



AVALIAÇÃO DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR) EM SÉRIE
PARA TRATAMENTO DE DIFERENTES EFLUENTES DE REFINARIA DE
PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO INDUSTRIAL

Rafael Barreto Almada

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti

Rio de Janeiro
Agosto de 2012

AVALIAÇÃO DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR) EM SÉRIE
PARA TRATAMENTO DE DIFERENTES EFLUENTES DE REFINARIA DE
PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO INDUSTRIAL

Rafael Barreto Almada

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

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

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. José Carlos Cunha Petrus, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2012

Almada, Rafael Barreto

Avaliação de Reatores de Leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial/ Rafael Barreto Almada. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXX, 287 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 210-235.

1. Engenharia Química 2. Tecnologia ambiental. 3. MBBR. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A todos aqueles que amo e que foram essenciais para a conquista desta vitória: minha mãe, Zélia, meu pai, Luiz, minhas irmãs, Cristiane e Luciane, e demais familiares e amigos que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela capacidade e inspiração com que me proveu para a realização deste trabalho e por me mostrar que vale a pena viver, estudar e amar. Obrigado, meu Deus!

A todos os meus familiares, com destaque para Tia Zenaide, Tio Guilherme, Aline, Thais, Tia Zezé, Tia Néria, Marcelle, Márcio, Tio Alcir, Diego, Barbara, Alan, que souberam compreender ausências e sempre foram um porto seguro na minha vida.

A minha eterna e sempre presente Tia Salete, que o destino tirou do convívio, mas sempre está eternizada como a pessoa mais incrível que fez parte da minha vida. Saudades de sua felicidade, carinho e participação em todos os momentos da minha vida. Esta conquista tem sua presença.

A minha querida orientadora e amiga, Prof.^a Márcia Dezotti por ter me recebido no grupo, pela amizade, apoio e toda atenção disponibilizada no trabalho.

Ao Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr. que é um dos profissionais que me inspira na arte de dedicação a academia e cuja contribuição foi fundamental para engrandecimento da qualidade desta pesquisa.

Aos amigos da Petrobrás, principalmente a Vânia Santiago e Ana Claudia Cerqueira, pela oportunidade de realizar o projeto e pelas inúmeras sugestões apresentadas ao longo do doutorado.

Aos funcionários do CENPES e REDUC pela confiança, parceria e amostragem dos efluentes.

A todos os professores do PEQ-COPPE/UFRJ, principalmente, Leda, Cristiano, Schimal, Helen, Evaristo e Tito pelos ensinamentos além das disciplinas.

A todos os Professores da Escola de Química/UFRJ, principalmente, Juacyara, Selma, Fabiana e Lídia pelos ensinamentos e contribuições.

Aos funcionários e técnicos do PEQ-COPPE/UFRJ, que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia - IFRJ por ter contribuído na minha formação acadêmica, na minha construção como um cidadão e profissional da química e por me permitir que hoje eu possa contribuir com a gestão desta instituição fazendo com seriedade e amor o meu trabalho todos os dias.

A Universidade Federal Fluminense – UFF por ter me permitido conviver os melhores anos da minha vida na graduação e ter contribuído com minha formação como cidadão coerente e preparado aos desafios.

Aos servidores, amigos e professores da UFF que contribuíram com minha formação e conviveram por alguns anos comigo na cidade de Niterói.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, local onde escolhi para completar minha formação profissional com o título de Mestrado e Doutorado. Guardarei para sempre em meu coração os momentos de felicidade, chateação e normalidade de me deslocar para o “Fundão”.

Ao atual Reitor do IFRJ, Prof. Fernando César Pimentel Gusmão, pela confiança, parceria e compreensão nos momentos de ausência em função das atividades do doutorado.

Ao amigo, ex-professor e ex-Reitor do IFRJ, Prof. Luiz Edmundo Vargas de Aguiar, pela confiança e crença nas minhas idéias, acreditando no meu potencial como aluno, como servidor do IFRJ e como amigo. Obrigado por me mostra a gestão e o que é ter ideologia na construção de uma educação de qualidade.

Aos meus funcionários da Pró-Reitoria de Extensão do IFRJ: Alessandra, Clenilson, Rosália, Gilsiane, Edmea, Amanda, Rita, Danielle, Luciana, Priscila, Patrícia, Jorge e Pedro. Obrigado pela convivência e momentos de alegria e muito trabalho.

A todos os servidores do IFRJ que fazem de suas atividades diárias de ensino uma contribuição na formação de cidadãos críticos e transformadores para o país.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Poluição das Águas – LabPol, principalmente aos que puderam conviver comigo nestes últimos períodos, João Paulo, Antonio, Simone, Bianca, Isabelli, Milene, André, Marco, Bruna, Cláudia, Marcela, Samanta, Bruno, Bruno Labanca, Felipe, Elisangela, Suellen, Rafael, Bárbara, Tiago, pelas contribuições, companheirismo e agradável convivência.

Aos meus estagiários Wallace, Andrei e Felipe que sempre tentei contribuir com a formação profissional e foram importantes na contribuição ao meu trabalho.

A Livia pela ajuda nas análises de microscopia de epifluorescência e valiosas sugestões e contribuições, sem as quais esse trabalho não teria êxