli-Q e dispostos na mufla a 560 °C por 1 h, após o conjunto foi colocado para resfriar no dessecador e pesado (P1). Então, um determinado volume de amostra (30 – 80 mL) foi microfiltrada a vácuo com a

membrana lavada anteriormente e o filtrado foi transferido para o cadinho e levado a estufa a 180 °C por 24 h, disposto no dessecador até esfriar e pesado (P2). Assim, a concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) foi determinada pela diferença entre P2 e P1, conforme a **Equação (11)**.

$$SDT \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 10^6}{V} \quad (11)$$

O diagrama representativo da **Figura 22** mostra de forma exemplificada como são realizadas as análises de frações de sólidos suspensos e dissolvidos.



**Figura 22** - Diagrama das análises de frações de sólidos suspensos e dissolvidos.

#### 4.7.8. Sólidos Aderidos Totais (SAT)

Para a quantificação de sólidos aderidos totais (SAT) nas *biomedias* do MBBR, o cadinho de porcelana foi inicialmente colocado na mufla a 550°C por 1 h e então

pesado (P1). Em seguida, foram coletadas 3 *biomedias* do reator, utilizando-se uma pinça. O conteúdo foi transferido para um cadinho de porcelana e cada suporte teve sua superfície interna e externa raspada com escova de uso odontológico. Enquanto esse processo era realizado, os suportes eram lavados com água destilada, a fim de maximizar a retirada dos sólidos das superfícies.

Em seguida, o cadinho foi levado para secar na estufa a 105 °C por um período de 24 h. Depois o cadinho foi colocado em um dessecador até esfriar e, então foi novamente pesado (P2). Por fim, o cadinho foi levado a mufla a 550 °C por 1 h e, depois de esfriar foi pesada (P3).

A diferença entre as massas P1 e P2 permite determinar a concentração de sólidos aderidos totais (SAT), a diferença entre P2 e P3 fornece a concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV) e a diferença entre P3 e P1 representa a concentração de sólidos aderidos fixos (SAF).

#### **4.7.9. Turbidez**

A determinação da turbidez foi realizada segundo o método nefelométrico padronizado 2130 B (APHA, 2005), por intermédio do turbidímetro AP-2000 da PoliControl. A turbidez é obtida na unidade nefelométrica de turbidez (UNT).

#### **4.7.10. Cor**

A cor das amostras foi determinada segundo o método Hach 88025 (HACH COMPANY, 2014), disponível no espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. A leitura da cor foi realizada por meio da leitura de absorvância a 455 nm. A unidade da leitura é fornecida na escala Pt-Co (0-500) equivalente a Hazen (uH).

#### **4.7.11. Temperatura e pH**

As determinações de temperatura e pH foram feitas de acordo com o método eletrométrico 4500-H<sup>+</sup> B (APHA, 2005), utilizando o medidor de pH da Hanna Instruments, modelo HI2221, calibrado com os padrões de pH 4,01, 6,86 e 9,18. A temperatura da amostra foi medida no mesmo equipamento em graus Celsius (°C).

#### **4.7.12. Condutividade Elétrica**

A condutividade do efluente na entrada e saída do MBBR foi determinada segundo o método padronizado 2510 B (APHA, 2005), por meio do condutivímetro da marca Digimed, modelo DM-32, calibrado com solução padrão de 1412  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . O equipamento fornece valores a 25°C na faixa de 0,01  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 2 S/cm.

#### **4.7.13. Microscopia do Biofilme**

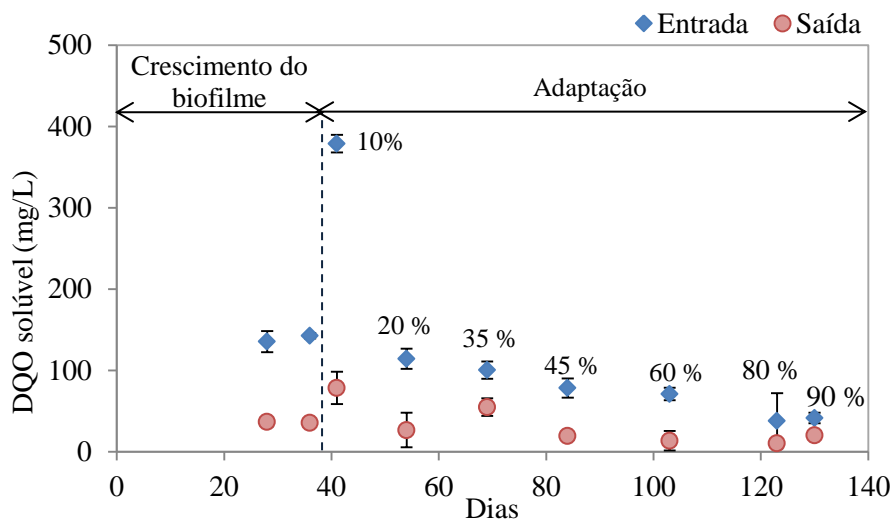
Para a análise microscópica da biomassa aderida, foi coletada 1 *biomedia* do reator utilizando-se uma pinça. O conteúdo de uma das seções do suporte foi raspado do mesmo por meio de uma escova odontológica e transferido para um béquer. Em seguida, foram colocadas aproximadamente 2 gotas da amostra em lâminas recobertas por lamínulas.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Partida e adaptação do MBBR

O tratamento biológico foi realizado para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) alimentado somente com efluente sanitário (ES) gerado no complexo industrial e da mistura desse último com efluente industrial pré-tratado por carvão ativado (EPT). A proporção na mistura EPT+ES era de 4 % (v/v) de EPT e 96 % (v/v) de ES.

Inicialmente foi realizada a etapa de crescimento do biofilme nas *biomedias* do MBBR, durante a qual o reator foi alimentado com efluente sintético por 36 dias, a fim de promover o crescimento e desenvolvimento da comunidade microbiana que compõe a biomassa aderida aos suportes. A **Figura 23** mostra os dados de acompanhamento da DQO solúvel na etapa de crescimento do biofilme. Observa-se que no 28º dia de operação, o sistema removeu aproximadamente 73 % da DQO solúvel, valor esse que se manteve praticamente constante no 36º dia de operação do reator (75 %).



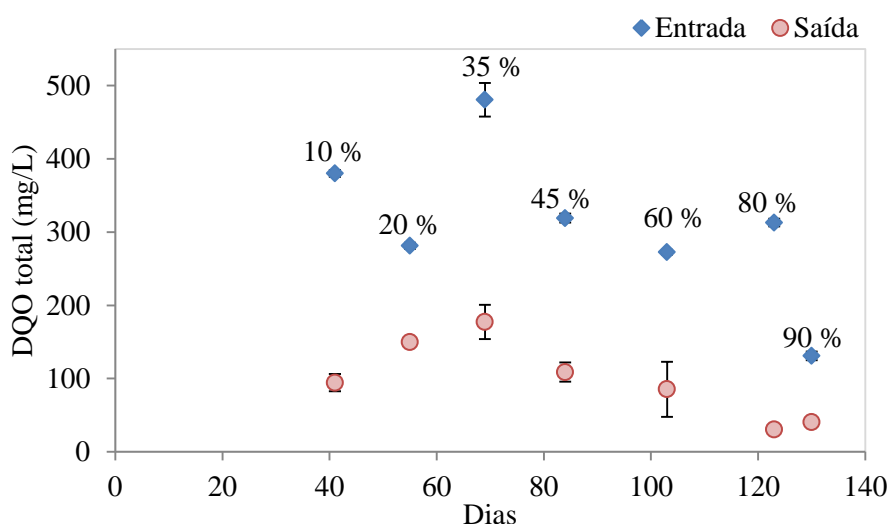
**Figura 23** - DQO solúvel durante o período de aclimação e adaptação do MBBR com efluente sintético e 10 %, 20 %, 35 %, 45 %, 60 %, 80 % e 90 % de efluente industrial (EPT + ES).

Com posse das análises da DQO do efluente da bombona e do efluente na entrada do reator durante a fase de crescimento do biofilme, constatou-se que o valor da DQO do efluente sintético na entrada do MBBR era menor que o esperado (400 mg/L). Portanto, chegou-se à conclusão de que o efluente estava sendo degradado durante o



percurso de alimentação da geladeira até a entrada do reator. Procedeu-se a troca da mangueira por uma de diâmetro e comprimento menores. Além disso, a frequência de limpezas passou a ser maior, de duas para três vezes na semana.

Como o reator se mostrou eficiente na remoção de DQO solúvel, iniciou-se a etapa de adaptação da biomassa aderida, com aumento progressivo da proporção de efluente do complexo industrial (EPT + ES) adicionado ao efluente sintético. Observa-se nas **Figuras 23 e 24** que o reator apresentou boa remoção de matéria orgânica, que variou de 47 % (20 % EPT + ES) a 90 % (80 % EPT + ES) para DQO total e 45 % (35 % EPT + ES) a 81 % (60 % EPT + ES) para DQO solúvel. A maior remoção de DQO total indica que parte dos sólidos oriundos do afluente foram removidos no MBBR.



**Figura 24** – DQO total durante o período de adaptação do MBBR alimentado pela mistura composta de 10 %, 20 %, 35 %, 45 %, 60 %, 80 % e 90 % de efluente industrial (EPT + ES) e efluente sintético.

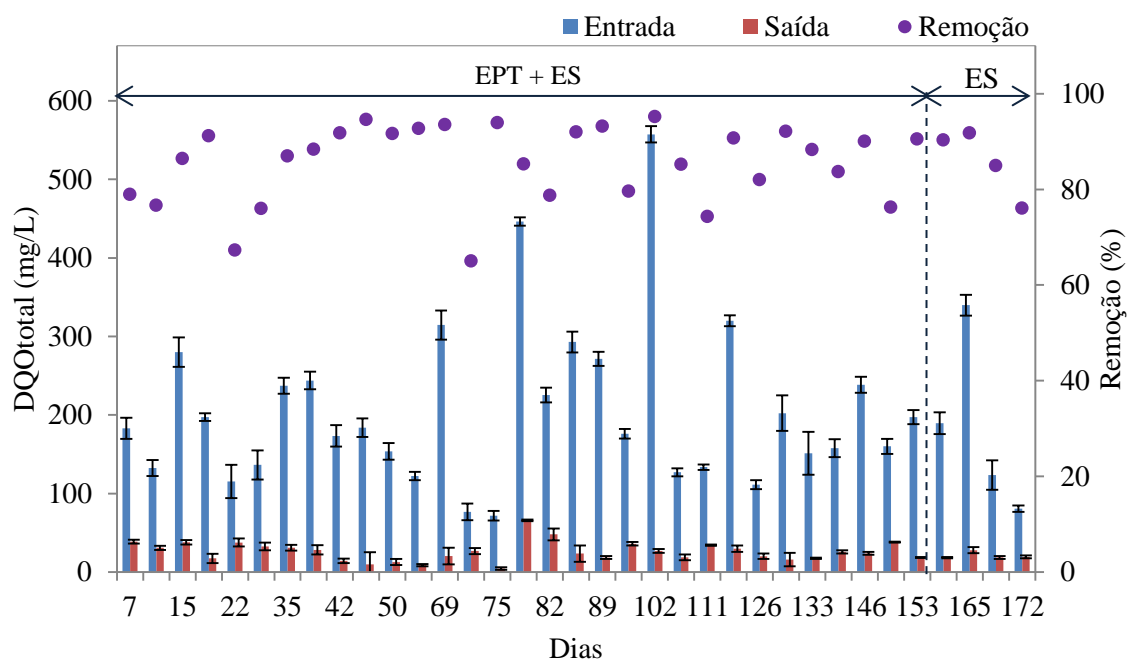
O período de adaptação durou 94 dias totalizando 130 dias (crescimento do biofilme + adaptação). Ao longo do período de crescimento do biofilme e adaptação do MBBR, observou-se uma diminuição da turvação e da presença de sólidos suspensos no meio líquido, ao mesmo tempo em que crescia e se desenvolvia a biomassa aderida aos suportes.

## 5.2. Remoção de Matéria Orgânica

Durante os 153 dias de operação do reator com efluente do complexo industrial, isto é, mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão e efluente sanitário (EPT +

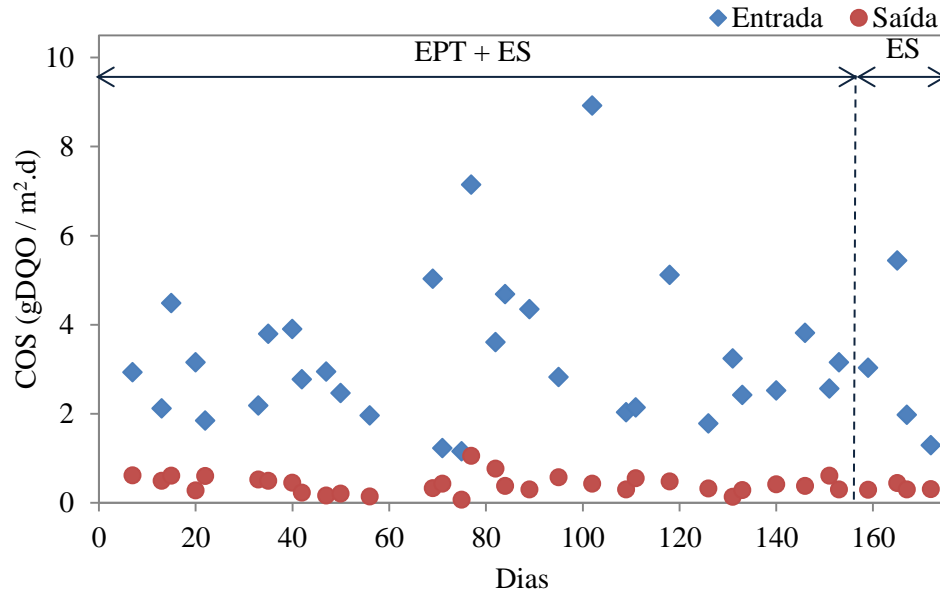
ES) e durante os 20 dias apenas com ES, a DQO total na alimentação do reator variou na faixa de 72 a 557 mg/L e 81 a 340 mg/L, respectivamente. A remoção de DQO total durante a operação com efluente do complexo industrial (96 % ES + 4 % EPT) e com ES variou de 65 a 96 % e 76 a 92 %, respectivamente, com remoção média de aproximadamente 86 % para ambos os casos. ØDEGAARD *et al.* (1994) descreveram em seu trabalho que a eficiência de remoção de DQO total de esgoto sanitário em sistemas MBBR foi de 95 %, mostrando que o MBBR possui uma biomassa mais viável ou ativa do que o sistema de lodos ativados. Os valores de remoção de DQO total obtidos para o efluente do complexo industrial foram semelhantes aos reportados por CAO *et al.* (2015) e por PINTO *et al.* (2018a) utilizando efluente semelhante ao utilizado nesse estudo, isto é, de 82 a 91 % e de 64 a 89 %, respectivamente.

O efluente na saída do MBBR sempre apresentou valores abaixo de 70 mg/L e 30 mg/L com média de 26 mg/L e 21 mg/L de DQO total durante a operação com EPT+ES e ES, respectivamente. Esses valores estão abaixo do exigido pela legislação estadual (RIO DE JANEIRO, 2007) para indústrias químicas que é de 250 mg/L. Os resultados em relação à DQO total estão apresentados na **Figura 25**.

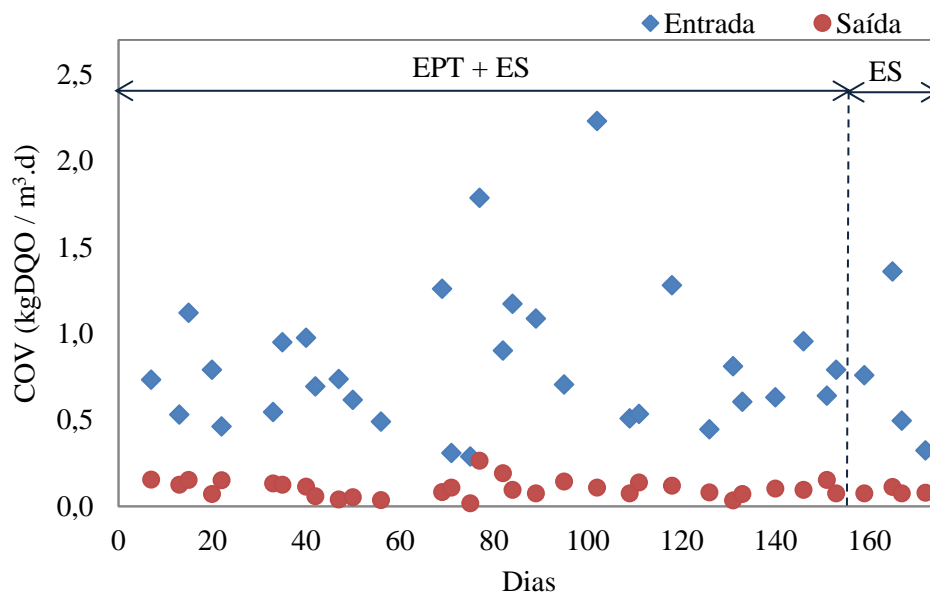


**Figura 25** – Perfis de DQO total e eficiência de remoção para o MBBR operando com a mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (4% v/v) e efluente sanitário (96% v/v) (mistura EPT+ES) e somente ES.

Em função das variações de DQO total na alimentação do reator durante o período de operação, a carga orgânica superficial e volumétrica aplicada variou, respectivamente, de 1,15 a 8,92 g DQO/m<sup>2</sup>.d e 0,29 a 2,23 kg DQO/m<sup>3</sup>.d durante a operação com EPT+ES e de 1,29 a 5,44 g DQO/m<sup>2</sup>.d e 0,32 a 1,36 kg DQO/m<sup>3</sup>.d durante a alimentação somente com ES, como mostrado nas **Figuras 26 e 27**.

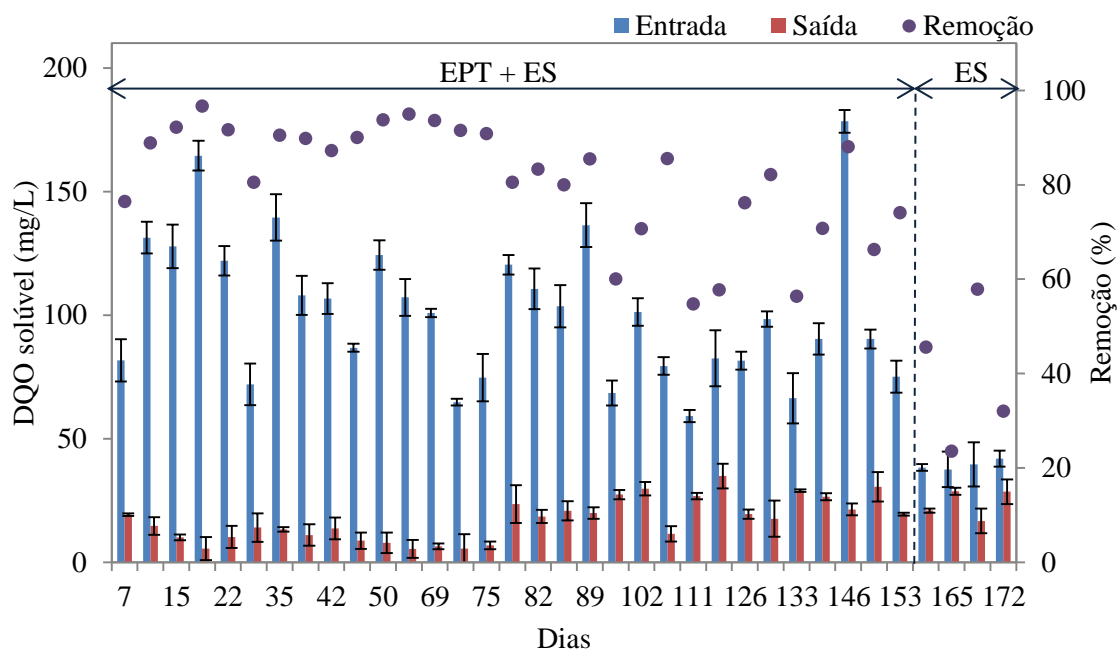


**Figura 26** – Carga orgânica superficial (COS) aplicada no reator ao longo do período de operação com EPT+ES e ES.



**Figura 27** - Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator ao longo do período de operação com EPT+ES e ES.

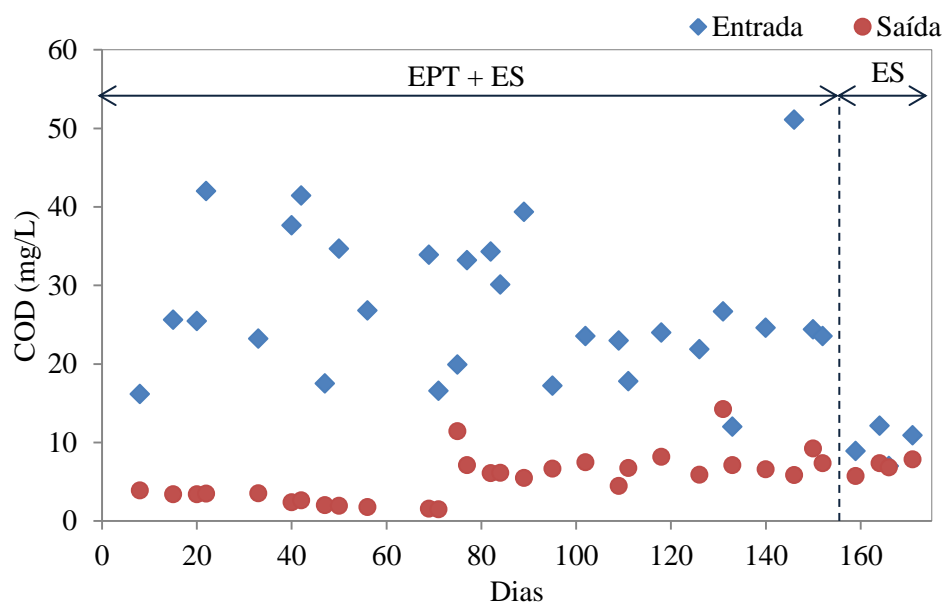
Durante os 153 dias de operação do MBBR com EPT + ES, a DQO solúvel na entrada apresentou variações na faixa de 59 a 178 mg/L, com remoção média de 81 %, mas na saída manteve-se abaixo de 35 mg/L com média de 17 mg/L. Já ao longo dos 20 dias de operação apenas com ES, a DQO solúvel na entrada apresentou variações de 37 a 39 mg/L e na saída se manteve abaixo de 29 mg/L, com média de 22 mg/L, como mostrado na **Figura 28**. A eficiência média de remoção de DQO solúvel foi de 42 %.



**Figura 28** – Perfis de DQO solúvel e eficiência de remoção para o MBBR operando com a mistura de efluente industrial pré-tratado com carvão ativado (4% v/v) e efluente sanitário (96% v/v) (mistura EPT+ES) e somente ES.

A diferença entre os valores de DQO total (206 mg/L) e DQO solúvel (102 mg/L) da mistura EPT+ES e de DQO total (183 mg/L) e DQO solúvel (38mg/L) do ES alimentados ao reator se deve à presença de sólidos suspensos, que são hidrolisados e então degradados pela biomassa aderida nos suportes. No efluente tratado se observa o contrário, pois grande parte da matéria orgânica é oriunda do material solúvel.

A **Figura 29** mostra os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) tanto na entrada quanto na saída do reator durante o seu período de operação. Dependendo do efluente alimentado, a relação de  $DQO_{sol}/COD$  pode variar de 0 quando o material orgânico é resistente à oxidação a 5,33 para o metano (ECKENFELDER *et al.*, 2008).



**Figura 29** - Carbono orgânico dissolvido (COD) na entrada e saída do reator ao longo do período de operação para efluente composto por efluente industrial pré-tratado e efluente sanitário (EPT + ES) e somente ES.

Para o efluente sanitário (ES), a relação  $DQO_{sol}/COD$  variou na faixa de 3,09 a 5,65, com média de 4,22, valor próximo ao reportado por RICKERT e HUNTER (1971) para esgoto doméstico, que foi de aproximadamente 4, indicando um estado de oxidação relativamente baixo.

A remoção percentual média de COD para o efluente do complexo industrial (EPT + ES) foi de 77 %, isto é, sua concentração média passou de 27,2 mg/L na entrada para 5,4 mg/L na saída do reator. A relação  $DQO_{sol}/COD$  do efluente em estudo variou de 2,25 a 7,9, com média de 4,00. Valores de  $DQO_{sol}/COD$  reportados por ECKENFELDER *et al.* (2008) para indústrias químicas variaram de 2,19 a 6,65, ou seja, dentro da faixa dos valores encontrados nesse trabalho. PINTO *et al.* (2018a) obteve valores na faixa de 3 a 8 para uma matriz composta por 91,5 % de efluente sanitário, 3,8 % de efluente pré-tratado da mesma indústria de agrotóxicos e 4,7 % de lixiviado proveniente de um aterro industrial do complexo industrial.

Assim, os valores obtidos de  $DQO_{sol}/COD$  para o efluente na entrada do reator corroboram com estudos anteriores. Além disso, possíveis variações nos valores dessa relação podem ocorrer devido à variabilidade composicional dos produtos fabricados no complexo industrial (PINTO *et al.*, 2018a). A relação  $DQO_{sol}/COD$  para o efluente

tratado pelo MBBR durante o período de operação variou na faixa de 0,48 a 6,77 com média de 3,55, sendo esses valores próximos aos mencionados por PINTO *et al.* (2018a), que relataram uma variação de 1 a 5. Essa relação é um indicativo de que os compostos orgânicos no efluente do tratamento biológico estavam em um estado mais oxidado.

A **Tabela 32** sintetiza os valores referentes à concentração de matéria orgânica na entrada e saída do reator alimentado com efluente do complexo industrial (4 % EPT + 96 % ES) durante 153 dias e somente com efluente sanitário (ES) por 20 dias.

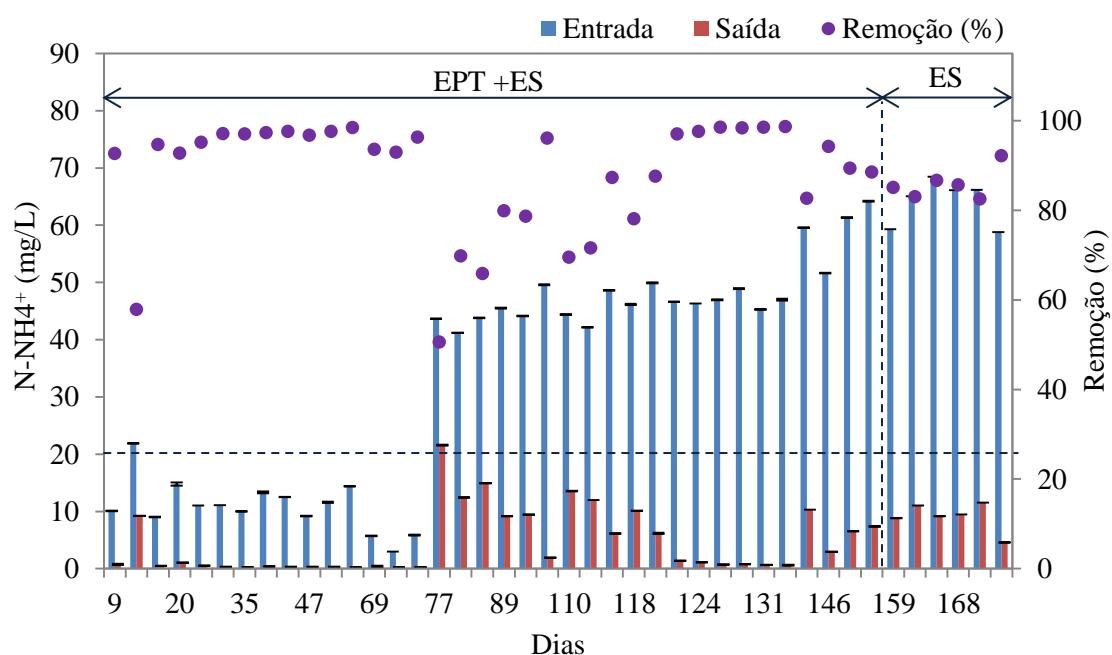
**Tabela 32** – Resumo do desempenho do reator em termos de remoção de matéria orgânica (DQO total e solúvel e COD) para a mistura efluente industrial pré-tratado e efluente sanitário (EPT + ES) e somente efluente sanitário (ES).

Parâmetro	EPT + ES			ES		
	Maior valor	Menor valor	Média	Maior valor	Menor valor	Média
<b>DQO total</b>						
Entrada (mg/L)	557	72	206	340	81	183
Saída (mg/L)	66	4	26	28	18	21
Remoção (%)	95,9	65,0	85,7	91,8	76,1	85,8
<b>DQO solúvel</b>						
Entrada (mg/L)	178	59	102	39	37	38
Saída (mg/L)	35	5	17	29	17	22
Remoção (%)	96,6	54,7	81,0	57,8	23,5	42,3
<b>COD</b>						
Entrada (mg/L)	51,1	12,0	27,2	12,1	7,0	9,7
Saída (mg/L)	14,2	1,5	5,4	7,9	5,7	6,9
Remoção (%)	95,3	40,8	77,1	39,5	2,6	26,5
DQO <sub>solúvel</sub> /COD Entrada	7,91	2,25	4,00	5,65	3,09	4,22
DQO <sub>solúvel</sub> /COD Saída	6,77	0,48	3,50	3,91	2,45	3,41
<b>COV</b>						
Entrada (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	2,23	0,29	0,82	1,36	0,32	0,73
Saída (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	0,26	0,02	0,10	0,11	0,07	0,08
<b>COS</b>						
Entrada (g DQO/m <sup>2</sup> .d)	8,92	1,15	3,3	5,44	1,29	2,94
Saída (g DQO/m <sup>2</sup> .d)	1,05	0,07	0,42	0,45	0,29	0,34

### 5.3. Remoção de Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )

Neste estudo, a concentração média de nitrogênio amoniacal para o efluente do complexo industrial (96 % efluente sanitário + 4 % efluente pré-tratado por carvão ativado) foi próxima de 33 mg/L, variando de 3 a 64 mg/L. Já para o efluente sanitário, a mesma variou de 59 a 68 mg/L, apresentando um valor médio de 64 mg/L. Na saída do reator, a concentração de nitrogênio amoniacal variou de 0 a 22 mg/L para EPT + ES e de 5 a 11 mg/L para ES. As remoções médias de nitrogênio amoniacal por meio de nitrificação durante a operação com EPT + ES e ES foram de 88 % e 86 %, respectivamente.

Observa-se na **Figura 30** que as concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada do reator até o 75º dia foram inferiores a 40 mg/L. Após esse período houve um aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no sistema para valores de até 64 mg/L e, conseqüentemente, a queda da eficiência de remoção. Assim, foi necessário um período de adaptação às concentrações de nitrogênio amoniacal mais elevadas, uma vez que as bactérias nitrificantes, por serem autotróficas, possuem baixas taxas de crescimento e se mostram sensíveis a mudanças bruscas nas condições de entrada. Foram necessários 42 dias para a remoção de nitrogênio amoniacal voltar aos índices obtidos anteriormente.



**Figura 30** - Valores referentes à remoção de nitrogênio amoniacal no MBBR.

O efluente na saída do reator do 9° ao 75° dia e após o 82° dia manteve-se enquadrado na resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) que limita a concentração de nitrogênio amoniacal em efluentes para descarte em corpos hídricos em 20 mg/L. Porém, durante esse período, o efluente não se enquadrava totalmente na legislação estadual do Rio de Janeiro para lançamento de efluentes em corpos hídricos, na qual a concentração de  $N-NH_4^+$  deve ser inferior a 5 mg/L (RIO DE JANEIRO, 1986). Sendo assim, somente realizou-se a coleta e posterior armazenamento a 4°C do efluente gerado no MBBR para uso em etapas posteriores de tratamento visando ao reúso quando o mesmo atendeu ao limite imposto pela legislação estadual. Uma síntese dos valores referentes à remoção de  $N - NH_4^+$  está sumarizada na **Tabela 33**.

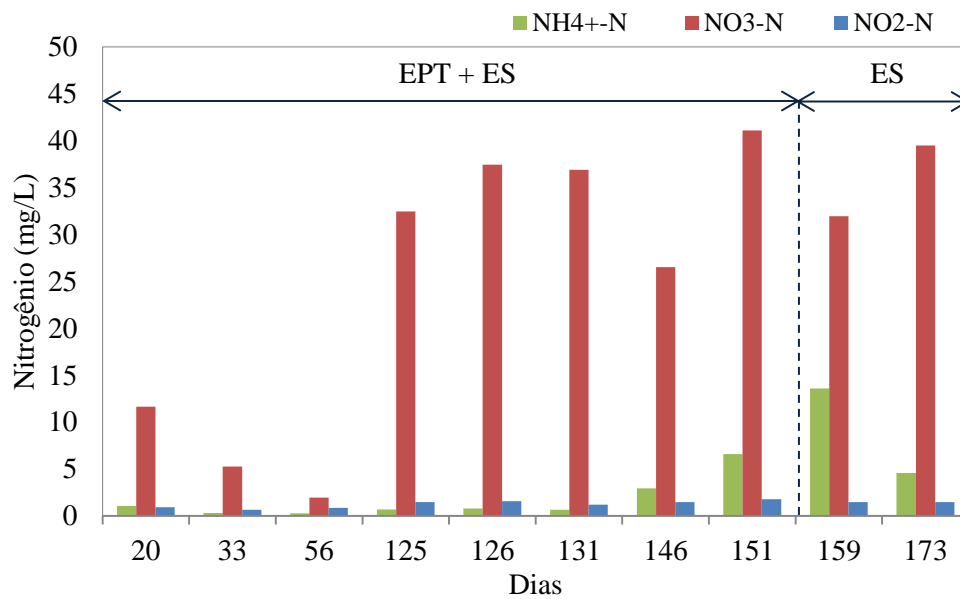
**Tabela 33** – Resumo do desempenho do reator em relação à remoção de  $NH_4^+$ -N.

Parâmetro	EPT + ES			ES		
	Maior valor	Menor valor	Média	Maior valor	Menor valor	Média
Concentração $NH_4^+$ -N						
Entrada (mg/L)	64	3	33	68	59	64
Saída (mg/L)	22	0	5	11	5	9
Remoção (%)	98,7	50,6	88,2	92,2	82,6	85,9

#### 5.4. Nitrito e Nitrato

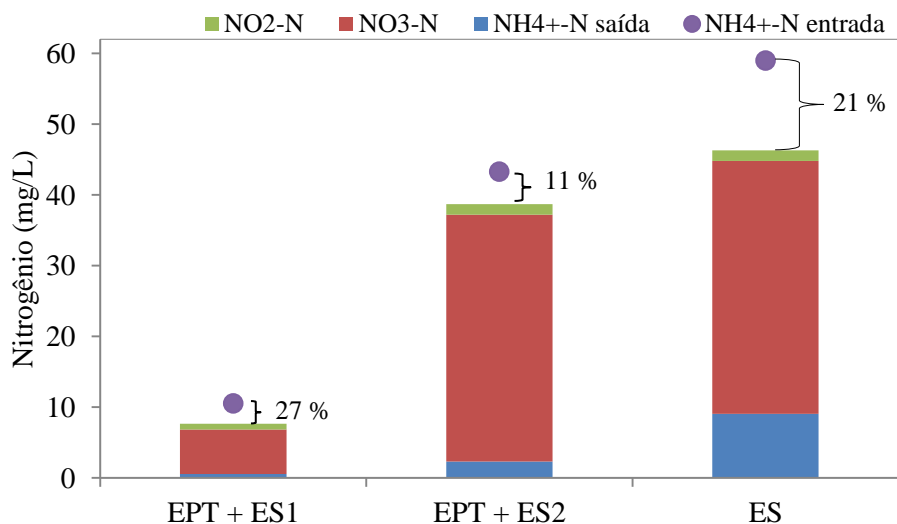
Durante o período de operação do MBBR, também foram determinadas as concentrações de nitrito e nitrato na saída do reator, pois na entrada as concentrações são relativamente baixas, na maioria das vezes próximas a zero. Conforme mostrado na **Figura 31**, durante a operação do reator, observa-se que o nitrato prevaleceu. Tal resultado evidencia o processo de nitrificação completo, com ação das bactérias oxidadoras de amônio (BOA), que levam o amônio a nitrito, e das bactérias oxidadoras de nitrito (BON), que levam o nitrito a nitrato (METCALF e EDDY, 1991).





**Figura 31** – Concentrações de amônio, nitrito e nitrato na saída do MBBR ao longo dos dias de operação do MBBR.

A **Figura 32** mostra os valores médios de nitrogênio amoniacal (entrada e saída), nitrito e nitrato (saída) durante a operação do reator com efluente do complexo industrial (EPT + ES) (esse com duas características distintas para o ES, isto é, com menos (ES1) e mais amônio (ES2)) e somente com efluente sanitário (ES).



**Figura 32** - Valores médios de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) na saída do MBBR em diversas condições de alimentação. A concentração média de amônio afluente foi de 10 mg/L (EPT+ES1), 43 mg/L (EPT+ES2) e 59 mg/L (ES), valores indicados pelos círculos acima das barras. Os percentuais indicados entre as barras e os círculos representam a perda de nitrogênio solúvel.

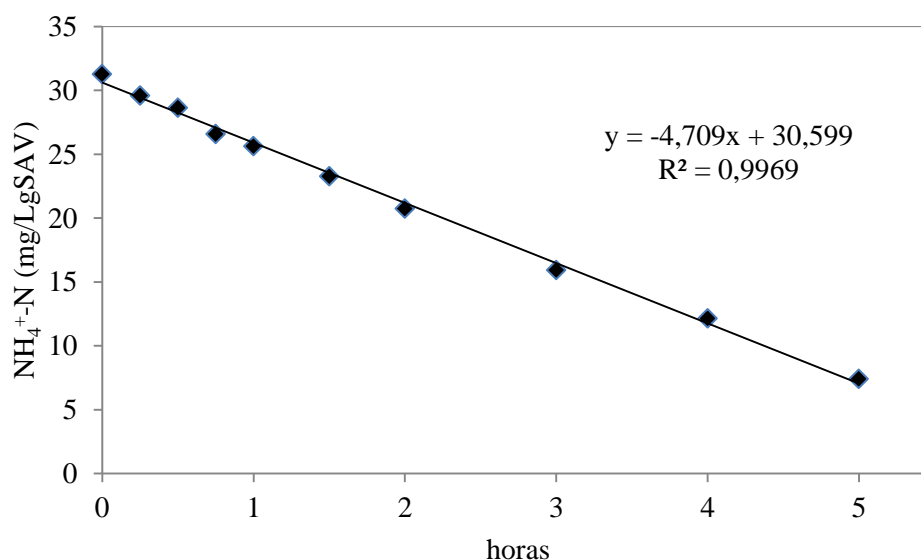
Na primeira condição (EPT + ES1), as concentrações de saída das espécies nitrogenadas oxidadas (nitrato e nitrito) são relativamente baixas, visto que a concentração de nitrogênio amoniacal média na entrada foi de 10 mg/L. Já na segunda condição (EPT + ES2), a concentração de nitrogênio amoniacal média na entrada foi de 43 mg/L. Essa diferença se deve à maior quantidade de nitrogênio amoniacal presente nos lotes 4 a 6 do efluente sanitário utilizado no tratamento biológico, conforme apresentado na **Tabela 21**.

Por meio da análise das espécies nitrogenadas na entrada e na saída do sistema em cada condição de alimentação, foi realizado um balanço de nitrogênio. Observou-se uma perda de nitrogênio solúvel correspondente a 27 %, 11 % e 21 % para os períodos alimentados com EPT+ES1, EPT+ES2 e ES, respectivamente (**Figura 32**). Esse percentual possivelmente se refere ao uso de nitrogênio para crescimento bacteriano, sendo a ocorrência de desnitrificação improvável, sobretudo em função do biofilme ter sido bastante fino.

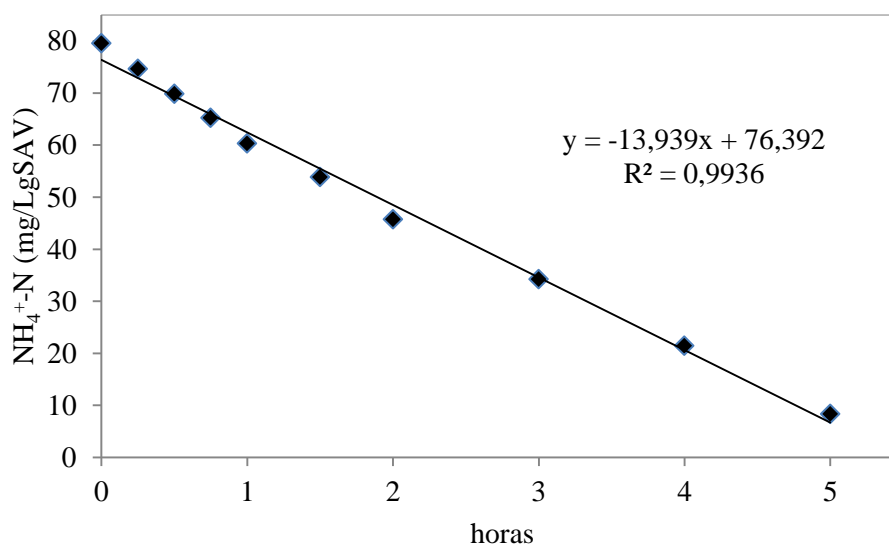
## **5.5. Teste de máxima capacidade de nitrificação**

Após o efluente tratado no MBBR atender a legislação em termos de concentração de nitrogênio amoniacal, isto é,  $N-NH_4^+ < 5 \text{ mg/L}$  (**RIO DE JANEIRO, 1986**), foram realizados experimentos em batelada com o objetivo de obter a máxima taxa específica de nitrificação (máxima capacidade nitrificante da microbiota) nas condições de operação do reator tanto para a alimentação com o efluente do complexo industrial (EPT+ES) quanto com o efluente sanitário apenas (ES). Esse experimento foi realizado em batelada, visto que no interior do reator as concentrações de nitrogênio amoniacal são baixas em função de seu modo contínuo de operação.

Os valores obtidos para a taxa máxima de nitrificação durante a operação do MBBR com efluente do complexo industrial (EPT+ES) e para o efluente sanitário (ES) foram de 4,709 gNH<sub>4</sub>/gSAV.h (**Figura 33**) e 13,939 gNH<sub>4</sub>/gSAV.h (**Figura 34**), respectivamente. Nota-se que a capacidade nitrificante específica foi expressa em função de sólidos aderidos voláteis (SAV), uma vez que a quantidade de sólidos suspensos é bastante diminuta, praticamente desprezível no reator. Portanto, acredita-se que sua função no processo nitrificante seja secundário.



**Figura 33** – Resultados obtidos para a taxa específica máxima de nitrificação com efluente do complexo industrial (96 % efluente sanitário + 4 % efluente pré-tratado por carvão ativado).



**Figura 34** – Resultados obtidos para a taxa de nitrificação com efluente sanitário.

Observa-se que há um aumento na taxa de nitrificação quando o reator deixa de ser alimentado com EPT+ES e passa a ser alimentado somente com ES. Nessas últimas condições, o reator estava sendo diariamente alimentado com 67 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L e DQO solúvel de 47 mg/L, enquanto que quando alimentado com EPT+ES2 (proporção de 4% (EPT) e 96% (ES)), a alimentação consistia em 47 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L e 78 mg/L de DQO

solúvel. Os perfis de consumo de substrato para ambas as condições seguem uma cinética de ordem zero, com  $R^2 > 0,9$ .

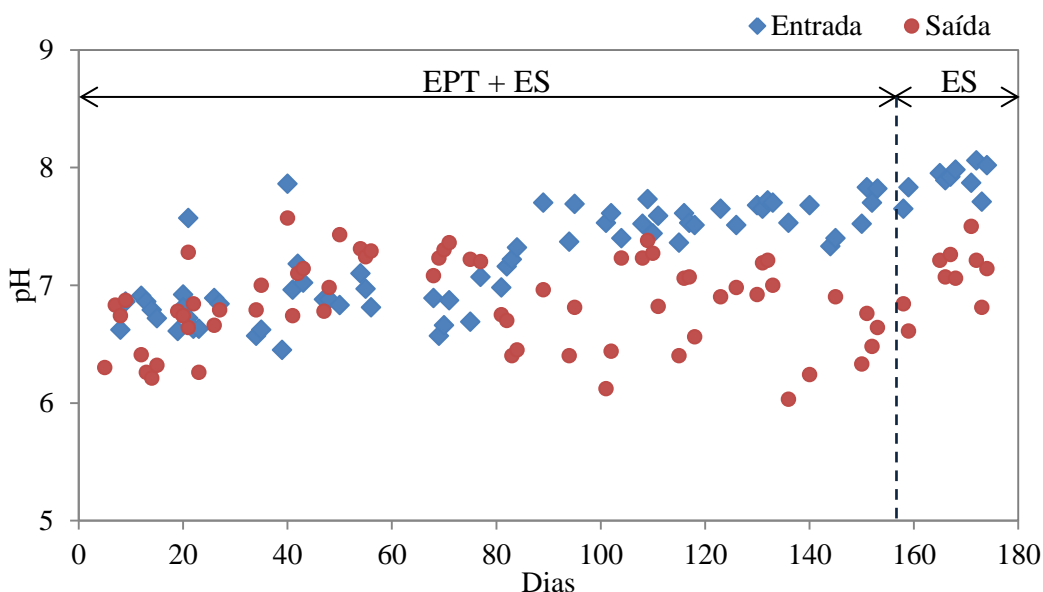
Assim, o aumento da carga nitrogenada somada à queda da carga orgânica aplicada ao sistema pode ter favorecido o desenvolvimento de micro-organismos nitrificantes. As fotomicrografias dos suportes durante o período de operação do reator também revelaram que a espessura do biofilme aderido aos suportes apresentou-se mais fina após a retirada do efluente industrial pré-tratado da alimentação do reator, de modo que o consórcio nitrificante tenha sido favorecido em relação ao aporte de nutrientes e oxigênio (**Figuras 40 e 41**). HEM *et al.* (1994) reportaram em sua pesquisa que a taxa de nitrificação é reduzida quando há aumento da carga orgânica aplicada ao MBBR, sob a mesma concentração de oxigênio dissolvido. Além disso, as bactérias heterotróficas apresentam a vantagem de possuir taxa de crescimento maior que as autotróficas, fazendo com que a competição pelo oxigênio e amônio seja intensificada. Vale lembrar que o oxigênio é usado por ambos grupos microbianos como acceptor de elétrons no catabolismo, enquanto que o amônio é usado para crescimento pelas bactérias heterotróficas no anabolismo celular e como fonte de energia pelas nitrificantes autotróficas.

Levando em consideração a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator em relação ao SAV e TRH aplicado, calculou-se a capacidade nitrificante real do sistema. Os valores obtidos durante a operação com EPT + ES2 a partir do 119º dia e com ES foram próximos aos resultados obtidos de taxa específica máxima de nitrificação, o que significa que o sistema estava operando na capacidade máxima de nitrificação durante esses períodos.

## 5.6. pH e Temperatura

O perfil do pH na entrada e na saída do reator é mostrado na **Figura 35**. Nota-se que os valores de pH na entrada permaneceram na faixa de 6,45 a 7,86 e na saída de 6,03 a 7,57 durante a operação com EPT + ES, e de 7,65 a 8,06 na entrada e 6,6 a 7,50 na saída durante a alimentação com ES. Essa faixa é próxima à estabelecida por METCALF e EDDY (1991) de 7,5 a 8,6, dentro da qual a atividade dos micro-organismos nitrificantes é favorecida. Além disso, os valores de pH na saída do reator

se enquadram no intervalo de pH exigido pela legislação, isto é, de 5 a 9 (BRASIL, 2011).



**Figura 35** – Valores de pH na entrada e saída do MBBR ao longo de sua operação com EPT+ES e ES.

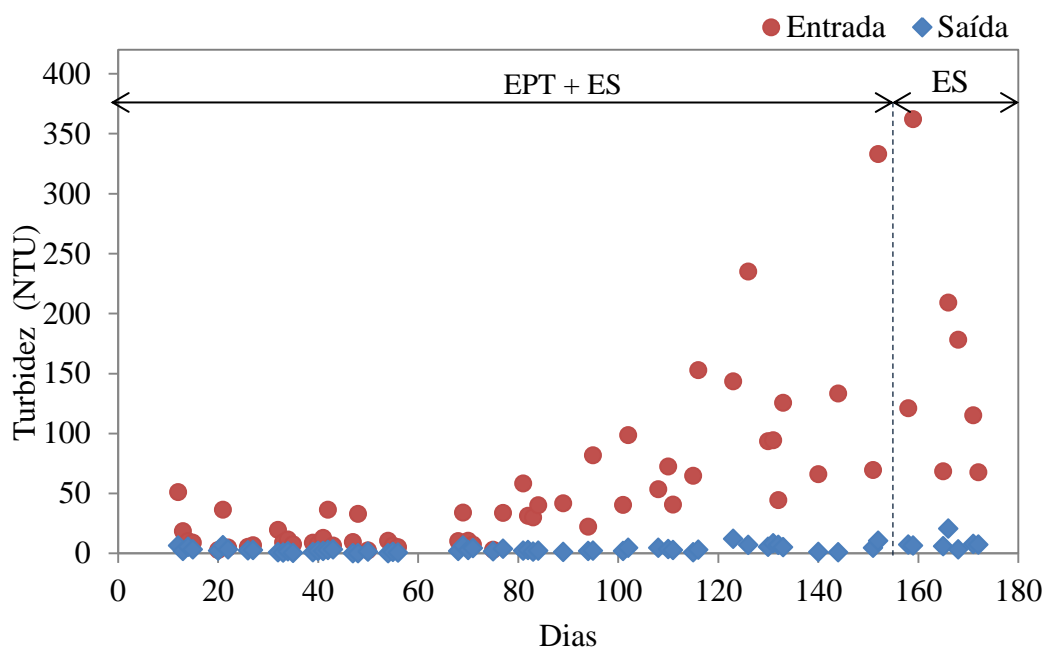
As medidas realizadas regularmente, mostraram um decréscimo do pH na saída do reator, o que se deve ao processo de nitrificação, em que íons  $H^+$  são liberados no meio durante a oxidação do amônio a nitrito (METCALF e EDDY, 1991).

As temperaturas registradas durante a operação do reator variaram de 21 a 26 °C, enquadrando-se na faixa de 10 a 40 °C favorável ao crescimento e desenvolvimento dos micro-organismos aeróbios e no intervalo de 15 a 32° C em que ocorre a nitrificação e o crescimento microbiano das bactérias autotróficas (CERVANTES-CARRILLO *et al.*, 2000; METCALF e EDDY, 1991).

## 5.7. Turbidez

A turbidez é ocasionada principalmente por partículas coloidais, sólidos em suspensão, material orgânico e inorgânico, micro-organismos e algas presentes no efluente (DEZOTTI, 2008). Em processos que utilizam o MBBR como tratamento biológico, a diminuição da turbidez ocorre por meio da hidrólise e degradação da

matéria orgânica existente no efluente, clarificando-o. Sendo assim, a turbidez foi medida diariamente na entrada e saída do reator, como mostrado **Figura 36**.



**Figura 36** - Valores referentes à turbidez na entrada e saída do MBBR.

O efluente do complexo industrial (EPT+ES) alimentado ao reator apresentou grandes oscilações de turbidez com valores de 2 a 333 UNT. Quando alimentado com essa matriz, a saída do reator apresentou turbidez máxima de 12 UNT. A redução média de turbidez nessas condições foi de 84%. Já para o efluente sanitário (ES), a faixa de variação foi de 68 a 362 UNT, com redução da turbidez média de 93% e máxima turbidez na saída de 21 UNT.

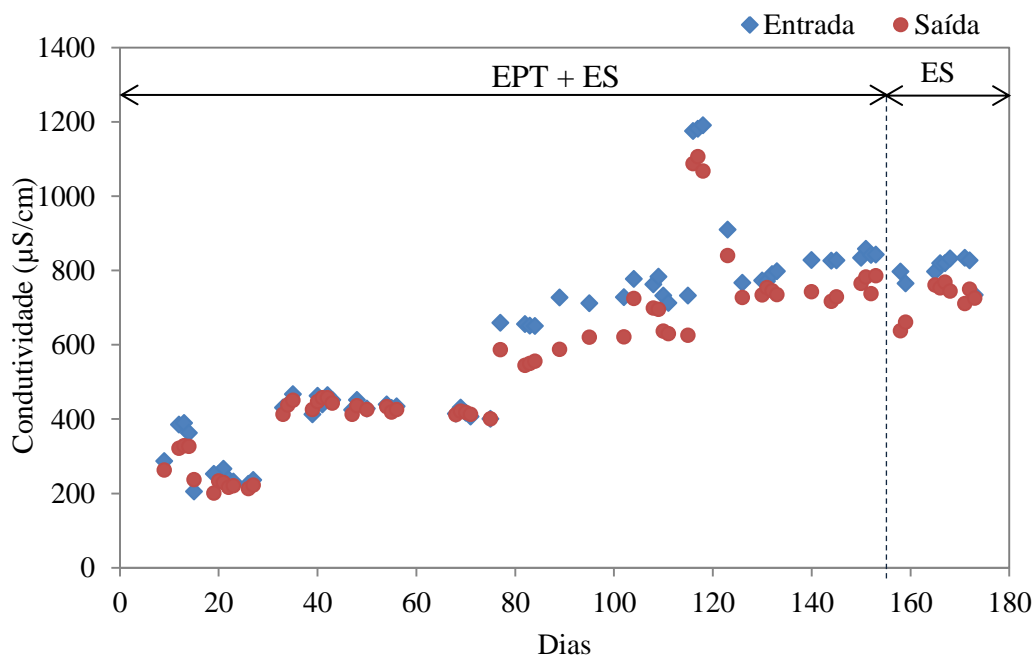
Os resultados de turbidez obtidos ao longo dos 153 dias de operação com efluente do complexo industrial (EPT+ES) e 20 dias com efluente sanitário (ES), resumidos na **Tabela 34**, mostram que é possível obter um efluente com baixa turbidez quando o reator de leito móvel com biofilme é empregado como etapa biológica do tratamento de efluentes.

**Tabela 34** - Resumo dos valores referentes à turbidez na entrada e saída do MBBR

	EPT + ES			ES		
	Menor valor	Maior valor	Média	Menor valor	Maior valor	Média
Entrada (UNT)	2,37	333	48,00	67,60	362	160,11
Saída (UNT)	0,02	11,94	3,03	3,04	20,50	8,28
Remoção (%)	21,6	99,9	83,9	89,3	98,3	93,5

## 5.8. Condutividade Elétrica

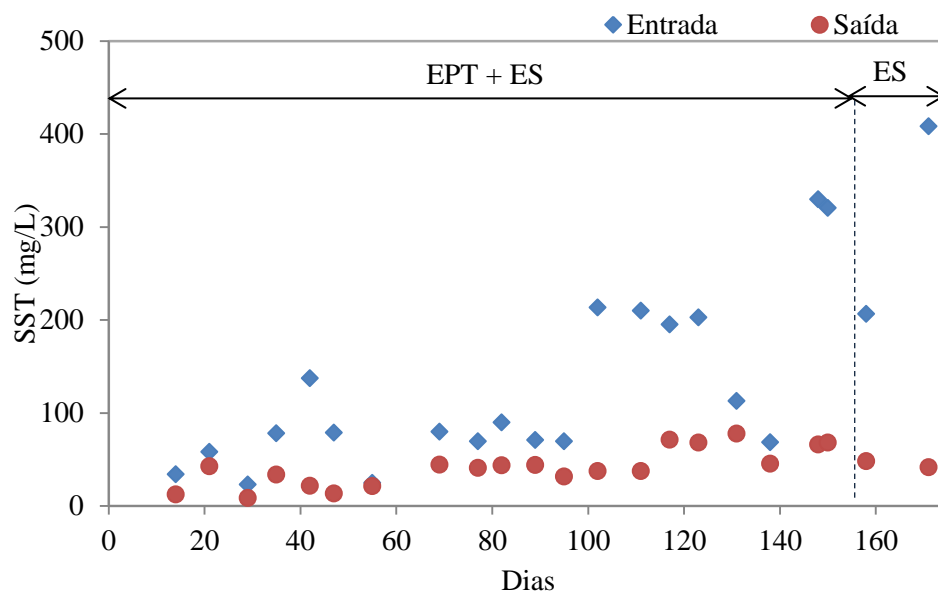
A condutividade do efluente industrial utilizado na alimentação do reator variou de 1191 a 205  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para a mistura EPT + ES e de 734 a 834  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para ES, como pode ser observado na **Figura 37**. Os valores obtidos para condutividade na entrada e saída do MBBR são semelhantes, visto que o tratamento biológico não remove sais. Além disso, a baixa concentração de sais presente nas matrizes aquosas utilizadas não interferiu no desempenho do reator.



**Figura 37** - Valores obtidos para condutividade na entrada e saída do reator.

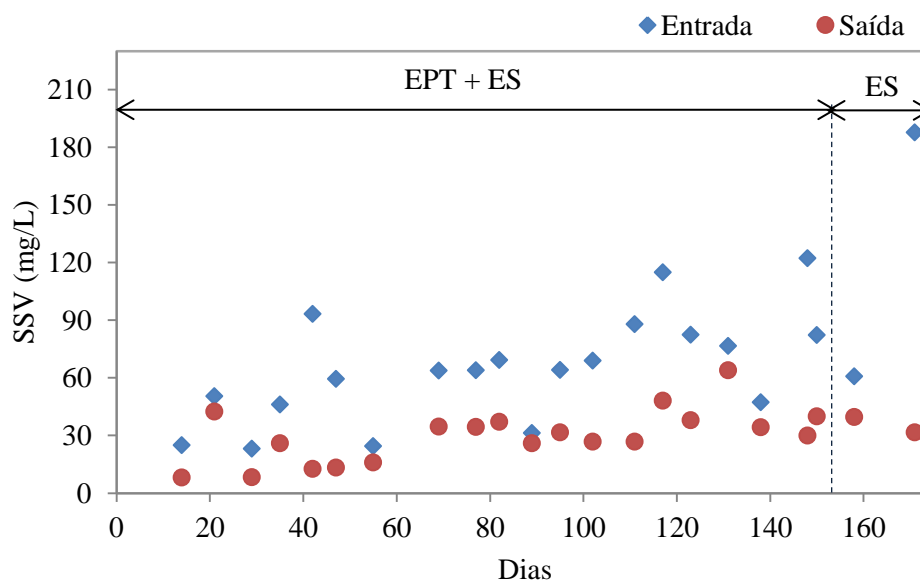
## 5.9. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

As Figuras 38 e 39 apresentam os valores de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis (SSV) na entrada e na saída do reator durante operação com EPT+ES e ES. Observa-se concentração variável de sólidos na entrada do reator durante operação em ambas as condições, sendo que a redução média de sólidos suspensos totais foi de aproximadamente 57 % durante alimentação com o efluente do complexo industrial e 83 % durante alimentação com o efluente sanitário. A remoção de sólidos suspensos voláteis apresentou um valor médio de 50 % e 59 % durante a alimentação do reator com EPT+ES e ES, respectivamente.



**Figura 38** – Concentração de sólidos suspensos totais na entrada e saída do MBBR.





**Figura 39** – Concentração de sólidos suspensos voláteis na entrada e saída do MBBR.

A concentração média de sólidos suspensos totais e voláteis na entrada e saída do reator foi de 123 mg/L e 65 mg/L e de 41 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, para o efluente do complexo industrial. Já para o efluente sanitário, os respectivos valores foram de 307 mg/L e 124 mg/L e de 45 mg/L e 36 mg/L. Os teores de SST e SSV diminuíram visto que no reator ocorre a hidrólise e degradação dos compostos orgânicos, clarificando o efluente e conseqüentemente reduzindo sua turbidez.

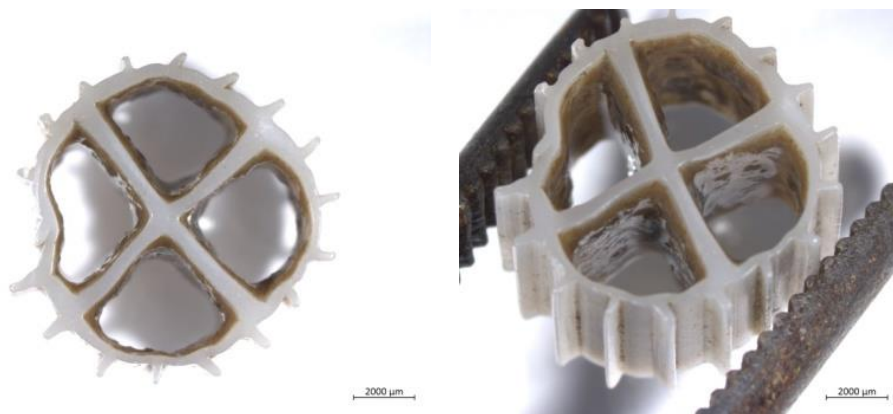
Além disso, os sólidos suspensos na entrada são majoritariamente voláteis, uma vez que a relação SSV/SST média durante os 173 dias de operação do reator foi de 0,64. Assim, grande parte dos sólidos presentes no meio são atribuídos à matéria orgânica em suspensão. Uma possível explicação para o elevado teor de SSV/SST é que ES contribui mais com os sólidos do que o EPT, sendo esses sólidos oriundos do efluente sanitário de natureza majoritariamente orgânica, conforme relatado na literatura (JORDÃO e PESSÔA, 2005).

### 5.10. Sólidos Aderidos Totais (SAT)

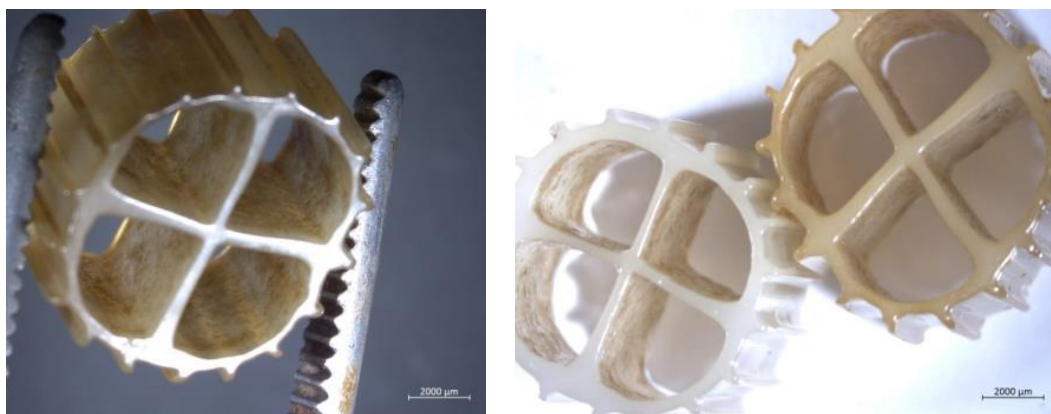
A concentração de sólidos aderidos totais (SAT) nos suportes do MBBR, expressa em relação ao volume do reator, foi de 1,58 a 2,72 kg SAT/m<sup>3</sup>, com média de 2,14 kg SAT/m<sup>3</sup> quando o reator era alimentado com efluente oriundo do complexo

industrial (96 % efluente sanitário + 4 % efluente industrial pré-tratado com carvão ativado). Porém, quando passou a ser alimentado somente com efluente sanitário, a concentração de sólidos aderidos diminuiu e passou a apresentar valores em torno de 1,0 kg SAT/m<sup>3</sup>. Esses valores encontram-se dentro do esperado, uma vez que estudos mostraram que a biomassa aderida aos suportes em reatores de leito móvel com biofilme varia de 1 a 8 kg SST/m<sup>3</sup>. Nota-se que essa concentração é expressa em termos de sólidos suspensos totais equivalentes aos sólidos aderidos (ØDEGAARD, 2006; VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012 apud RUSTEN *et al.*, 1995a e 1998).

As **Figuras 40 e 41** mostram o perfil da biomassa aderida aos suportes do reator. Observa-se que o biofilme formado se encontra uniformemente distribuído no suporte e fino. Assim, o biofilme não bloqueia os orifícios da *biomedia* e nem dificulta o processo de transferência de massa (transporte de nutrientes, matéria orgânica e oxigênio) no biofilme, necessária para o crescimento e desenvolvimento dos micro-organismos.



**Figura 40** – Fotografias de *biomedias* com biomassa aderida retiradas do MBBR quando alimentado com a mistura de EPT (4% v/v) e ES (96% v/v).



**Figura 41** - Fotografias de *biomedias* com biomassa aderida retiradas do MBBR alimentado somente com efluente sanitário (ES).

Além disso, observa-se que o biofilme aderido aos suportes apresentava-se mais fino quando o MBBR foi alimentado somente com efluente sanitário. Isso ocorreu devido a diminuição da DQO na entrada do reator (redução da carga orgânica aplicada), limitando o crescimento dos organismos heterotróficos e levando ao seu desprendimento, o que levou a uma diminuição da concentração de biomassa aderida aos suportes. Nessas condições, o biofilme torna-se mais fino e enriquecido em bactérias nitrificantes (BASSIN *et al.*, 2012). De fato, a máxima capacidade de nitrificação dos micro-organismos aumentou, conforme revelado pelos testes cinéticos de atividade nitrificante (item 5.5.).

### 5.11. Fósforo

A análise da concentração de fósforo presente na entrada do reator foi realizada periodicamente, a fim de avaliar a proporção DQO/N/P na entrada do reator. Como se observa na **Tabela 35**, a proporção DQO/N/P=100/5/1, tida como a mínima necessária em processos aeróbios para o crescimento e desenvolvimento celular (METCALF & EDDY, 1991), foi satisfeita.

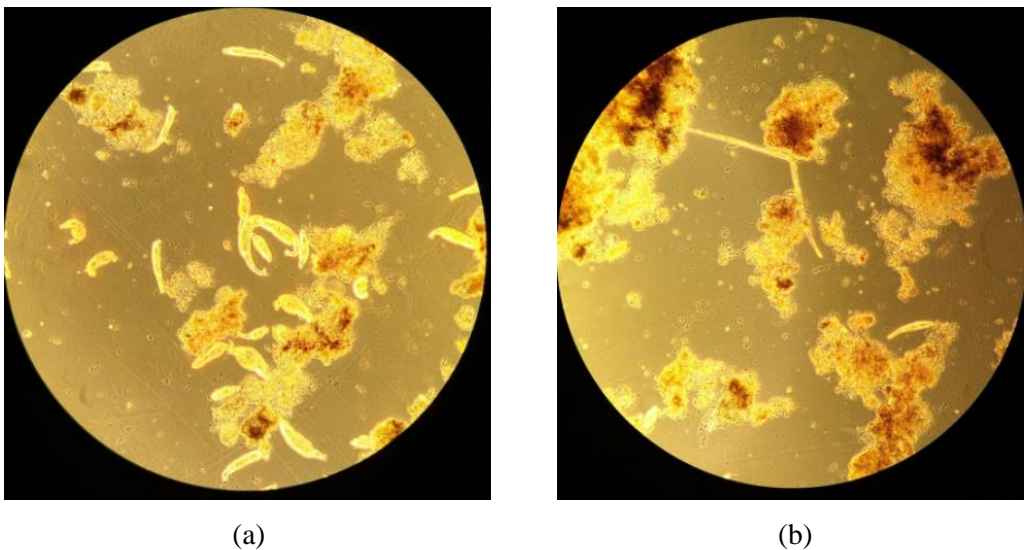
**Tabela 35** – Valores referentes à DQO, amônio e fósforo do reator de leito móvel com biofilme.

DQO total (mg/L)	DQO solúvel (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	Fósforo (mgP/L)
194 ± 7	174 ± 6	15	3
115 ± 21	138 ± 24	11	4
237 ± 10	139 ± 9	10	3
244 ± 11	108 ± 8	13	3
154 ± 10	124 ± 6	12	2
271 ± 9	136 ± 9	45	6
557 ± 10	101 ± 6	50	5
134 ± 3	59 ± 2	42	3
158 ± 11	90 ± 6	60	6
340 ± 13	37 ± 7	65	2

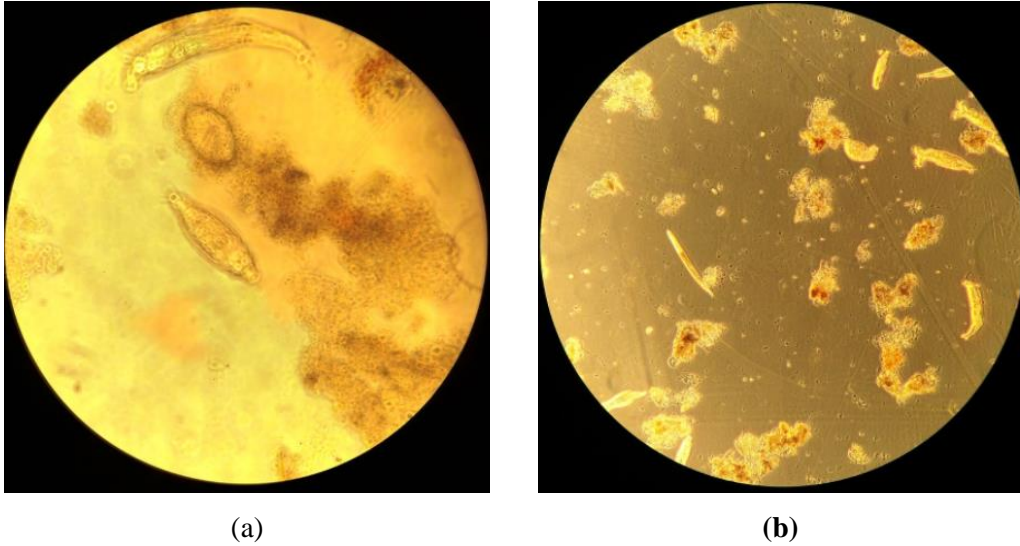
## 5.12. Microscopia

A análise microscópica da biomassa aderida ao suporte foi realizada periodicamente a fim de observar a microbiota que compunha a comunidade microbiana (sobretudo protozoários e micrometazoários), uma vez que são responsáveis pela remoção de matéria orgânica particulada, turbidez e polimento final do efluente. Nessa etapa foram utilizadas duas lentes objetivas, uma de 10x e outra de 40x, obtendo assim um aumento de 100x e 400x em função da ocular propiciar um aumento de 10x.

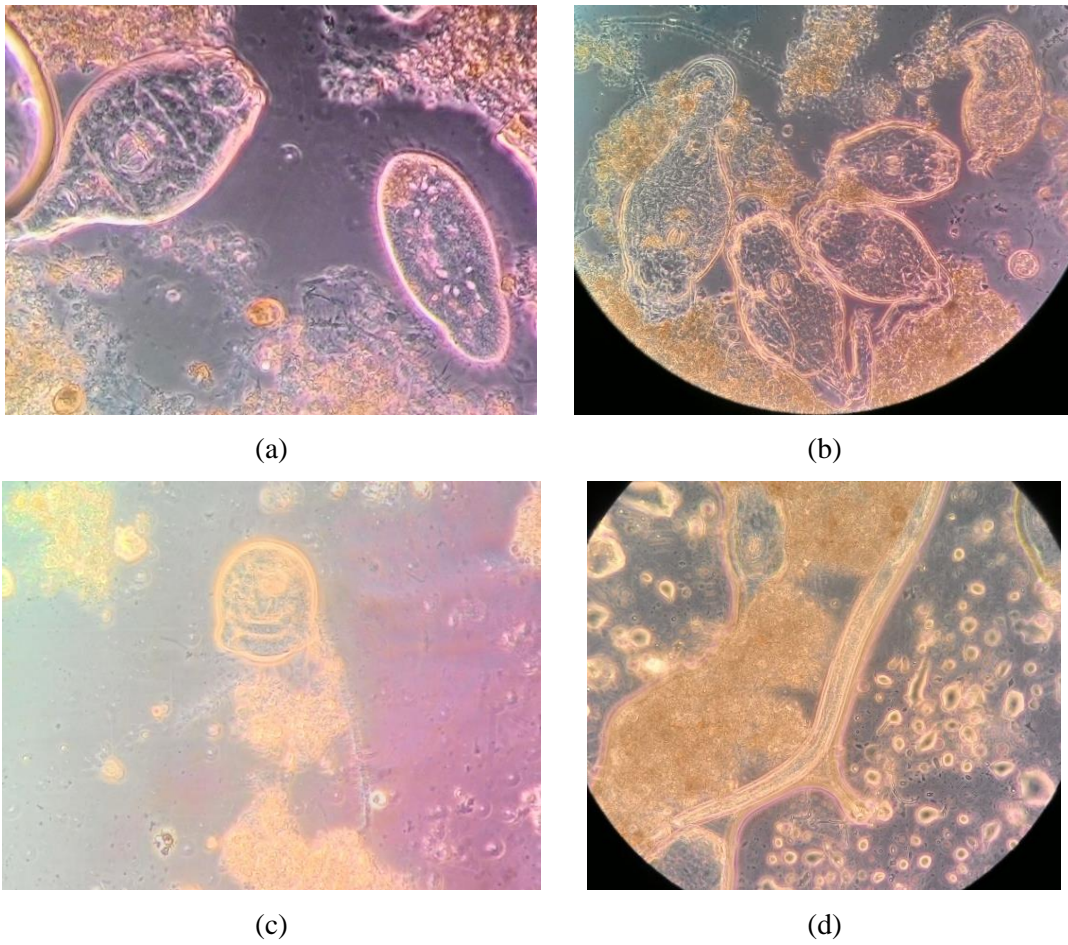
As **Figuras 42, 43 e 44** mostram as fotomicrografias obtidas do biofilme durante a operação do reator. Observa-se a presença de muitos rotíferos que são responsáveis pela purificação do efluente devido ao consumo de bactérias dispersas e partículas de matéria orgânica (METCALF & EDDY, 1991), além de nematoides, organismos aquáticos que se alimentam de bactérias, fungos e outros, amebas e protozoários parasitas como a *Epistylis*.



**Figura 42** - Fotomicrografia da comunidade microbiana presente no biofilme do reator alimentado com efluente do complexo industrial (EPT+ES). (a) rotíferos; (b) nematóide e rotífero; aumento de 100x.



**Figura 43** - Fotomicrografia da comunidade microbiana presente no biofilme do reator alimentado com efluente do complexo industrial (EPT+ES). (a) rotíferos e ameba; (b) nematoide, rotíferos, *Epistylis*; (a) aumento de 400x, (b) aumento de 100x.



**Figura 44** - Fotomicrografias da comunidade microbiana quando o reator era alimentado somente com efluente sanitário (ES). (a) *Epistylis* e ameba; (b) *Epistylis* e rotíferos; (c) protozoário e (d) Nematóide, aumento de 400x.

### 5.13. Processos Físico-Químicos

Após o tratamento biológico, iniciou-se o pós-tratamento do efluente visando ao reúso. Nessa etapa do trabalho foram realizados os pré-tratamentos convencionais utilizados na ETA do complexo industrial, na seguinte ordem: coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho.

Realizou-se a sequência dos processos de tratamento com água do rio (RIO), com a mistura de água do rio e efluente gerado no MBBR (RM) e com a mistura RM e o efluente proveniente da indústria de lubrificantes (RML). Após os tratamentos, avaliou-se a qualidade da água por meio do teste de SDI<sub>15</sub>, a fim de determinar seu potencial de incrustação nos módulos de osmose inversa, visto que o efluente após essa sequência de tratamentos é enviado para esse processo.

A água do rio (Lote 1, 2 e 3) e o efluente da indústria de lubrificantes utilizados foram coletados e enviados pela indústria de agrotóxicos ao LABPOL, onde foram armazenados a 4 °C e caracterizados. As características físico-químicas da água do RIO e das misturas RM e RML estão sintetizadas nas **Tabelas 36, 37 e 38**.

**Tabela 36** – Parâmetros da água captada do Corpo receptor após o gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina.

Parâmetro	Água Corpo receptor Lote 1
DQO total	74 ± 1
DQO solúvel	72 ± 2
COT (mg/L)	15,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	31
SST (mg/L)	35
SSV (mg/L)	27
Turbidez (NTU)	15,47
Cor (uH)	158
pH	7,57
Condutividade (µS/cm)	622,3

**Tabela 37** – Características da água do Corpo receptor após gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina, do efluente proveniente do MBBR e da mistura dos dois (RM).

Parâmetro	Água Corpo receptor Lote 2	Efluente MBBR	Mistura RM 85:15
DQO total	47 ± 1	24 ± 2	38 ± 1
DQO solúvel	32 ± 2	12 ± 1	23 ± 2
COT (mg/L)	7,6	5,0	5,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	26	3	19
SST (mg/L)	60	30	50
SSV (mg/L)	37	27	35
Turbidez (NTU)	10,82	3,59	10,70
Cor (uH)	87	21	79
pH	7,51	7,38	7,66
Condutividade (µS/cm)	653,3	879,7	690,4

**Tabela 38** – Características da água do Corpo receptor após o gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina, do proveniente do MBBR, do efluente da indústria de lubrificantes após o SAO e a mistura desses três efluentes (RML).

Parâmetro	Água Corpo receptor Lote 3	Efluente MBBR	Efluente Lubrificantes	Mistura RML 80:15:5
DQO total	53 ± 8	25 ± 1	6 ± 1	47 ± 7
DQO solúvel	28 ± 2	11 ± 1	7 ± 2	23 ± 1
COT (mg/L)	7,7	5,0	3,2	7,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	24	4	2	20
SST (mg/L)	28	27	10	23
SSV (mg/L)	10	8	0	3
Turbidez (NTU)	11,75	10,20	0,83	12,50
Cor (uH)	69	77	7	73
pH	7,37	7,15	7,63	7,21
Condutividade (µS/cm)	616,5	776,4	143,31	617,8

As **Tabelas 37 e 38** mostram que a composição da água tratada no MBBR difere consideravelmente da água captada do rio após o gradeamento, equalização e peneiramento em malha fina, uma vez que apresentou menores valores de DQO, nitrogênio amoniacal, SST, SSV, COT e turbidez. Além disso, nota-se que o efluente da indústria de lubrificantes possui qualidade expressivamente melhor que os outros efluentes.

A **Tabela 39** expõe as proporções (% v/v) utilizadas no preparo das misturas aquosas RM e RML. A proporção das matrizes na mistura RM já é utilizada atualmente pela indústria, já a proporção na matriz RML foi proposta de acordo com a vazão de efluente tratado biologicamente, vazão da indústria de lubrificantes que será encaminhada à ETA do complexo industrial e vazão de água captada do Corpo receptor que é pré-tratada diariamente.

**Tabela 39** – Composição da água alimentada à ETA para pré-tratamento da osmose inversa.

Matriz Aquosa	Água do Corpo receptor (% v/v)	Efluente proveniente do MBBR (% v/v)	Efluente da Indústria de Lubrificantes (% v/v)
RM	85	15	-
RML	80	15	5

### 5.13.1. Ensaios de Coagulação/Floculação

A fim de estabelecer as condições ótimas para o processo coagulação/floculação, utilizando-se diferentes águas, foram realizados ensaios *jar-test*, nos quais na primeira etapa determinou-se a concentração ótima de coagulante variando-se a concentração do PAC de 0 a 50 mg/L com 0,5 mg/L de polieletrólito aniônico. Posteriormente, de posse da concentração ótima de PAC, realizaram-se novos ensaios para definir a concentração ótima do polieletrólito aniônico na faixa de 0 a 0,5 mg/L. Os ensaios foram realizados no pH natural das diferentes matrizes aquosas, visto que o objetivo do estudo é o reúso, e, portanto, deve-se adicionar quantidades mínimas de reagentes. Além disso, o PAC possui uma ampla faixa de aplicação de pH e, por ser parcialmente neutralizado, reduz a necessidade de correção desse parâmetro (DUAN e GREGORY, 2003).

Quando a água de alimentação dos módulos de osmose inversa passam pelo processo de coagulação utilizando sulfato de alumínio, em geral, há uma incrustação severa das membranas, resultante da interação de resíduos de alumínio com a sílica



naturalmente presente na matriz aquosa. A utilização do policloreto de alumínio (PAC) é benéfica, visto que possui menor possibilidade de ocasionar incrustações (GABELICH *et al.*, 2006). Ademais, ZOUBOULIS *et al.* (2008) mostrou que o PAC possui eficiência semelhante ao sulfato de alumínio no tratamento de água quando utilizado em menores dosagens, além de oferecer uma filtração direta mais eficiente e estável em termos de ciclo de filtração e turbidez.

O emprego de polieletrólitos em concentrações baixas, de 0,1 a 1 mg/L, antecedendo o filtro de areia, auxilia na geração de água com melhor qualidade, além de estender a carreira de filtração, gerar menos lodo, diminuir os custos com produtos químicos e aumentar a remoção de turbidez, cor e carbono orgânico total (COT) (AMIRTHARAJAH, 1988; DI BERNARDO, 2003). Assim, a concentração máxima de floculante aplicada foi de 0,5 mg/L.

As **Tabelas 40, 41 e 42**, sumarizam os resultados obtidos nos ensaios *jar-test* realizados para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente. A linha destacada nas referidas **Tabelas 40 a 42** representa a melhor condição dentre as testadas para o tratamento em questão.

**Tabela 40** – Resultados dos ensaios de *jar-test* para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a água do Corpo receptor (RIO).

Coagulante (PAC)						
PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade (μS/cm)	Cor (uH)	Turbidez (NTU)
RIO	-	74 ± 1	7,57	622,3	158	15,47
50	0,5	39 ± 4	7,60	622,5	36	2,803
40	0,5	42 ± 4	7,61	620,9	39	2,394
30	0,5	50 ± 1	7,61	618,7	70	7,035
20	0,5	47 ± 1	7,61	616,7	130	12,17
10	0,5	73 ± 1	7,66	612,7	137	12,63
0	0,5	71 ± 1	7,65	612,1	139	12,28
Floculante (Polieletrólito aniônico)						
RIO	-	74 ± 4	7,37	637,1	153	15,04
40	0,5	44 ± 4	7,63	631,7	50	2,680
40	0,4	43 ± 5	7,71	631,1	49	2,685
40	0,3	43 ± 3	7,70	630,1	50	2,929
40	0,2	41 ± 6	7,71	631,4	48	2,574
40	0,1	44 ± 5	7,71	633,8	50	2,862
40	0,0	46 ± 1	7,73	632,1	52	5,862

**Tabela 41** - Resultados dos ensaios de *jar-test* para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a mistura água do Corpo receptor e efluente proveniente do MBBR (RM).

Coagulante (PAC)						
PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	Cor (uH)	Turbidez (NTU)
RM	-	$36 \pm 5$	7,62	687,7	79	10,70
50	0,5	$24 \pm 2$	6,73	713,3	11	0,020
40	0,5	$25 \pm 2$	7,51	684,4	13	0,020
30	0,5	$25 \pm 2$	7,58	682,1	15	0,020
20	0,5	$23 \pm 3$	7,66	681,3	14	0,020
10	0,5	$24 \pm 3$	7,30	689,8	24	0,930
0	0,5	$27 \pm 2$	6,85	687,7	47	2,770
Floculante (Polieletrólito aniônico)						
RM	-	$38 \pm 1$	7,66	690,4	79	9,630
20	0,5	$23 \pm 1$	7,72	680,7	<b>13</b>	<b>0,020</b>
20	0,4	$22 \pm 2$	7,62	681,7	15	0,020
20	0,3	$21 \pm 2$	7,66	683,0	17	0,130
20	0,2	$23 \pm 2$	7,71	682,8	13	0,160
20	0,1	$22 \pm 0$	7,79	682,3	15	0,280
20	0,0	$25 \pm 1$	7,66	681,9	25	1,630

**Tabela 42** - Resultados dos ensaios de *jar-test* para determinação da concentração ótima de coagulante e floculante para a mistura água do Corpo receptor, efluente proveniente do MBBR e efluente da indústria de lubrificantes (RML).

Coagulante (PAC)						
PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Cor (uH)	Turbidez (NTU)
RML	-	$33 \pm 1$	7,53	647,1	67	9,160
50	0,5	$20 \pm 1$	7,55	636,2	<b>8</b>	<b>0,220</b>
40	0,5	$20 \pm 1$	7,51	633,4	12	0,340
30	0,5	$20 \pm 1$	7,49	632,2	14	0,410
20	0,5	$22 \pm 1$	7,55	631,5	16	0,770
10	0,5	$29 \pm 1$	7,60	631,2	27	1,600
0	0,5	$26 \pm 1$	7,75	628,8	24	1,500
Floculante (Polieletrólito aniônico)						
RML	-	$32 \pm 3$	7,43	612,9	63	9,670
20	0,5	$20 \pm 1$	7,65	627,0	18	0,810
20	0,4	$19 \pm 3$	7,52	622,7	20	0,730
20	0,3	$19 \pm 4$	7,57	617,7	18	0,760
20	0,2	$22 \pm 4$	7,58	624,3	18	0,720
20	0,1	$20 \pm 2$	7,64	620,0	21	0,830
20	0,0	$20 \pm 4$	7,42	624,7	23	0,880

A concentração ótima de coagulante para a água RIO foi determinada considerando os valores de DQO, cor e turbidez após o teste. Já para as misturas RM e RML, foram considerados somente os resultados de cor e turbidez, uma vez que a DQO, o pH e a condutividade apresentaram comportamento semelhante para todas as concentrações de PAC.

Determinada a concentração ótima de coagulante, seguiu-se com os ensaios com diferentes concentrações de polieletrólito. Novamente, o pH, a condutividade e a DQO não variaram de maneira significativa utilizando diferentes concentrações de floculante, possivelmente devido às baixas concentrações aplicadas. Portanto, a concentração ótima do polieletrólito foi definida a partir dos valores de turbidez e cor das águas clarificadas.

Na determinação das melhores condições do processo de coagulação/floculação, considerou-se o possível impacto ocasionado pelo alumínio residual nas membranas de osmose e seu custo. Deste modo, os valores de concentração ótima de coagulante e floculante para a água RIO foram de 40 mg/L e 0,2 mg/L e para as matrizes RM e RML foram de 20 mg/L e 0,2 mg/L, respectivamente. Nota-se que, como as matrizes RM e RML possuíam características similares, a concentração ótima de coagulante requerida para ambos foi a mesma.

### **5.13.2. Filtro de Areia**

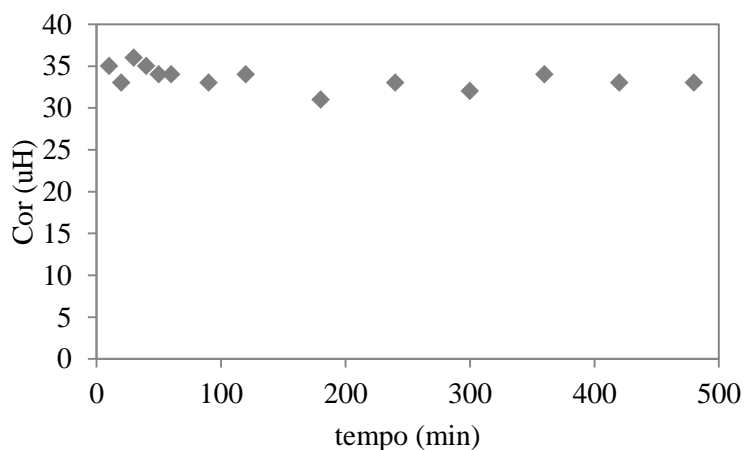
O efluente clarificado do processo de coagulação/floculação foi direcionado a um filtro de areia, processo de filtração descendente, com uma taxa de alimentação de  $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ , a fim de remover sólidos suspensos. Após a alimentação do filtro de areia com água destilada por 1 h, iniciou-se a alimentação do filtro com as matrizes aquosas estudadas (RIO, RM e RML). A coleta de amostra na saída do filtro foi realizada de 10 em 10 min na primeira hora e, em seguida, a cada 1 h. A carreira de filtração para a água RIO foi de 8 h e para as matrizes RM e RML foi de 9 h.

A simulação do processo de filtração não está associada às dimensões do recipiente que contém o meio e sim às características dos grãos de areia como: coeficiente de uniformidade, distribuição granulométrica, espessura do meio filtrante, tamanho efetivo, entre outras. Porém, é importante considerar o efeito de parede na definição do diâmetro da coluna, uma vez que oferece caminhos preferenciais (DI BERNARDO, 2003).

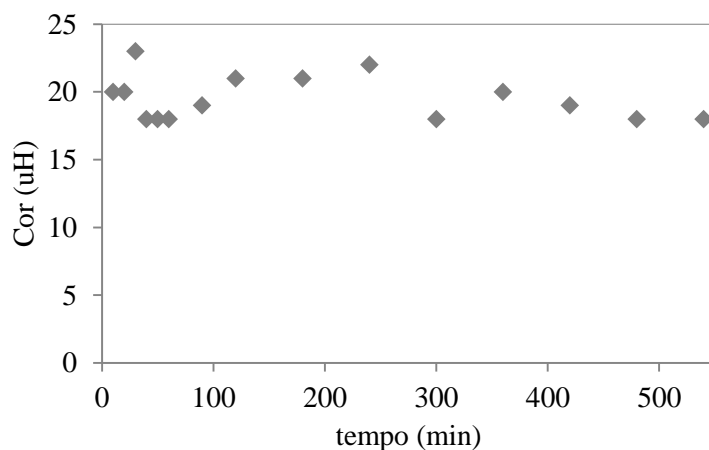
Uma relação importante para avaliar a reprodutibilidade do filtro é a relação D/d (D – diâmetro e d - tamanho efetivo do meio filtrante), na qual a variação de 26 a 6.000 não afeta a perda de carga, turbidez média e contagem de partículas, após o amadurecimento do filtro de areia (LANG *et al.*, 1993). A coluna utilizada no filtro de areia deste estudo representa de forma adequada um processo real, visto que sua relação D/d era de 37.

Desta forma, ao longo da carreira de filtração, foram monitorados o pH, a condutividade, cor, turbidez, DQO total, nitrogênio amoniacal e carbono orgânico total. O pH permaneceu praticamente invariável e o mesmo aconteceu com a condutividade, uma vez que o filtro de areia não remove sais.

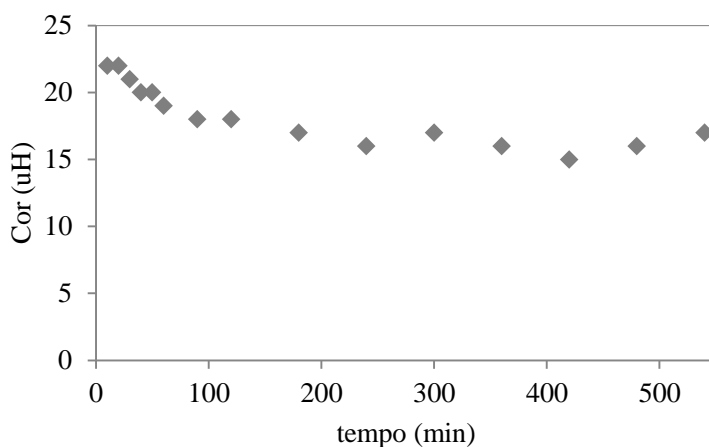
As **Figuras 45, 46 e 47** mostram os valores referentes à cor ao longo das carreiras de filtração para as três matrizes. A cor na entrada do filtro era de 47 uH, 26 uH e 27 uH, sendo reduzida a 36 uH, 22 uH e 22 uH para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente.



**Figura 45** – Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.

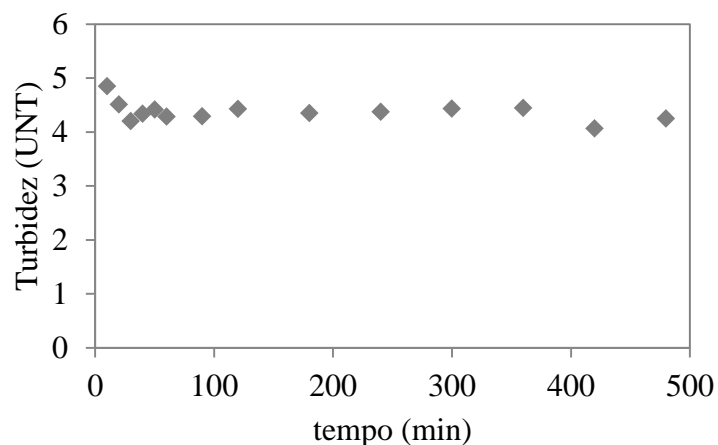


**Figura 46** – Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.

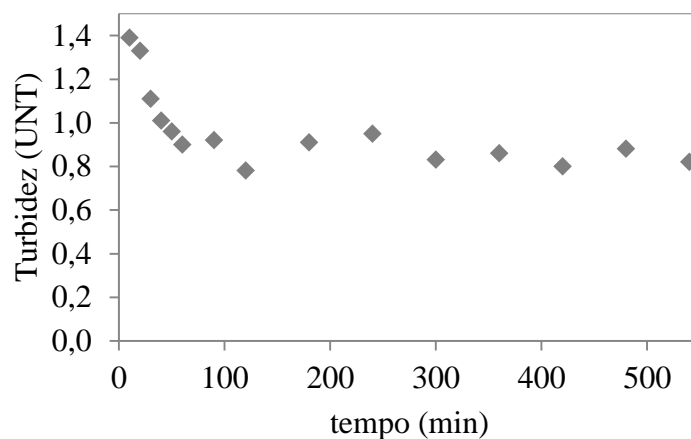


**Figura 47** - Valores de cor medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.

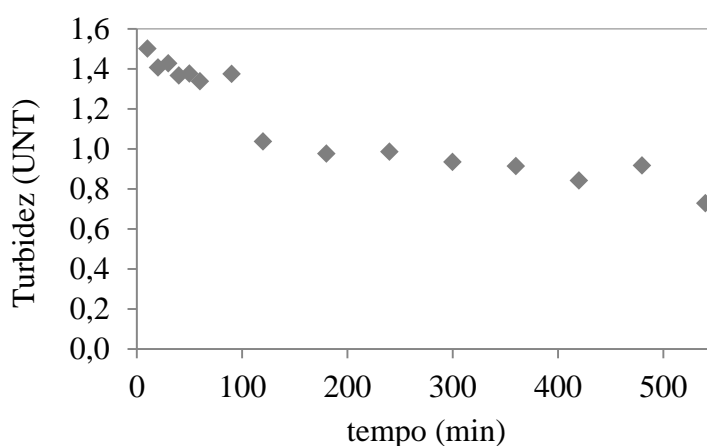
As **Figuras 48, 49 e 50**, mostram o perfil da turbidez ao longo das carreiras de filtração para as matrizes RIO, RM e RML. Observa-se que, na etapa inicial de amadurecimento do filtro, durante a qual as impurezas começam a ser retidas, há uma maior redução da turbidez, que se estabiliza ao longo da carreira (DI BERNARDO, 2003; HOWE *et al.*, 2012).



**Figura 48** – Valores de turbidez medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.



**Figura 49** – Valores de turbidez medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.



**Figura 50** - Valores medidos de turbidez ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.

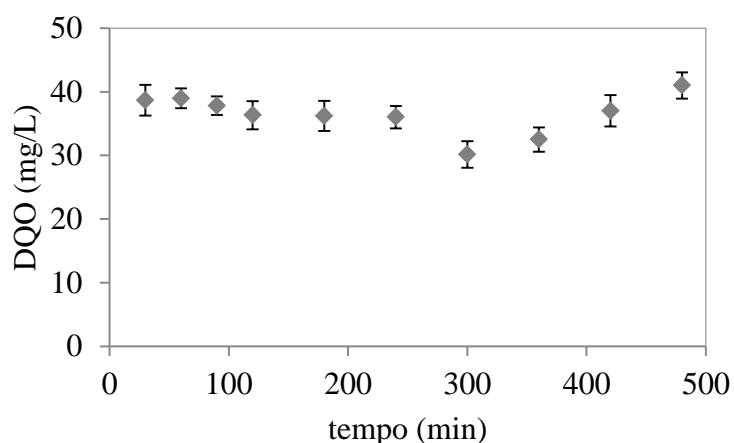
A filtração rápida descendente reduziu a turbidez da água RIO de 7,1 UNT para 4,1 UNT, o que representa uma eficiência de 42 %. Essa redução era esperada, pois



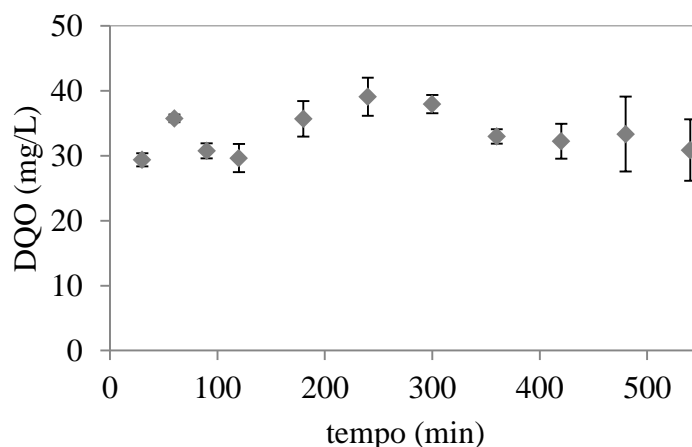
como mencionado por METCALF e EDDY (2003), quando o filtro de areia é alimentado com um efluente ou água com turbidez maior que 5 a 7 UNT, a turbidez da água filtrada será maior que 2 UNT. A matriz RM possuía turbidez de 2,4 UNT na entrada e após a filtração de 1,1 UNT, ou seja, uma remoção de 54 %. Por sua vez, a matriz RML possuía uma turbidez de 2,2 UNT na entrada e após a filtração de 0,95 UNT, representando eficiência de remoção de 57 %.

As matrizes RM e RML após o filtro de areia apresentaram baixa turbidez e boa qualidade em geral, ao contrário da água RIO, que na saída do filtro apresentou turbidez considerada elevada para o processo. Além disso, as misturas RM e RML apresentaram-se melhores que a água pura, influenciando assim nas etapas subsequentes do tratamento.

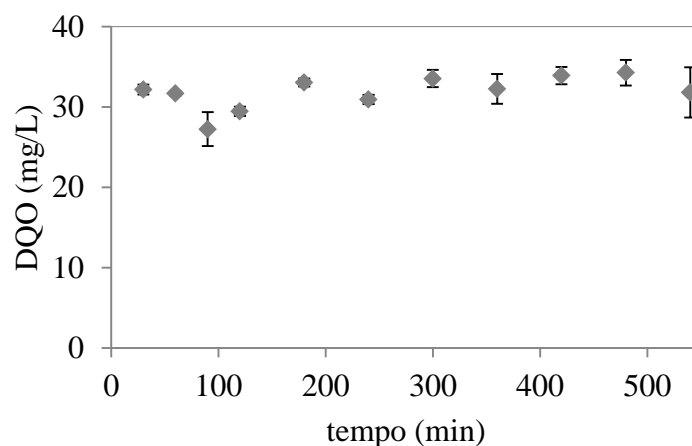
Em relação à DQO<sub>t</sub>, observa-se, pelas **Figuras 51, 52 e 53**, que os valores obtidos foram parecidos, com uma leve oscilação ao longo da carreira de filtração. As matrizes RIO, RM e RML apresentaram uma DQO média na saída do filtro de areia de  $36 \pm 3$  mg/L,  $33 \pm 3$  mg/L e  $32 \pm 2$  mg/L, respectivamente, valores esses que variaram pouco em comparação aos da entrada do filtro, que foram de 46 mg/L, 38 mg/L e 32 mg/L para as águas RIO, RM e RML, respectivamente.



**Figura 51** – Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.

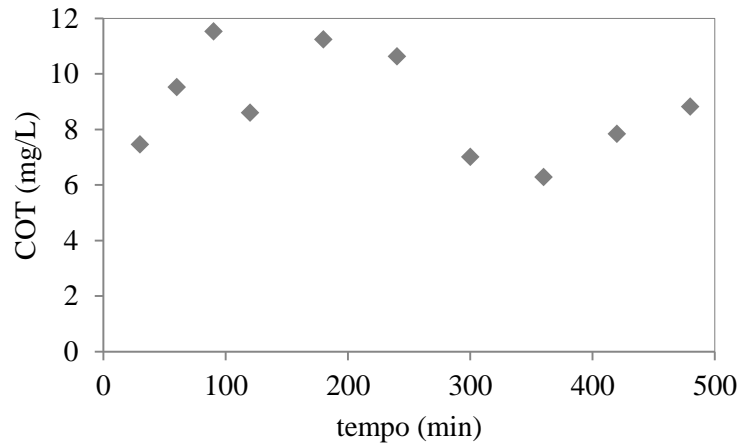


**Figura 52** – Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.

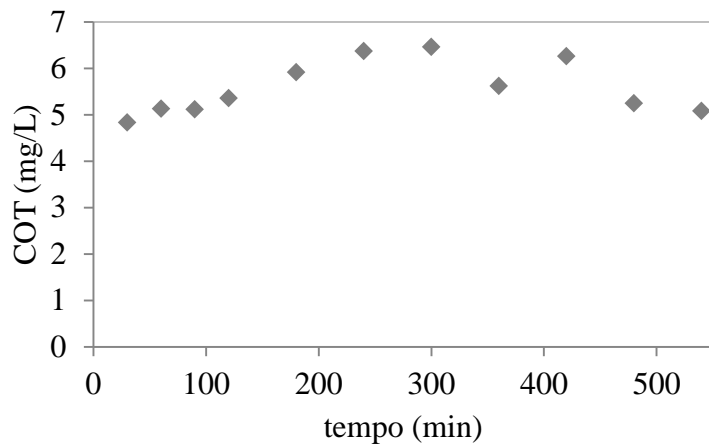


**Figura 53** - Valores de DQO medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.

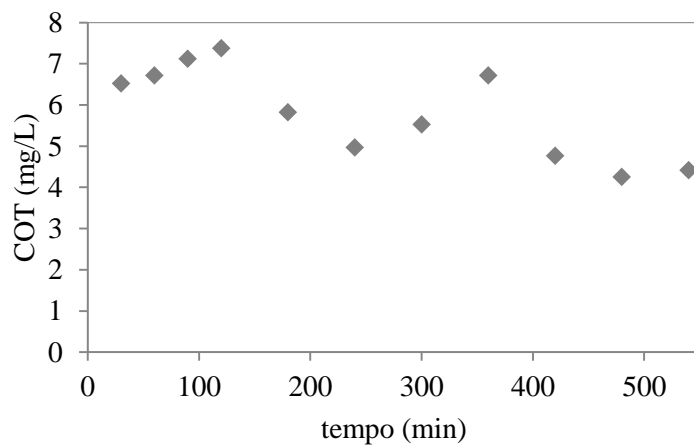
Outra medida da concentração de matéria orgânica presente nas diferentes matrizes foi a do carbono orgânico total, conforme mostrado nas **Figuras 54, 55 e 56**. Nota-se que os valores apresentaram oscilações, visto que a determinação de COT não é precisa em faixas mais baixas. Os valores de COT variaram de 6,3 a 11,5 mg/L e média de 8,9 mg/L para a água RIO, de 4,8 a 6,5 mg/L e média 5,6 mg/L para a matriz RM e de 4,3 a 7,4 mg/L e média de 5,8 mg/L para a matriz RML. Baseado nesses valores e nos da entrada do filtro de areia 10,7 mg/L, 6,7 mg/L e 6,0 mg/L para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente, pode-se considerar que não houve remoção de COT pelo filtro de areia.



**Figura 54** - Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.

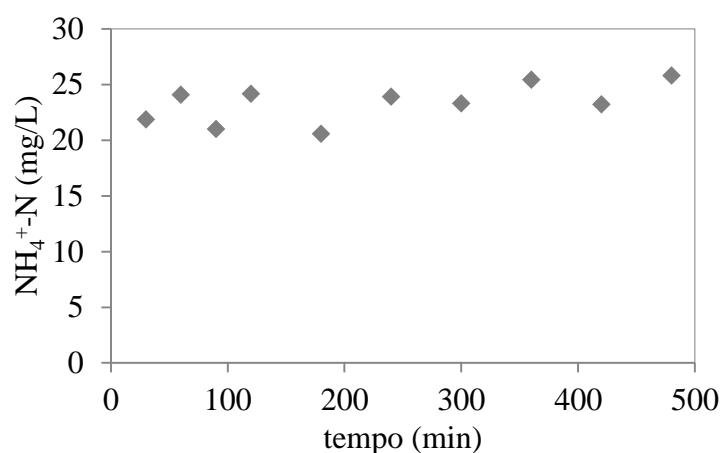


**Figura 55** – Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.

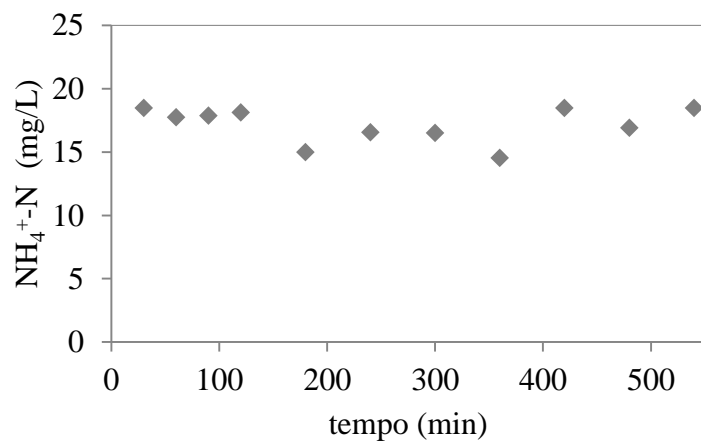


**Figura 56** - Valores de carbono orgânico total ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.

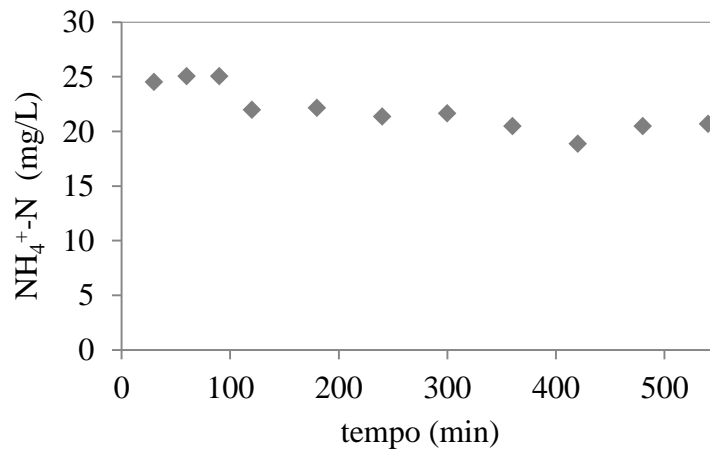
Em relação ao nitrogênio amoniacal, as águas filtradas apresentaram resultados praticamente estáveis ao longo da carreira de filtração, como mostrado nas **Figuras 57, 58 e 59**, com valores médios de 25 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+/L</sup>, 18 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+/L</sup> e 21 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+/L</sup> na entrada e 23 ± 2 mgNH<sub>4</sub><sup>+-N/L</sup>, 17 ± 1 mgNH<sub>4</sub><sup>+-N/L</sup> e 22 ± 2 mgNH<sub>4</sub><sup>+-N/L</sup> na saída do filtro para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente. É importante salientar que não era esperada remoção de nitrogênio amoniacal pelo filtro de areia. No entanto, esse é um parâmetro de grande importância nas águas para reúso e deve ser monitorado em todas as etapas do tratamento antes da osmose inversa.



**Figura 57** - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da água RIO.



**Figura 58** - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da matriz RM.



**Figura 59** - Valores de amônia medidos ao longo do período de filtração rápida da matriz RML.

De maneira geral, o filtro de areia mostrou-se estável em relação aos parâmetros avaliados e diminuiu consideravelmente a cor e turbidez durante a carreira de filtração. Sabe-se que baixos valores de turbidez são requeridos para a alimentação de módulos de osmose inversa.

### 5.13.1. Filtro Cartucho

Em processos de osmose inversa, é comum à utilização de filtros cartucho antes da bomba de alimentação a fim de proteger a membrana e remover macropartículas. No entanto, nesse processo não ocorre remoção expressiva de sólidos suspensos, SDI e turbidez (KUCERA, 2015).

Nessa etapa do tratamento, as matrizes provenientes do filtro de areia foram filtradas em um filtro cartucho de microfibras de polipropileno (descartável), que gradualmente se torna mais denso na direção radial, com retenção nominal de 1 µm.

As **Tabelas 43, 44 e 45** mostram os resultados obtidos para as matrizes RIO, RM e RML na entrada (saída do filtro de areia) e saída do filtro cartucho.

**Tabela 43** – Caracterização da água RIO na entrada e saída do filtro cartucho.

Parâmetro	Entrada	Saída
pH	7,53	7,49
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	612,2	608,6
Turbidez (NTU)	4,12	2,61
Cor (uH)	36	28
DQO (mg/L)	$39 \pm 3$	$37 \pm 1$
COT (mg/L)	6,7	7,7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	25,43	24,57

**Tabela 44** - Caracterização da matriz RM na entrada e saída do filtro cartucho.

Parâmetro	Entrada	Saída
pH	7,6	7,6
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	631,8	632,9
Turbidez (NTU)	1,14	0,84
Cor (uH)	22	20
DQO (mg/L)	$34 \pm 1$	$34 \pm 3$
COT (mg/L)	5,2	5,0
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	18,79	19,21

**Tabela 45** - Caracterização da matriz RML na entrada e saída do filtro cartucho.

Parâmetro	Entrada	Saída
pH	7,54	7,45
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	613,3	612,1
Turbidez (NTU)	0,95	0,69
Cor (uH)	22	18
DQO (mg/L)	$31 \pm 1$	$28 \pm 3$
COT (mg/L)	6,0	6,9
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	17,24	17,69

Para as três matrizes, o principal impacto do uso do filtro cartucho foi à redução da turbidez e da cor. A remoção de turbidez foi de 37 %, 26 % e 27 % enquanto a remoção de cor foi de 22 %, 9 % e 18 % para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente. Esses resultados são satisfatórios, uma vez que o filtro cartucho remove uma parcela da turbidez e da cor. No entanto, o efluente do filtro cartucho obtido para os três casos não atende aos parâmetros requeridos para a alimentação nos módulos de osmose inversa.

A qualidade da água requerida para a alimentação do módulo de osmose inversa está sintetizada na **Tabela 46**. Essas características da água de alimentação minimizam o potencial de incrustação da membrana usada nesse processo de separação.

**Tabela 46** – Qualidade requerida para água de alimentação da membrana de osmose inversa a fim de minimizar sua incrustação. Adaptado de KUCERA (2015).

Espécie	Medida	Valor
Sólidos suspensos	Turbidez	Menor que 1 UNT
Coloides	SDI	Menor que 5
Orgânicos	Concentração de carbono orgânico total (COT)	Menor que 3 mg/L
Cor	Unidade de cor	Menor que 3 uH

Das três matrizes, a água RIO foi a única que apresentou turbidez superior a 1 UNT, que é tida como requisito essencial para alimentação dos módulos de osmose. Além disso, da mesma forma que as demais matrizes na saída do filtro cartucho, a água RIO possuía cor, COT e turbidez acima do desejável, e as possíveis causas estão sintetizadas na **Tabela 46**. Assim, as matrizes necessitam de um pré-tratamento adicional antes de serem enviadas para um módulo de osmose. Adicionalmente, foram realizados testes de SDI para determinar o potencial de incrustação das matrizes aquosas.

### 5.13.2. Índice de densidade de sedimentos - SDI<sub>15</sub>

Os ensaios de SDI foram realizados com as matrizes provenientes do filtro cartucho a fim de avaliar o seu potencial de incrustação nas membranas de osmose inversa. Os ensaios de SDI foram realizados nesta etapa visto que atualmente apenas o filtro cartucho precede a osmose inversa na ETA existente no completo industrial.

O teste de SDI foi realizado somente para as misturas RM e RML, uma vez que o teste é aplicável para matrizes com turbidez inferior a 1 UNT (ASTM D4180-07). Ao longo do teste, observou-se que as duas matrizes possuíam capacidade incrustante devido à rápida queda de fluxo apresentada durante a permeação. Dessa forma, optou-se por coletar 100 mL de amostra em  $t_i$  e  $t_f$ , o teste SDI realizado foi o padrão de 15 min, **Equação (5)**.

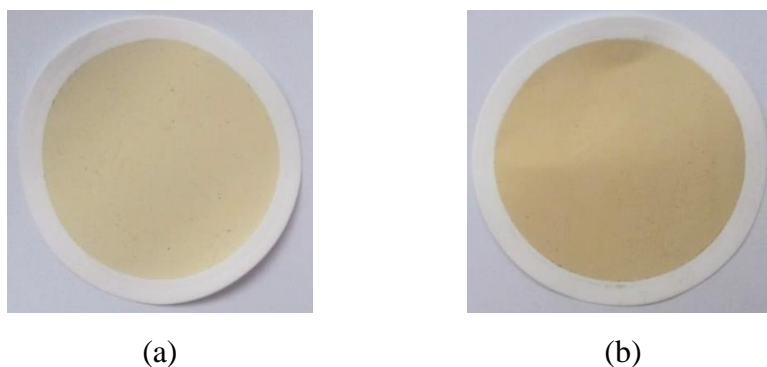
Os valores de  $SDI_{15}$  obtidos para as misturas RM e RML após o filtro cartucho a 22 °C foi de 5,54 e 5,73 respectivamente. Como esses valores são superiores a 5, não é recomendado alimentar os módulos de osmose com essas matrizes. A **Tabela 14** apresenta os valores de  $SDI_{15}$  para os quais a água é dita como aceitável ou inaceitável para alimentar os módulos de osmose inversa.

Para reduzir o potencial de incrustação a um nível aceitável, é necessário que o SDI seja menor que 3. Assim, a adição de uma pré-filtração com membranas de ultrafiltração ao sistema de osmose inversa é necessária, pois normalmente produz água com  $SDI_{15}$  menor que 2, proporcionando à membrana de osmose inversa um desempenho estável e um possível aumento de 20 % do fluxo (BAKER, 2008; KUCERA, 2015; LORAIN *et al.*, 2007; VEDAVYASAN, 2007; WOLF *et al.*, 2005).

Além disso, observa-se que o fato de a turbidez ser menor que 1 UNT não implica em resultados baixos de SDI, uma vez que não há uma correlação direta entre os dois parâmetros (BAKER, 2008; KUCERA, 2015).

Como as membranas utilizadas no teste de  $SDI_{15}$  tanto para a matriz RM quanto para a RML apresentaram em sua superfície um filme de coloração amarela/marrom, como mostrado na **Figura 60**, é possível que a origem da incrustação e queda de fluxo se deva a substâncias orgânicas, as quais interagem com a superfície e poros da membrana interferindo nos valores de SDI (AMY e CHO, 1999; MOSSET *et al.*, 2008).





**Figura 60** – (a) teste SDI<sub>15</sub> da mistura RM e (b) mistura RML.

### 5.13.3. Ultrafiltração (UF)

#### 5.13.3.1. Avaliação do Fluxo de Permeado

Nesta etapa do trabalho, primeiramente foi realizada a determinação da permeabilidade das membranas. A **Tabela 47** sumariza os resultados de permeabilidade obtidos no laboratório e os fornecidos pelos fabricantes para as membranas de ultrafiltração UP010 P e UH050 P.

**Tabela 47** – Permeabilidades obtidas no laboratório (Lab) e as fornecidas pelo fabricante (Fab) das membranas UP010 P e UH050 P.

Membrana	Permeabilidade Lab (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	Permeabilidade Fab (L/m <sup>2</sup> .h.bar)
UP010 P	34,9	≥ 50
UH050 P	227,9	≥ 85

Observa-se que o valor de permeabilidade obtido para a membrana UH050 P é condizente com o fornecido pelo fabricante, já o valor da permeabilidade da membrana UP010 P determinada no laboratório se apresentou levemente inferior à fornecida pelo fabricante, provavelmente devido a possíveis impurezas contidas no módulo de filtração.

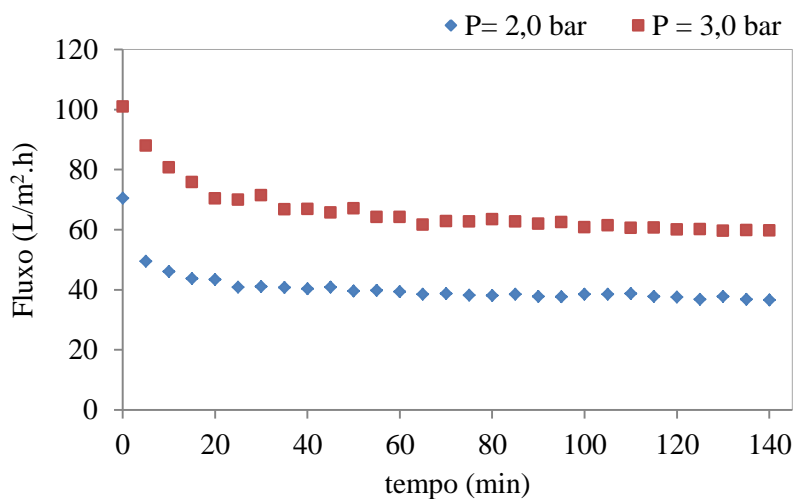
A fim de avaliar a hidrofobicidade das membranas, realiza-se a medida do ângulo de contato. Essa determinação fornece uma abordagem sobre a interação da água com a superfície da membrana, de forma que quanto maior o ângulo de contato, mais fraca é a interação entre a superfície da membrana e a água (MIYOSHI *et al.*, 2015). A

**Tabela 48** mostra os ângulos de contato das membranas UP010 P e UH050 P obtidos por diferentes pesquisadores. Observa-se que as duas membranas são hidrofílicas, visto que possuem ângulo de contato menor que 90° (ACS,2014).

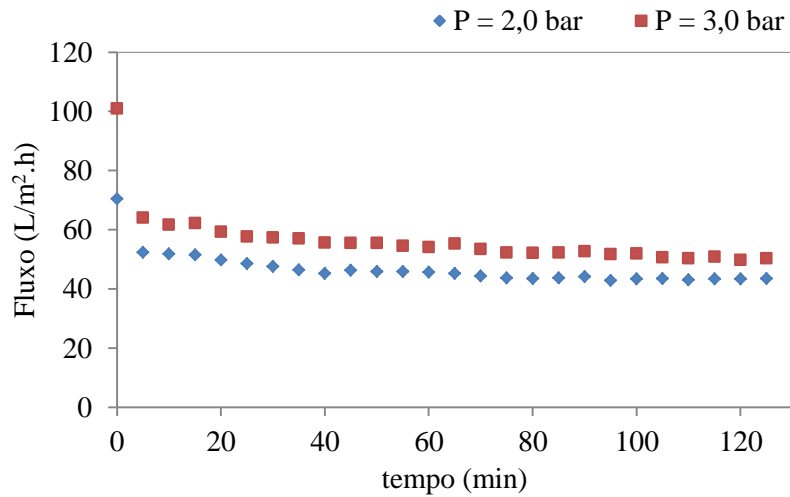
**Tabela 48** – Ângulos de contato referentes às membranas UP010 P e UH050 P.

Ângulo de contato (°)	Fonte
Membrana UH050 P (Microdyn-Nadir)	
64 ± 5	PURO <i>et al.</i> (2011)
66,72 ± 1,31	ELCIK <i>et al.</i> (2016)
Membrana UP010 P (Microdyn-Nadir)	
74 ± 1,3	WANG <i>et al.</i> (2018)

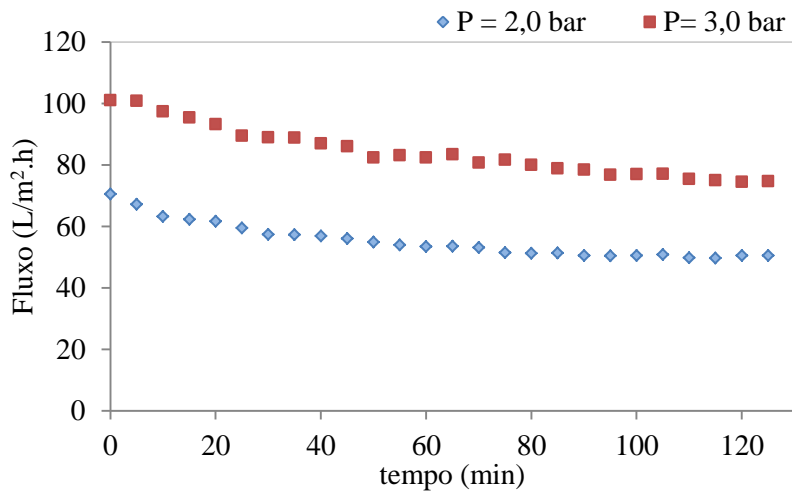
Foi avaliado o fluxo de permeado em função do tempo para a membrana UH050 P nas pressões de 1,0 a 3,0 bar e para a membrana UP010 P nas pressões de 2,0 e 3,0 bar. As **Figuras 61 a 66** mostram o fluxo de permeado ao longo do tempo para as matrizes RIO, RM e RML provenientes da saída do filtro cartucho.



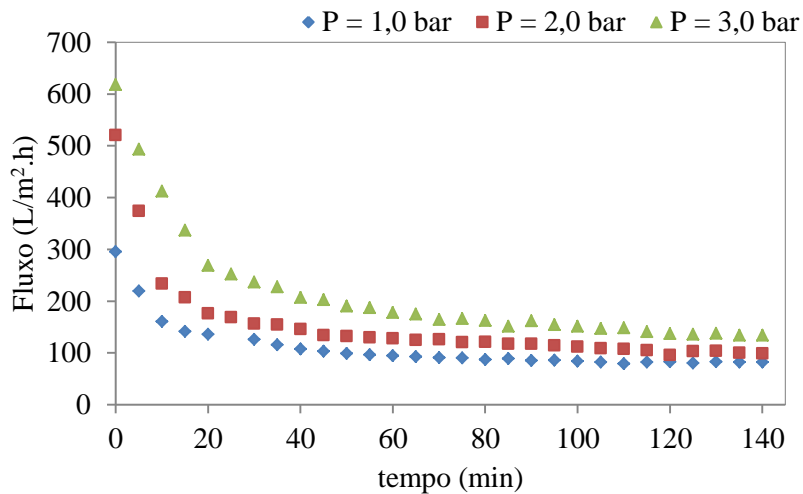
**Figura 61** - Fluxo da água do RIO proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P.



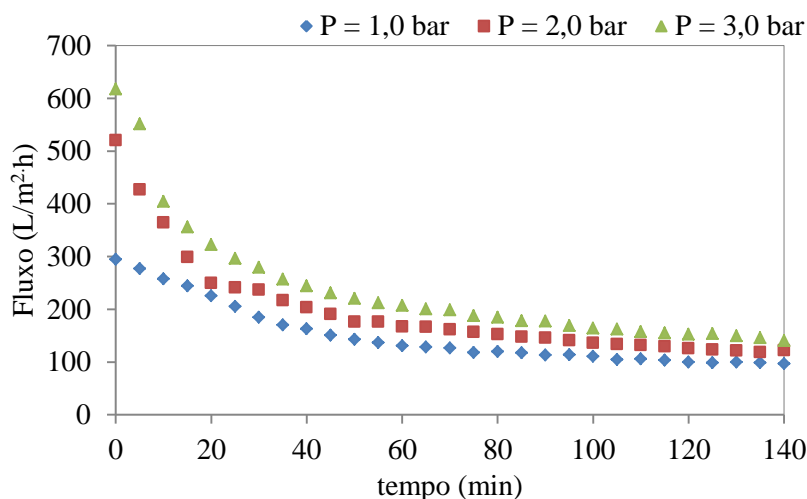
**Figura 62** – Fluxo da matriz RM proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P.



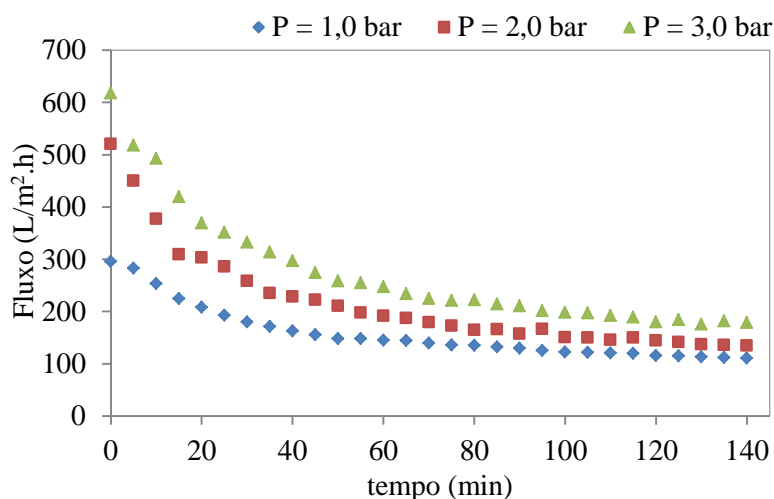
**Figura 63** - Fluxo da matriz RML proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UP010 P.



**Figura 64** - Fluxo da água do RIO proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P.



**Figura 65** – Fluxo da matriz RM proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P.



**Figura 66** – Fluxo da matriz RML proveniente do filtro cartucho em função do tempo para as pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar em membrana de ultrafiltração UH050 P.

Pela análise dos fluxos de permeado obtidos durante o processo de ultrafiltração com as membranas de UP010 P e UH050 P, observa-se que a membrana UH050 P apresentou maior fluxo de permeado nas pressões avaliadas devido ao seu maior caráter hidrofílico (PESH), permeabilidade e poros, em comparação com a membrana UP010 P.

A partir das **Figuras 61 a 66**, observa-se ainda que a permeação com a membrana UH050 P apresentou inicialmente um rápido declínio do fluxo de permeado, semelhante a uma exponencial. Já no experimento com a membrana UP010 P, a queda do fluxo ocorreu de forma mais suave. Uma possível justificativa é que quando a membrana possui poros maiores, as partículas que ocasionam o *fouling* adentram seus

poros com facilidade gerando seu bloqueio e incrustações (WANG *et al.*, 2018). Além disso, a maior permeabilidade da membrana UH050 P leva inicialmente a um aumento da concentração de partículas nas proximidades de sua superfície (concentração por polarização), provocando deste modo maior taxa de formação de torta e declínio de fluxo (LIN *et al.*, 2004).

O perfil de variação do fluxo de permeado apresentado pela membrana UP010 P e UH050 P pode ser explicada em três etapas. Na primeira, o poro é parcialmente bloqueado por partículas que diminuem a área efetiva de filtração, ocasionando uma rápida queda do fluxo. No segundo estágio, forma-se uma camada sobre a superfície da membrana chamada de *torta* que aumenta a resistência e diminui o fluxo gradualmente. Por fim, numa terceira etapa, o fluxo se aproxima do estado estacionário (JUANG *et al.*, 2007).

Ademais, nota-se que o acréscimo na pressão ocasionou aumento no fluxo de permeado. HUANG *et al.* (2014) e LIN *et al.* (2004) notaram que com o aumento da pressão transmembrana (TMP), houve um aumento do fluxo de permeado, e que o declínio do fluxo ocorreu nos estágios iniciais e então atingiu um valor estável.

Observa-se que o fluxo de permeado nas membranas foi na ordem RIO < RM < RML, compatível com a turbidez apresentada pela matriz aquosa usada na alimentação do módulo de ultrafiltração que era de 2,61, 0,84 e 0,69 UNT para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente. Ou seja, observou-se que quanto maior a turbidez, menor o fluxo. XIA *et al.* (2004) corroboraram essa afirmativa ao avaliarem o desempenho em termos de fluxo e qualidade da água tratada, a fim de produzir água potável. Os autores concluíram que quando a UF foi realizada com água com 20 UNT de turbidez, o fluxo da membrana diminuiu 50 % após 1 h, porém quando a turbidez do efluente era de 450 UNT, a mesma redução de fluxo foi observada depois de apenas 10 min de filtração. A membrana UP010 P alimentada com RM não apresentou esse comportamento, provavelmente devido a alguma alteração na pressurização do sistema de permeação.

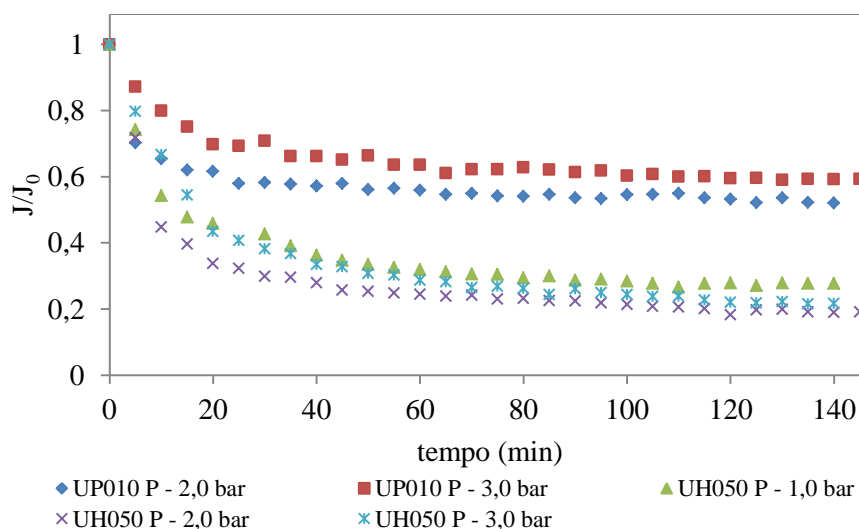
LUO *et al.* (2012), ao utilizar a membrana de ultrafiltração UH050 P melhorada por cisalhamento no tratamento de um efluente sintético simulando um efluente de laticínios, também observaram uma rápida queda inicial do fluxo de permeado. No entanto, apesar do perfil de fluxo da membrana ter sido diferente em comparação com outras membranas avaliadas, o fluxo final (taxa de redução de volume = 12) era quase o

mesmo. Os autores comentaram que inicialmente o fluxo de permeado depende das propriedades da membrana, enquanto que a longo prazo o mesmo é controlado pela interação com a incrustação depositada.

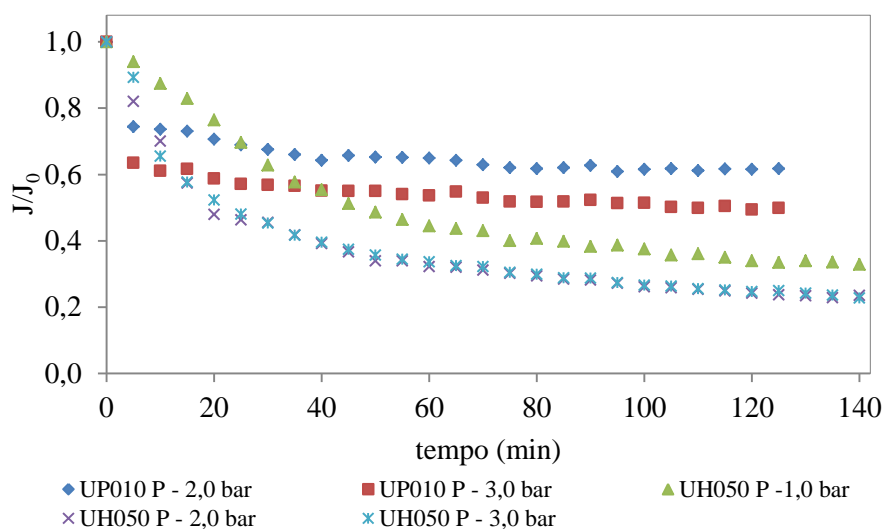
ELCIK *et al.* (2016), ao estudarem as incrustações ocasionadas por células de microalgas em membrana de microfiltração com tamanho de poro 0,20  $\mu\text{m}$  e de ultrafiltração com *cut-off* de 150 kDa (PES), 50 kDa (PESH) e 30 kDa (RC-celulose regenerada), relataram que as membranas de MF apresentaram queda mais rápida no fluxo do que as de UF e que todas as membranas (MF e UF) utilizadas no estudo apresentaram incrustações reversíveis e irreversíveis. No entanto, as membranas de MF foram mais vulneráveis a incrustações irreversíveis do que as membranas de UF, sendo a membrana UH050 P a que apresentou o melhor desempenho em termos de incrustação reversível. Os autores ainda observaram que as incrustações reversíveis diminuíram enquanto as irreversíveis aumentaram gradualmente.

WANG *et al.* (2018), ao realizarem uma investigação do desempenho e formação de incrustações no processo integrado de lodo granular aeróbio e UF + NF, concluíram que a integração fornece alta remoção de poluentes e água com qualidade para reúso. Nesse tratamento, a membrana de ultrafiltração utilizada UP010 P apresentou declínio de fluxo de aproximadamente 15 %.

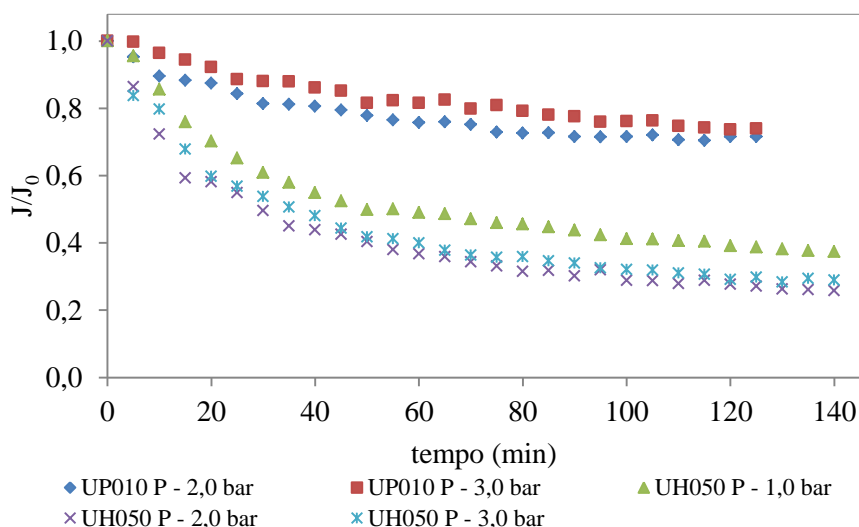
As **Figuras 67 a 69** mostram o fluxo normalizado das membranas UP010 P e UH050 P no decorrer do ensaio de permeação.



**Figura 67** - Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da água RIO proveniente do filtro cartucho.



**Figura 68** - Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da matriz RM proveniente do filtro cartucho.



**Figura 69** – Fluxos normalizados das membranas UP010 P e UH050 P ao longo do período de filtração da matriz RML proveniente do filtro cartucho.

Observa-se pelas **Figuras 67 a 69** que a membrana de ultrafiltração UH050 P apresentou um rápido declínio do fluxo normalizado no início do processo, embora para as pressões 2 e 3 bar o valor do fluxo normalizado final foi semelhante e um pouco inferior ao obtido a 1 bar. Já a membrana UP010 P apresentou uma leve queda nos valores de fluxo normalizado ao longo da permeação, por motivos explicados anteriormente, como a polarização por concentração nos tempos iniciais de filtração, o *fouling* e o *cut-off* das membranas.

A **Tabela 49** sintetiza os valores de fluxo normalizado final (após 140 min de experimento) para as membranas UP010 P e UH050 P usando como alimentação as matrizes RIO, RM e RML.

**Tabela 49** – Valores de fluxo normalizado no final da permeação das águas RIO, RM e RML provenientes do filtro cartucho.

Membrana	UP010 P		UH050 P		
	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
RIO	0,52	0,60	0,28	0,19	0,22
RM	0,62	0,50	0,32	0,24	0,23
RML	0,72	0,74	0,37	0,26	0,29

Observa-se que o fluxo normalizado apresentou decaimento maior na membrana UH050 P, que chegou a apresentar até 19 % do fluxo da água pura. A membrana UP010 P chegou ao mínimo de 50% do fluxo da água pura. De acordo com HABERT *et al.* (2006), o fluxo de uma membrana de ultrafiltração pode diminuir de tal forma que pode chegar a 10 % do fluxo de permeado com água pura. Essa diferença se deve a fenômenos como polarização de concentração e adsorção de partículas sobre a membrana.

Visualizando as fotografias das membranas após os experimentos de permeação, (**Figura 70 a 75**), é possível observar um filme formado sobre a superfície das mesmas. O filme foi mais visível na membrana UH050 P, o que corrobora com a formação do *fouling* ao longo do processo e o rápido declínio do fluxo. Ademais, a cor do filme formado sobre as membranas indica que a possível causa da incrustação das membranas é a presença de substâncias orgânicas, assim como foi mostrado durante a descrição do teste SDI<sub>15</sub>.





UP010P - 2,0 bar



UP010P - 3,0 bar

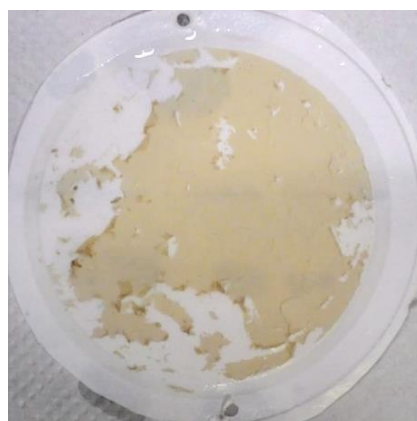
**Figura 70** - Fotografias das membranas UP010P após permeação da água RIO proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.



UH050 P – 1,0 bar



UH050 P – 2,0 bar

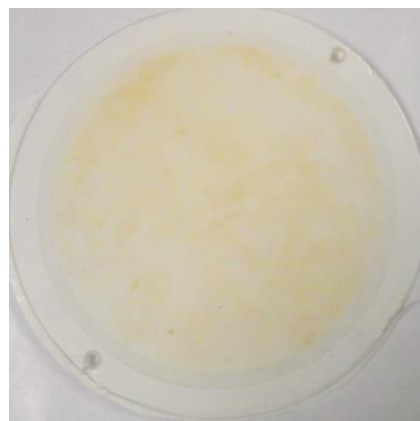


UH050 P – 3,0 bar

**Figura 71** – Fotografias das membranas UH050 P após a permeação da água RIO proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.



UP010P - 2,0 bar



UP010P - 3,0 bar

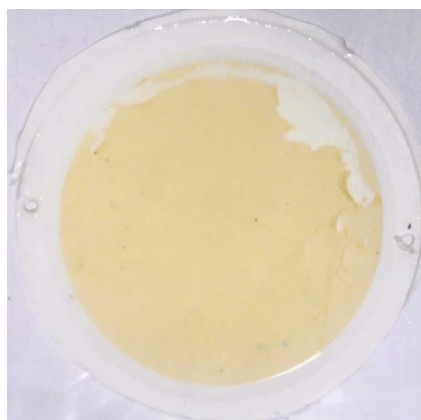
**Figura 72** - Fotografias das membranas UP010 P após a permeação da matriz RM proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.



UH050 P - 1,0 bar

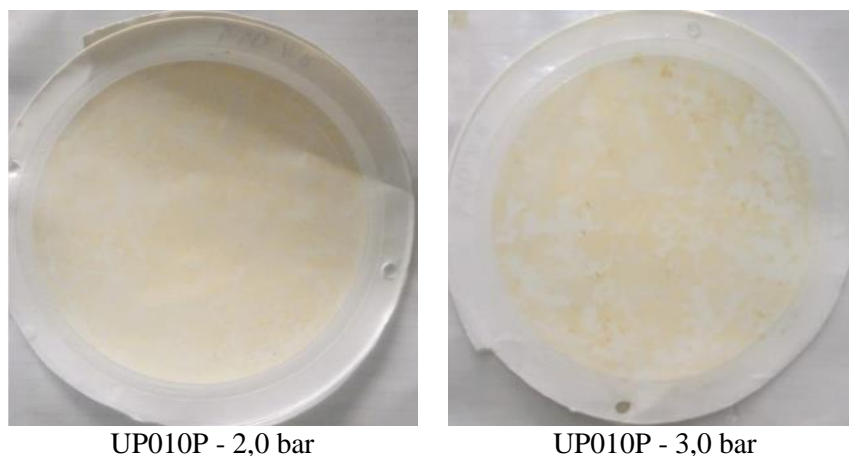


UH050 P - 2,0 bar

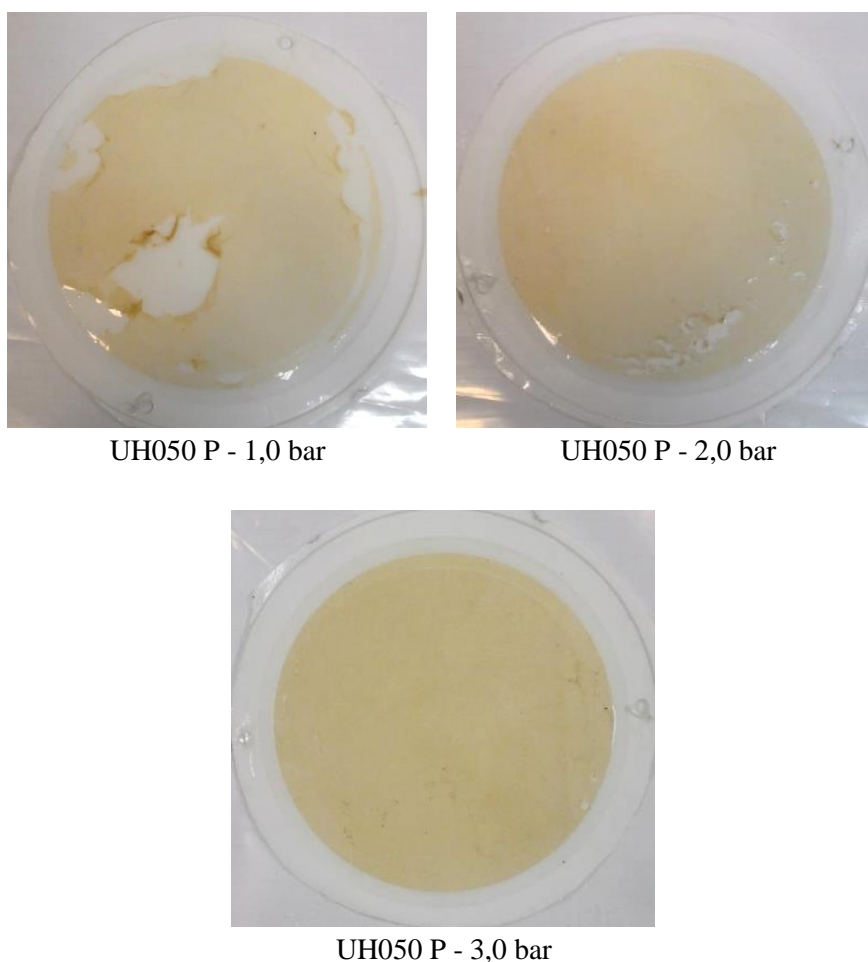


UH050 P - 3,0 bar

**Figura 73** - Fotografias das membranas UH050 P após o processo de permeação da matriz RM proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.



**Figura 74** - Fotografias das membranas UP010P após a permeação da matriz RML proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.



**Figura 75** - Fotografias das membranas UH050 P após a permeação da matriz RML proveniente do filtro cartucho em diferentes pressões.

### **8.13.3.2. Qualidade do Permeado**

A **Tabela 50** mostra os resultados de turbidez, cor, sólidos dissolvidos totais (SDT) e carbono orgânico total (COT) dos permeados das três matrizes (RIO, RM e RML) após a filtração com as membranas de ultrafiltração UP010 P e UH050 P, em diferentes pressões. Observa-se que a turbidez do permeado apresentou o mesmo valor de 0,02 UNT para as duas membranas nas diferentes pressões aplicadas. Além disso, nota-se que a membrana UP010 P apresentou remoção de cor levemente maior nas pressões de 2,0 e 3,0 e de COT a 3,0 bar.

**Tabela 50** – Parâmetros dos permeados após a UF da água RIO, da matriz RM e da matriz RML, todas provenientes do filtro cartucho em diferentes pressões.

Parâmetro	Alimentação	UP010 P		UH050 P		
Pressão (bar)	-	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Efluente	RIO					
SDT (mg/L)	303	250	270	270	243	233
COT (mg/L)	7,7	4,1	2,9	3,4	3,3	3,4
Cor (uH)	28	4	4	6	5	6
Turbidez (UNT)	2,61	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Efluente	RM					
SDT (mg/L)	406	310	389	385	380	345
COT (mg/L)	5,0	3,4	2,9	4,6	4,7	5,6
Cor (uH)	20	5	6	9	10	10
Turbidez (UNT)	0,84	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Efluente	RML					
SDT (mg/L)	392	387	380	346	328	338
COT (mg/L)	6,9	4,1	2,7	4,5	5,3	5,5
Cor (uH)	18	4	3	5	5	4
Turbidez (UNT)	0,69	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

SDT - sólidos dissolvidos totais; COT – carbono orgânico total;

PINTO *et al.* (2018a), ao realizar uma microfiltração (0,45  $\mu\text{m}$ ) e uma ultrafiltração (100 kDa) de uma água semelhante à estudada nesse trabalho (mistura 1:9 de efluente industrial composto por 91,5 % de efluente sanitário, 3,8 % de efluente da indústria de agrotóxicos pré-tratado com carvão ativado e 4,7 % de lixiviado tratado em um MBBR com água do corpo receptor) após os processos de pré-tratamento coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho, obtiveram resultados similares em termos de turbidez (0,02 UNT) e cor (10 uH), como pode ser visto na **Tabela 50**.

WOLF *et al.* (2005), ao compararem o pré-tratamento convencional (coagulação/floculação, filtro de areia e filtro cartucho) com a UF, observaram que a qualidade da água obtida com UF é constante e com turbidez menor 0,1 UNT, o  $\text{SDI}_{15}$  apresenta-se sempre menor que 2,5, usualmente menor que 1,5, além do fato desse processo com membranas apresentar uma barreira para patógenos. Já em processos convencionais, a qualidade da água apresenta flutuações e o  $\text{SDI}_{15}$  durante 30% do tempo é menor que 4, além desses métodos não representam uma barreira para partículas em suspensão e coloidais.

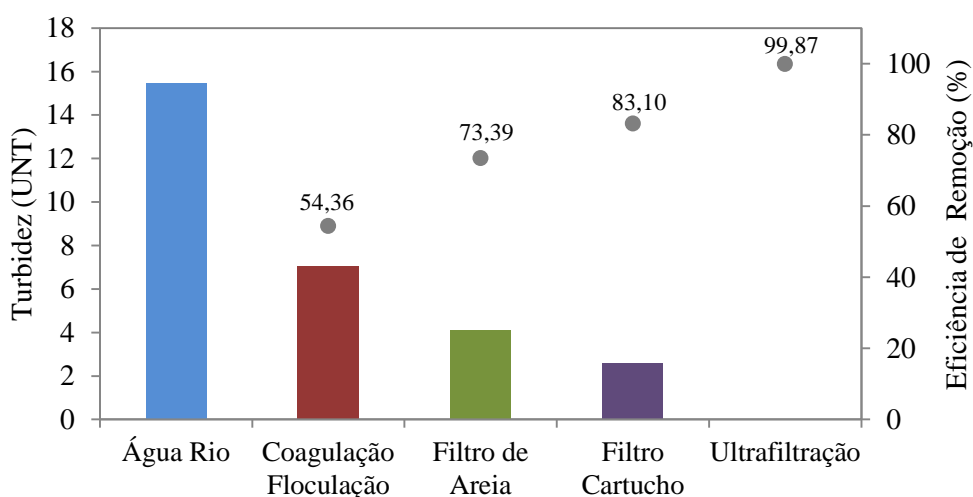
LORAIN *et al.* (2007), ao compararem os pré-tratamentos filtro de areia (10  $\mu\text{m}$ ) e UF (0,01  $\mu\text{m}$ ) aplicados à água do mar para a alimentação de uma membrana de OI, obtiveram  $\text{SDI}_{15}$  de 1,2 a 2 para a água do mar após a UF e de 5,8 a 5,9 após o filtro de areia. O efluente tratado por UF sempre apresentou turbidez inferior a 0,1 UNT (limite de detecção do aparelho), com remoção de uma pequena parcela de COT e remoção total dos sólidos suspensos, cuja concentração foi sempre inferior a 0,01 mg/L. Ao realizarem a filtração em OI com o efluente pré-tratado em filtro de areia por 30 dias, os autores observaram uma queda de 28 % da permeabilidade da membrana, já com o efluente pré-tratado por UF a redução da permeabilidade foi nula durante 20 dias de operação.

De acordo com a qualidade da água obtida e o fluxo de permeação das membranas, a membrana que melhor se adequou às necessidades desse trabalho foi a UH050 P, devido ao seu maior fluxo, visto que a qualidade da água permeada era semelhante à obtida pela membrana UP010 P. Como a água permeada no experimentos realizados sob pressões de 1,0, 2,0 e 3,0 bar também apresentaram qualidade semelhante no final do processo, propõe-se o emprego da faixa de pressão de 2,0 – 3,0 bar para o processo de UF.

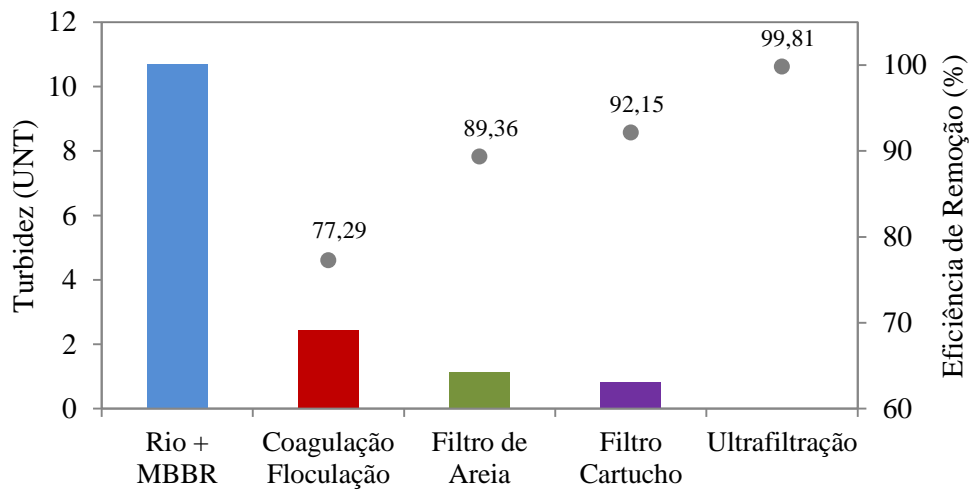
Além disso, os resultados de fluxo de permeado indicaram que o acréscimo das correntes de efluente gerado no MBBR e do efluente da indústria de lubrificantes à água do corpo receptor após o gradeamento, estabilização e peneiramento em malha fina, não afetou o desempenho das membranas de UF.

A implementação do processo de ultrafiltração produziu água com  $SDI_{15}$  inferior a 3, de forma que o permeado das matrizes RIO, RM e RML podem seguir para os módulos de osmose, visto que apresentaram turbidez de 0,02 UNT e cor de aproximadamente 6 UNT, 10 UNT e 5 UNT, respectivamente. Ou seja, com a implantação do processo de UF antes da OI, torna-se possível realizar o reúso completo dos efluentes tratados por MBBR e o da indústria de lubrificantes.

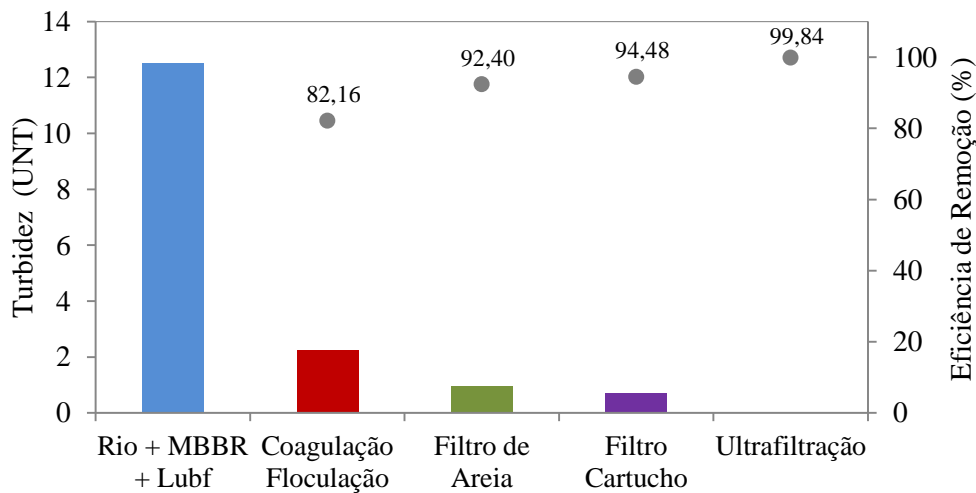
As **Figuras 76 a 81** resumam os resultados em relação ao desempenho de remoção de cor e turbidez dos processos de pré-tratamentos propostos para a água de alimentação dos módulos de osmose inversa e evidenciam a qualidade do permeado e a importância do processo de ultrafiltração. Os processos em conjunto apresentaram excelente desempenho, atingindo eficiência de remoção total de turbidez de 99,87 %, 99,84 % e 99,81 % e cor de 96,2 %, 87,3 % e 93,1 % para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente.



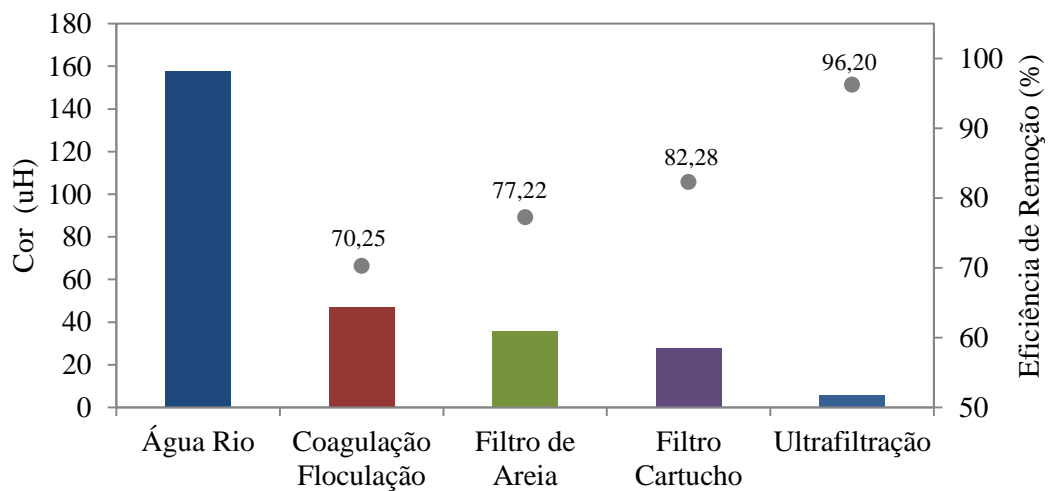
**Figura 76** - Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à água RIO.



**Figura 77** - Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RM.

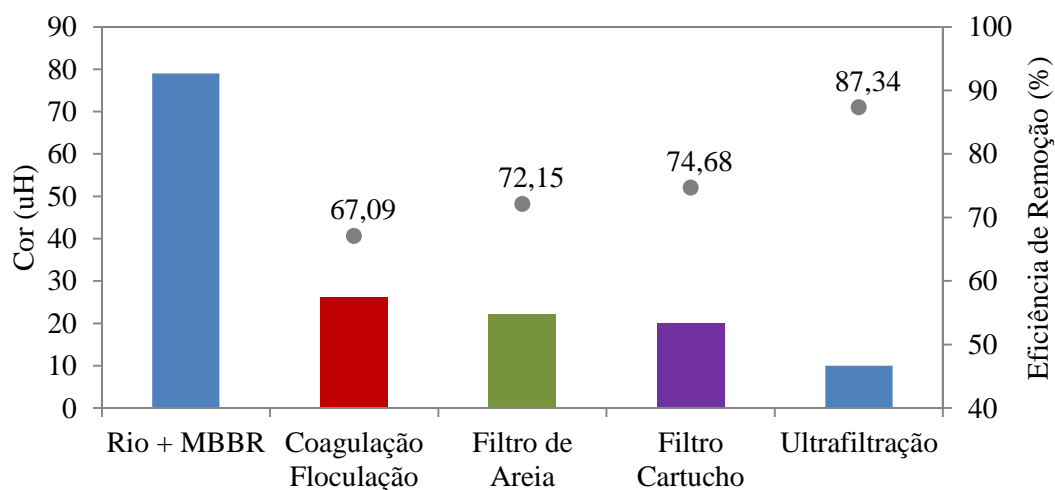


**Figura 78** – Valores de turbidez obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RML.

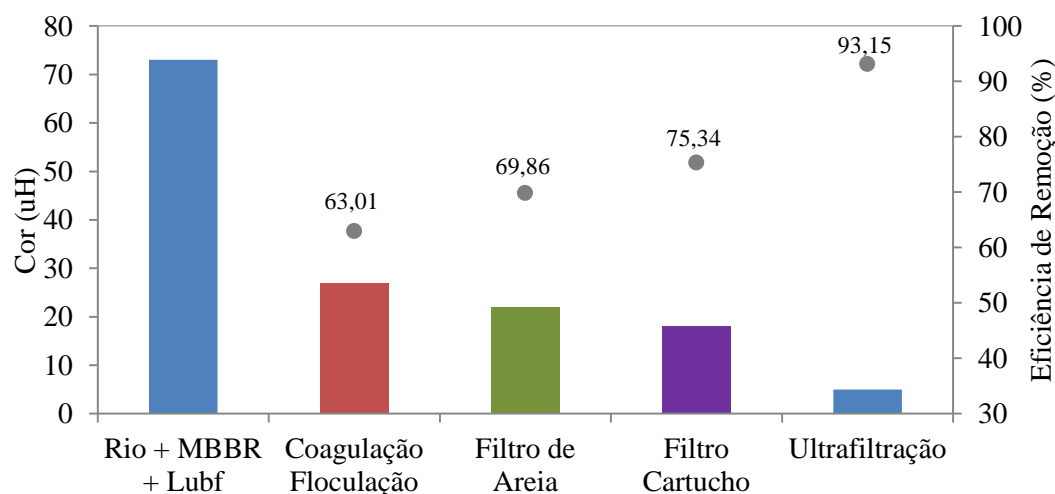


**Figura 79-** Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à água RIO.





**Figura 80** - Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RM.



**Figura 81** – Valores de cor obtidos nas diversas etapas de tratamentos físico-químicos aplicados à matriz RML.

Assim, a configuração final do sistema de pré-tratamento para a unidade de osmose inversa deve ser composta por: coagulação/floculação, filtro de areia, filtro cartucho e ultrafiltração, com membrana UH050 P (PESH) e pressão de 2,0 – 3,0 bar. A proposta final de tratamento visando ao reúso está ilustrada no diagrama a seguir (**Figura 82**).



## 6. Conclusões e Sugestões

### 6.1. Conclusões

As conclusões obtidas nesse trabalho foram:

- O tratamento biológico do efluente oriundo do complexo industrial e composto por 96 % de efluente sanitário (ES) e 4 % de efluente pré-tratado por carvão ativado (EPT), em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR), mostrou-se eficiente para a remoção de matéria orgânica apresentando remoções em termos de DQO de 65 a 95 %.
- Em relação ao nitrogênio amoniacal, a eficiência média de remoção apresentada foi de 88 %. Praticamente durante todo o período de operação do reator o efluente do MBBR se enquadrou na resolução da CONAMA nº 430 que limita a 20 mg/L a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final;
- Com o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente alimentado ao reator, observou-se a necessidade de correção do pH. Após esse período, o efluente se enquadrou na legislação estadual do Rio de Janeiro, na qual a concentração de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  deve ser inferior a 5 mg/L;
- A presença de nitrato e nitrito comprovou a ocorrência do processo de nitrificação durante a operação do MBBR, principal processo responsável pela remoção de amônio do afluente;
- O processo de coagulação/floculação das matrizes RIO, RM e RML foram responsáveis por grande parte da remoção de turbidez e cor;
- O filtro de areia mostrou-se, de maneira geral, estável em relação aos parâmetros avaliados e diminuiu consideravelmente a turbidez e cor das matrizes aquosas durante a carreira de filtração;
- O filtro cartucho removeu uma parcela da turbidez e cor das diferentes matrizes aquosas, apresentando resultados satisfatórios, porém não atende os parâmetros requeridos para a alimentação do módulo de osmose inversa;
- Concluiu-se que as matrizes RIO, RM e RML após o filtro cartucho, necessitavam de um pré-tratamento adicional. A água RIO apresentou turbidez maior que 1 UNT, ou seja, não recomendada para o teste SDI. As águas RM e

RML apresentaram valores de  $SDI_{15}$  de 5,54 e 5,73, respectivamente, sendo assim, inaceitáveis para alimentar os módulos de osmose inversa;

- Entre as duas membranas de ultrafiltração testadas (UP010 P e UH050 P), pode-se concluir que a UH050 P é a melhor opção para ser utilizada antecedendo a osmose inversa, na faixa de pressão de 2,0 a 3,0 bar. A membrana UH050 P apresentou fluxos de permeado superiores aos da membrana UP010 P, devido à sua maior permeabilidade e caráter hidrofílico. Ademais, a qualidade do permeado obtido pelas membranas UP010 P e UH050 P foi semelhante.
- O desempenho das membranas de ultrafiltração não foram afetados pela adição dos efluentes tratados por MBBR e o da indústria de lubrificantes à água do corpo receptor;
- A ultrafiltração com a membrana UH050 P mostrou-se eficiente na remoção de turbidez e cor para as matrizes RIO, RM e RML. Os permeados obtidos para todas as matrizes apresentaram turbidez de 0,02 UNT e a eficiência de remoção de turbidez pela UF foi de 99,2 %, 97,9 % e 97,3%, respectivamente. Em relação à cor, a eficiência de remoção foi de aproximadamente 78,6 % para a água RIO, 50,0 % para a mistura RM e 72,2 % para a mistura RML. Os permeados também apresentaram uma leve redução de COT.
- As águas obtidas após a ultrafiltração possuem qualidade adequada para a alimentação dos módulos de osmose inversa, uma vez que os permeados gerados nesse processo apresentaram turbidez menor 0,1 UNT e  $SDI_{15}$  menor que 3, valor a partir do qual o potencial de incrustação da membrana de osmose inversa é reduzido a um valor aceitável;
- O sistema de tratamento proposto para a alimentação dos módulos de osmose inversa com água de qualidade é composto por: coagulação/floculação, filtro de areia, filtro cartucho e ultrafiltração. Com essa sequência de tratamentos, obteve-se uma eficiência de remoção de turbidez de 99,9 %, 99,8 % e 99,8 % e de cor de 96,2 %, 87,3 % e 93,1 %, para as matrizes RIO, RM e RML, respectivamente.
- Com a implantação da ultrafiltração antecedendo a osmose inversa, é possível fazer o reúso completo dos efluentes tratados no MBBR e da indústria de lubrificantes, sendo o descarte zero.

## **6.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Algumas sugestões para obter informações adicionais acerca do estudo desenvolvido estão mencionadas a seguir:

- Fazer análises de toxicidade e a análises cromatográficas do efluente tratado no MBBR para avaliar a presença de substâncias tóxicas e de agrotóxicos;
- Realizar ensaios de ultrafiltração das matrizes após o filtro de areia, a fim de avaliar a necessidade ou não do filtro cartucho antecedendo os módulos de ultrafiltração;
- Fazer análise de óleos e graxas do efluente proveniente da indústria de lubrificantes e da mistura RML após a aplicação de cada processo físico-químico;
- Avaliar os custos associados à implementação do sistema de ultrafiltração ao pré-tratamento aplicado atualmente na ETA.

## 7. Referências

- ACS – AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. “Definitions of Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.5, pp. 686-688, 2014.
- AFFAM, A. C., CHAUDHURI, M., KUTTY, S. R. M. “Comparison of five advanced oxidation processes for degradation of pesticide in aqueous solution”. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 13, n. 1, pp. 179–186, 2018.
- AFFAM, A. C., CHAUDHURI, M., KUTTY, S. R. M. *et al.* “Combination of FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process and sequencing batch reactor for treatment pesticide wastewater”, *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 4, pp. 1–9, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil) “*Manual de conservação e reúso de água na agroindústria sucroenergética*”, Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, União da Indústria da Cana-de-Açúcar, Centro de Tecnologia Canavieira. Brasília, ANA, 2009.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). “*Água na indústria: uso e coeficientes técnicos / Agência Nacional de Águas*”. Brasília, ANA, 2017.
- ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., SCHURER, R. *et al.* “Using SDI , SDI + and MFI to evaluate fouling in a UF / RO desalination pilot plant”, *Desalination*, v. 285, pp. 153–162, 2012.
- ALMEIDA, R., 2018, Aplicação de Cal e Nanofiltração no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário: Avaliação Tecnológica e Estimativa de Custos. Dissertação M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AMIRTHARAJAH, A. “Some Theoretical and Conceptual Views of Filtration”, *American Water Works Association*, v.80, pp. 36-46, 1988.
- AMY, G., CHO, J. “Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling”, *Water Science and Technology*, v.40, pp. 131-139, 1999.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Lubrificantes*, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/lubrificantes>>. Acesso: 29 jan. 2019.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Consulta Pública nº50, de 09 de junho de 2003*, 2003. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B4882-2-0%5D.PDF>> Acesso: 23 fev. 2018.

ANVISA. *Seminário volta a discutir mercado de agrotóxicos em 2012*. 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso: 23 fev. 2018.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 1992.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 2005.

ARAÚJO, K.S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B. *et al.* “Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluente industrial”, *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n.2, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. *D4189 – 07: Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water*. West Conshohocken, 2014.

BAKER, R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. England, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

BARKÁCS, K., BOHUSS, I., BUKOVSKY, A. *et al.* “Comparison of polyelectrolytes applied in drinking water treatment”, *Microchemical Journal*, v. 67, pp. 271-277, 2000.

BASSIN, J. P., DEZOTTI, M., SANT’ANA JR., G. L. “Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, pp. 242–248, 2011.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M. “Reator de Leito móvel com Biofilme Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR”. In: 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*, capítulo 3, Rio de Janeiro, Interciência, 2011.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M. “Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes”. In: Dezotti, M. (coordenação), Bassin, J.P., Bila, D.M., *et al.*, *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, capítulo 3, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2008.

BASSIN, J.P., KLEEREBEZEM, R., ROSADO, A.S. *et al.* “Effect of Different Operational Conditions on Biofilm Development, Nitrification, and Nitrifying Microbial Population in Moving-Bed Biofilm Reactors”, *Environmental Science & Technology*, v. 46, pp. 1546-1555, 2012.

BOTT, T.R. “Aspects of Biofilm Formation and Destruction”. *Corrosion Reviews*, v. 11, n. 1-2. 1993.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Portaria normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 out. 1996.

BRASIL. *Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989*. Brasília, 11 de julho de 1989; 168º da Independência e 101º da República.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 16 maio 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 18 março 2005.

CANLER, J.P., PERRET, J.M., CHOUBERT, J.M. “Évaluation, optimisation et modélisation de filières de traitement: cas du procédé à cultures fixées fluidisées (MBBR)”, *Sciences Eaux & Territoires*, n.9., pp. 16–23, 2012.



CAO, S., DEZOTTI, M., BASSIN, J. P. “MBBR followed by microfiltration and reverse osmosis as a compact alternative for advanced treatment of a pesticide-producing industry wastewater towards reuse”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 9, pp. 1657-1667, Set. 2016.

CARNEIRO, F. F., AUGUSTO, L. G. S., RIGOTTO, R. M. *et al.* (Org.). “*Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*”. Rio de Janeiro/São Paulo, Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio/Expressão Popular, 2015.

CASTRO, K., LOGSDON, G., MARTIN, S.R. “High-rate granular media filtration”. In: BARUTH, E.E. *Water Treatment Plant Design*, 4 ed., chapter 8, McGraw-Hill, 2005.

CERVANTES-CARRILLO, F., PÉREZ, J., GÓMEZ, J. “Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales”, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, v.42, pp. 73-82, 2000.

CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A. K., PURKAIT, M. K. “Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties”, *Journal of Membrane Science*, v. 309, pp. 209–221, 2008.

CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S. “Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, n. 1-2, pp. 577-584, 2007.

CHRISPIM, M. C., NOLASCO, M. A. “Greywater treatment using a moving bed biofilm reactor at a university campus in Brazil”, *Journal of Cleaner Production*, v. 142, pp. 290–296, 2017.

CLARILUB. *Qual é a composição de um óleo lubrificante*, 2013. Disponível em: <<http://www.clarilub.com.br/noticia/qual-e-a-composicao-de-um-oleo-lubrificante.html>>. Acesso: 29 jan. 2019.

COSTERTON, J. W. “Introduction to biofilm”, *International Journal of Antimicrobial Agents*, v. 11, n. 3-4, pp. 217–221, 1999.

DABROWSKA, L. “Removal of organic matter from surface water using coagulants with various basicity”, *Journal of Ecological Engineering*, v. 17, pp. 66-72, 2016.

DELPHOS, P.J., WESNER, G.W. “Mixing, Coagulation, and Flocculation”. In: BARUTH, E.E. *Water Treatment Plant Design*, 4 ed., chapter 6, McGraw-Hill, 2005.

DEZOTTI, M. “Parâmetros para caracterização de efluentes – Qualidade das águas de despejo”. In: Dezotti, M. (coordenação), Bassin, J.P., Bila, D.M., *et al.*, *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, capítulo 2, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2008.

DI BERNARDO, L. (Coord.). *Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta*. Rio de Janeiro, ABES, 2003.

DIAS, I. N., 2011, *MBBR Acoplado a Filtro Lento de Areia e a Osmose Inversa para Tratamento de Efluente da Indústria de Petróleo Visando Reuso*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DRIOLI, E., MACEDONIO, F. “Integrated Membrane Systems for Desalination”. In: Peinemann, K.-V., Nunes, S.P. (eds), *Membranes for Water Treatment*, v. 4, chapter 4, Weinheim, WILEY-VCH, 2010.

DUAN, J., GREGORY, J. “Coagulation by hydrolysing metal salts”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100-102, pp. 475-502, 2003.

DVORÁK, L., LEDERER, T., JIRKU, V. *et al.* “Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor,” *Process Biochemistry*, v. 49, n. 1, pp. 102–109, 2014.

EATON - Powering Business Worldwide. Disponível em: <<http://www.eaton.com/Eaton/ProductsServices/Filtration/BagandCartridgeFiltration/Industrial-Process/Industrial-Depth-Filter-Cartridges/LOFTREX/index.htm#tabs-2>> Acesso em: 20 out. 2018.

EBELING, J. M., SIBRELL P. L., OGDEN, S. R. “Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive

recirculating aquaculture effluent discharge”, *Aquacultural Engineering*, v. 29, pp. 23-42, 2003.

ECKENFELDER, W. W., FORD, D. L., ENGLANDE, A. J. *Industrial Water Quality*. 4 ed. New York, McGraw-Hill, 2008.

ELCIK, H., CAKMAKCI, M., OZKAYA, B. “The fouling effects of microalgal cells on crossflow membrane filtration”, *Journal of Membrane Science*, v. 499, pp. 116-125, 2016.

EPA – United States Environmental Protection Agency (1992). *Guidelines for Water Reuse*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/625/R-92/004 (NTIS 93-222180), 1992.

FAO/WHO. *Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides*. 1ed. Rome, WHO/FAO, 2016.

FEEMA, 1991. *Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial – DZ 205 R.5*. Rio de Janeiro, 1991.

FIELD, R. “Fundamentals of Fouling”. In: Peinemann, K.-V., Nunes, S.P. (eds), *Membranes for Water Treatment*, v. 4, chapter 1, Weinheim, WILEY-VCH, 2010.

FLEMMING, H. C., WINGENDER, J. “The biofilm matrix”, *Nature Reviews Microbiology*, v. 8, n. 9, pp. 623–633, 2010.

FURUMAI, H., RITTMAN, B.E. “Evaluation of multiple-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model”, *Water Science and Technology*, v.29, pp. 439-446, 1994.

GABELICH, C.J., ISHIDA, K.P., GERRINGER, F.W. *et al.* “Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance”, *Desalination*, v. 190, pp. 147-160, 2006.

GONÇALVES, R.F., CHERNICHARO, C.A.L., ANDRADE NET, C.O. *et al.* Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilmes. In:

CHERNICHARO, C.A.L. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte, PROSAB, 2001.

HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membrana*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HACH COMPANY. *Method 8025: Color, True and Apparent*. DOC316.53.01037, 2014. Disponível em: <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983708>>. Acesso em: 21 fev. 2018.

HÄNEL, K. *Ellis Horwood series in water and wastewater technology biological treatment of sewage by the activated sludge process*. New York, Ellis Horwood Limited, 1988.

HEM, L.J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H. “Nitrification in a moving bed biofilm reactor”, *Water Research*, v.28, n.6. pp. 1425-1433, 1994.

HESPANHOL, I. “Potencial de Reúso de Água no Brasil – Agricultura, Indústria, Municípios, Recarga de Aquíferos”, *Rev. Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 7, n. 4, pp. 75-95, 2002.

HORAN, N.J., ECCLES, C.R. “Purification and characterization of extracelular polysaccharides from activated sludge”, *Water Research*, v. 20, p. 1427-1432, 1986.

HOWE, K.J., HAND, D.W., CRITTEDEN, J.C. *et al. Principles of Water Treatment*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2012.

HUANG, J., LIU, L., ZENG, G. *et al.* “Influence of feed concentration and transmembrane pressure on membrane fouling and effect of hydraulic flushing on the performance of ultrafiltration”, *Desalination*, v. 335, pp. 1-8, 2014.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins*, 2017. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/bpl/182-quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/1156-ppa>>. Acesso: 25 fev. 2018.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: Histórico de Vendas -2000 a 2012, 2013*. Disponível em: <https://www.icict.fiocruz.br>. Acesso: 28 fev. 2018.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Os 10 ingredientes ativos mais vendidos. Boletim 2016, 2017*. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso: 25 fev. 2018.

JIMENEZ, R.S., BOSCO, S.M.D., CARVALHO, W.A. “Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolocita – Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares”, *Química Nova*, v. 27, n. 5, pp. 734-738, 2004.

JORDÃO, E.P., PESSÔA, C.A. *Tratamento de Esgotos Domésticos. 4 ed.* Rio de Janeiro, ABES, 2005.

JUANG, L., TSENG, D., LIN, H. “Membrane processes for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane”, *Desalination*, v. 202, pp. 302-309, 2007.

JUDD, S., JEFFERSON, B. *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Elsevier Ltd., 2003.

KOLTER, R., GREENBERG, E.P., “NEWS & VIEWS FEATURE The superficial life of microbes”, *Nature*, v. 441, n. May, pp. 300–302, 2006.

KUCERA, J. *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*. 2 ed. Hooboken, John Wiley & Sons, 2015.

LANG, J.S., GIRON, J.J., HANSEN, A.T. *et al.* “Investigating filter performance as a function of the ratio of filter size to media size”, *Journal – American Water Works Association*, v. 85, n.10, pp. 122-130, 1993.

LIMA, P. S., DEZOTTI, M., BASSIN, J. P. “Interpreting the effect of increasing COD loading rates on the performance of a pre-anoxic MBBR system: implications on the

attached and suspended biomass dynamics and nitrification–denitrification activity”, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, n. 6, pp. 945–957, 2016.

LIN, C.-F.; LIN, A.Y.-C., CHANDANA, P.S. *et al.* “Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline”, *Water Research*, v. 43, pp. 389-394, 2009.

LIN, C.-J., RAO, P., SHIRAZI, S. “Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation – a model study”, *Desalination*, v. 171, pp. 95-105, 2004.

LONDRES, F. *Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida*. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LORAIN, O., HERSANT, B., PERSIN, F. *et al.* “Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction”, *Desalination*, v. 203, pp. 277-285, 2007.

LUO, J., CAO, W., DING, L. *et al.* “Treatment of dairy effluent by shear-enhanced membrane filtration: The role of foulants”, *Separation and Purification Technology*, v.96, pp. 194-203, 2012.

MARINHO, H.M., PEREIRA, N.O., LEO, V.B.S. “Reuso de água em Indústria Alimentícia”. *VII Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção*. Ponta Grossa, 2017.

MARTÍN, M. M. B., PÉREZ, S J. A., LÓPEZ, J. L.C. *et al.* “Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation,” *Water Research*, v. 43, n. 3, pp. 653–660, 2009.

MASSARANI, G., *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*. 2 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2002.

MCQUARRIE, J. P., BOLTZ, J. P. “Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance”, *Water Environment Research*, v. 83, n. 6, pp. 560–575, 2011.

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

METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Boston, McGraw-Hill, 2003.

MIYOSHI, T., YUASA, K., ISHIGAMI, T. *et al.* “Effect of membrane polymeric materials on relationship between surface pore size and membrane fouling in membrane bioreactors”, *Applied Surface Science*, v. 330, pp. 351-357, 2015.

MOREIRA, F. C., VILAR, V.J.P., FERREIRA, A.C.C. *et al.*, “Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale”, *Chemical Engineering Journal*, v. 209, pp. 429-441, 2012.

MOSSET, A., BONNELYE, V., PETRY, M. *et al.* “The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water”, *Desalination*, v. 222, pp. 17-23, 2008.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2 ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1996.

ØDEGAARD, H. “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”, *Water Science & Technology*, v. 53, n. 9, pp. 17-33, 2006.

ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T. “A new moving bed biofilm reactor – applications and results”, *Water Science and Technology*, v. 29, n.10-11, pp. 157-165, 1994.

OLIVEIRA JR, R.S., CONSTANTIN, J., INOUE, M.H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Editora Omnipax, Curitiba, 2011.

OLIVEIRA, R., MELO, L., OLIVEIRA, A. *et al.* “Polysaccharide Production and Biofilm Formation by *Pseudomonas-Fluorescens* - Effects of Ph and Surface Material”, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, v. 2, n. 1–3, pp. 41–46, 1994.

PERES, F., MOREIRA, J. C (Org.). *É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente*. Rio de Janeiro, Fiocruz, 2003.

PERES, F., MOREIRA, J. C., CLAUDIO, L. “Os impactos dos agrotóxicos sobre a saúde e o ambiente”, *Ciência & Saúde Coletiva*, v.12, n. 1, Rio de Janeiro, 2007.

PETROBRAS. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência, 2001.

PETROBRAS. *Processamento Primário do Petróleo*. Rio de Janeiro, PETROBRAS, 2007.

PINTO, H. B., DE SOUZA, B., DEZOTTI, M. “Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed bio film reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse”, *Journal of Cleaner Production*, v. 201, pp. 1061-1070, 2018a.

PINTO, H.B., 2018b, *Proposta de Tratamento de Águas Residuárias de Indústria de Defensivos Agrícolas Visando ao Reúso: Tecnologia MBBR e Processos Físico-Químicos*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PLIEGO, G., ZAZO, J. A., PARIENTE, M. I. *et al.*, “Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture by combined coagulation and Fenton oxidation”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 21, pp. 12129–12134, 2014.

PURO, L., KALLIOINEN, M., MANTTARI, M. *et al.* “Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water”, *Journal of membrane Science*, v. 368, pp. 150-158, 2011.

RICKERT, D.A., HUNTER, J.V. “General Nature of Soluble and Particulate Organics in Sewage and Secondary Effluent”, *Water Research*, v. 5, pp. 421-436, 1971.

RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual de Ambiente (INEA). *Boletim de qualidade das águas da Região Hidrográfica V – Baía de Guanabara*. N°2. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mdi2/~edisp/inea0026989.pdf>> Acesso em: 15 jan. 2019.

RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). DZ-205.R-6: Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial, de 25



de setembro de 2007. *Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 08 nov. 2007.

RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). NT-202.R-10: Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, de 04 de dezembro de 1986. *Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 12 dez. 1986.

RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y. *et al.* “Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors”, *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 322–331, 2006.

RUSTEN, B., MCCOY, M., PROCTOR, R. *et al.* “The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater”, *Water Environment Research*, v.70, 1998.

SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R. *et al.* “Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors”, *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981–2993, 2006.

SCHROTTER, J.-C., BOZKAYA-SCHROTTER, B. “Current and Emerging Membrane Process for Water Treatment”. In: Peinemann, K.-V., Nunes, S.P. (eds), *Membranes for Water Treatment*, v. 4, chapter 3, Weinheim, WILEY-VCH, 2010.

SHI, X., TAL, G., HANKINS, N.P. *et al.* “Fouling and cleaning of ultrafiltration membrane: A review”, *Journal of Water Process Engineering*, v.1, pp. 121-138, 2014.

SINDIVÉG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. *Setor de defensivos agrícolas registra queda nas vendas em 2016*. São Paulo, 2017.

SINHA, S., YOON, Y., AMY, G. *et al.* “Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes”, *Chemosphere*, v. 57, pp. 115-1122, 2004.

SOUSA, J.Y., FORESTI, E. “Gestão e controle ambiental. Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias”,

*Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3, pp. 60-73, Campina Grande / Paraíba: DEAg / UFPB, 1999.

SPADOTTO, C. A., GOMES, M.A.F., LUCHINI, L.C. *et al.* *Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações*. Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2004.

STOODLEY, P., SAUER, K., DAVIES, D.G. *et al.* “Biofilms as Complex Differentiated Communities”, *Annual Review of Microbiology*, v. 56, n. 1, pp. 187–209, 2002.

SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*. 5 ed. Butterworth-Heinemann, 2008.

TAVELLA, L.B., SILVA I.N., FONTES L.O. *et al.* “O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais”, *ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido*, v.07, n. 2, 2011, p. 06 – 12.

TOMAZ, P. *Remoção de sedimentos em BMPs*. Guarulhos, 2008.

TORINO SOLUZIONI AMBIENTALI. *Quais os principais aditivos para lubrificantes e qual a função de cada um?*. 2018. Disponível em: <<http://www.tsambientali.com.br/quais-os-principais-aditivos-para-lubrificantes-e-qual-funcao-de-cada-um/>>. Acesso em: 29 jan. 2019.

UNESCO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. *The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource*. United Nations World Water Assessment Programme (WWAP), Paris, 2017.

VAN BENSCHOTEN, J.E., EDZWALD, J.K. “Chemical aspects of coagulation using aluminum salts: Hydrolytic reaction of alum and polyaluminum chloride”, *Water Research*, v. 24, pp. 1519-1526, 1990.

VAN HAANDEL, A. C., VAN DER LUBBE, J. G. M. *Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*. 2 ed. London, IWA Publishing, 2012.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EIKELBOOM, D., GJALTEMA, A. *et al.* “Biofilm structures”, *Water Science and Technology*, v. 32, n. 8, pp. 35–43, 1995.

VEDAVYASAN, C.V. “Pretreatment trends – an overview”, *Desalination*, v. 203, pp. 296-299, 2007.

VISHNIAC, W., SANTER, M. “The Thiobacilli”, *Bacteriological Reviews*, v. 21, n. 3, pp. 195-213, 1957.

VON SPERLING, M., *Biological Wastewater Treatment Series: Basic Principles of Wastewater Treatment*. 1 ed. Londres, IWA Publishing, 2007.

WANG, L., LIANG, W., CHEN, W. *et al.* "Integrated aerobic granular sludge and membrane process for enabling municipal wastewater treatment and reuse water production", *Chemical Engineering Journal*, v. 337, pp. 300-311, 2018.

WHO. *Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards*. Report of a WHO Meeting of Experts. Geneva, World Health Organization (Technical Report Series No. 517), 1973.

WOLF, P. H., SIVERNS, S., MONTI, S. “UF membranes for RO desalination pretreatment”, *Desalination*, v. 182, pp. 293-300, 2005.

WONG, J.M. “Treatment of Pesticide Industry Wastes”. In: WANG, L. K., HUNG, Y.-T., LO, H. H. *et al.* (eds), *Waste Treatment in the Process Industries*, chapter 11, Florida, USA, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

XAVIER, J.B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J.S. *et al.* “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes, Biomatemática – Modelação da estrutura de Biofilmes”, *Boletim de Biotecnologia*, n.76, pp. 2-13, 2003.

XIA, S., NAN, J., LIU, R. *et al.* “Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China”, *Desalination*, v. 170, pp. 41-47, 2004.

ZAPATA, A., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. *et al.* “Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water”, *Catalysis Today*, v. 151, n. 1–2, pp. 100–106, 2010.

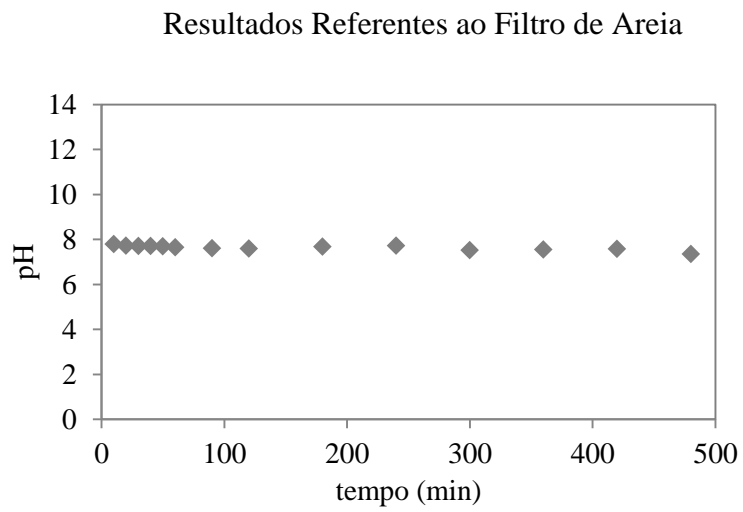
ZAPATA, A., OLLER, I., SIRTORI, C. *et al.* “Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment”, *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 2, pp. 447-456, 2010.

ZHANG, Y., PAGILLA, K. “Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation”, *Desalination*, v. 263, n. 1–3, pp. 36–44, 2010.

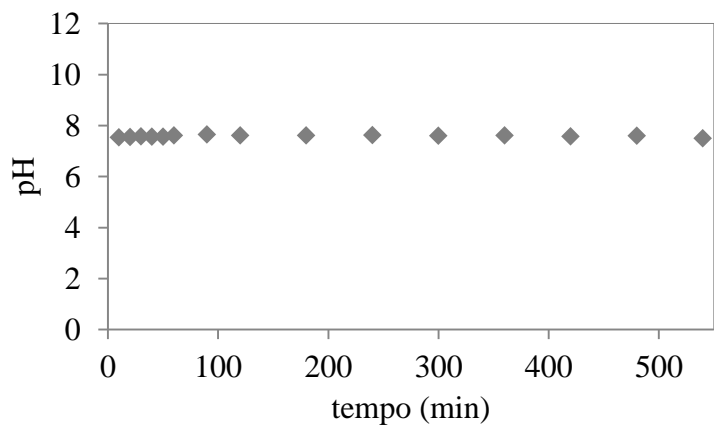
ZOPPAS, F.M., BERNADES, M.B., MENEGUZZI, A. “Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea”, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.21, n. 1, pp. 29-42, 2016.

ZOUBOULIS, A., TRASKAS, G., SAMARAS, P. “Comparison of efficiency between poly-aluminum chloride and aluminum sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant”, *Separation Science and Technology*, v. 43, pp. 1507-1519, 2008.

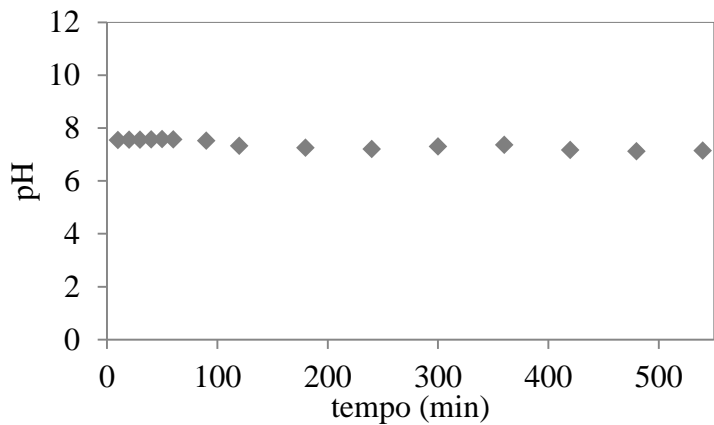
## 8. Apêndices



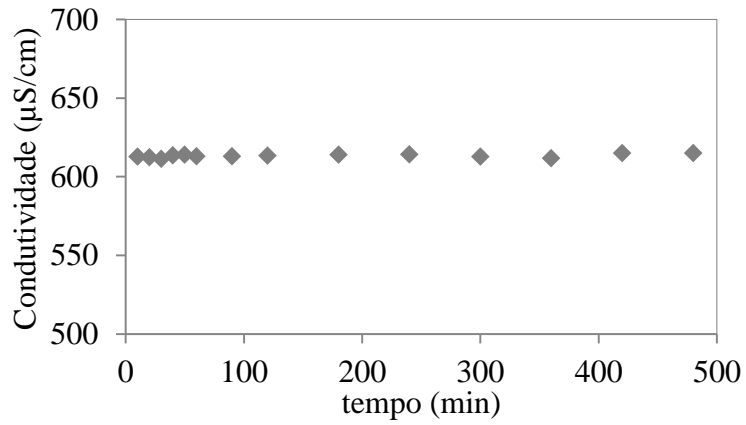
**Figura A. 1** - Valores de pH medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.



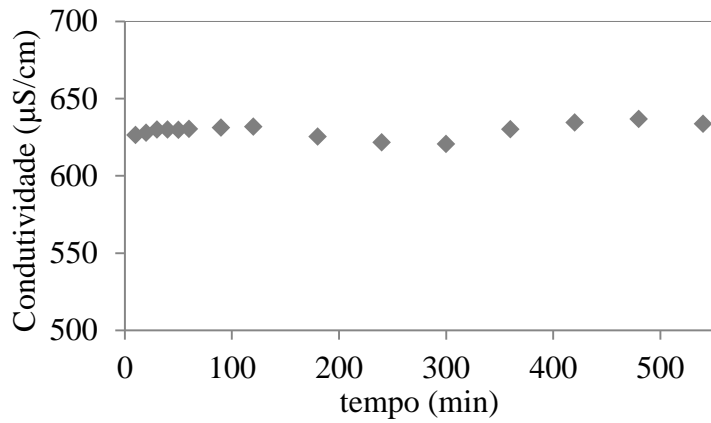
**Figura A. 2** – Valores de pH medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.



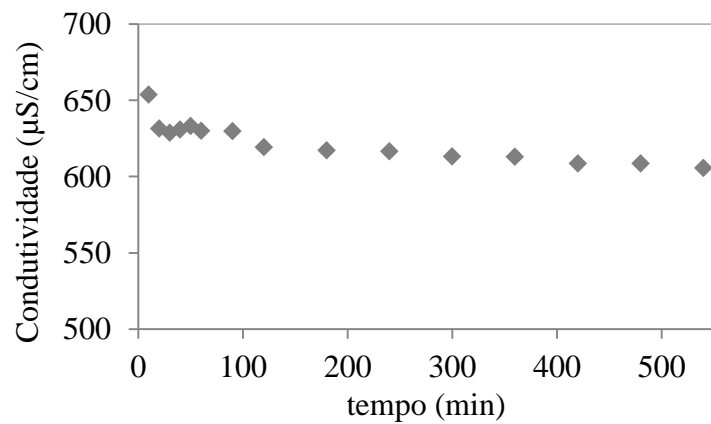
**Figura A. 3** – Valores medidos de pH ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.



**Figura A. 4** – Valores de condutividade medidos ao longo do período de filtração rápida para a água RIO.

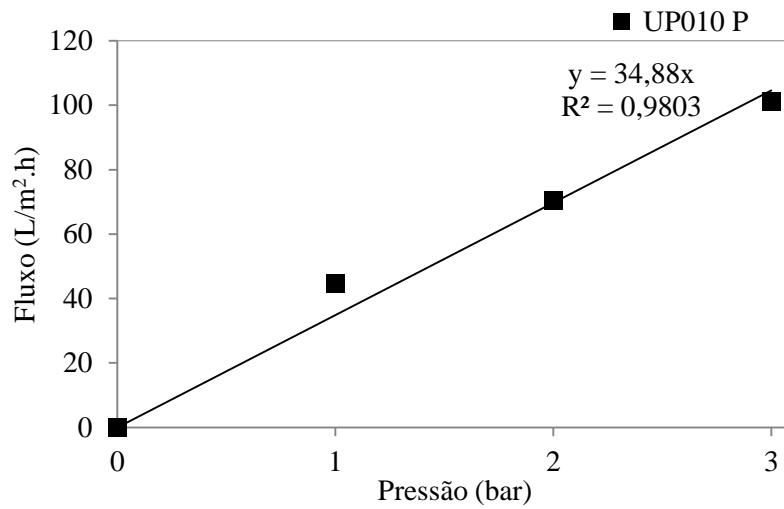


**Figura A. 5** – Valores de condutividade medidos ao longo do período de filtração rápida para a matriz RM.

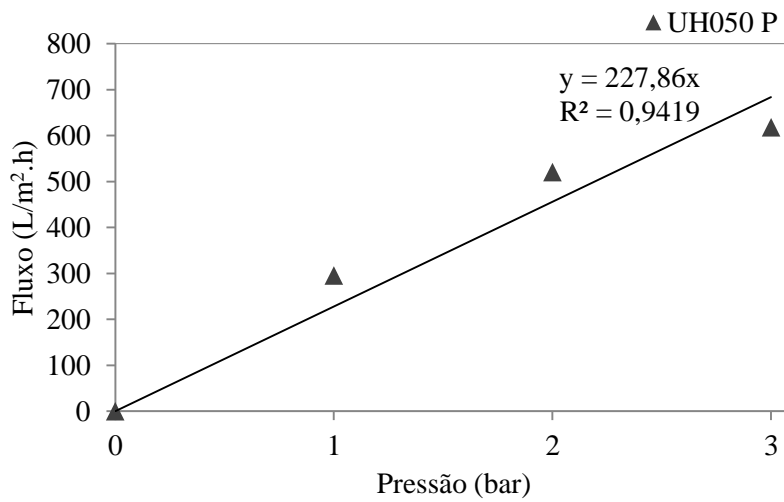


**Figura A. 6** - Valores medidos de condutividade ao longo do período de filtração rápida para a matriz RML.

### Resultados Referentes à Ultrafiltração



**Figura A. 7** – Determinação da permeabilidade da membrana UP010 P. Vazão de alimentação 0,5 mL/min.



**Figura A. 8** – Determinação da permeabilidade da membrana UH050 P. Vazão de alimentação 0,5 mL/min.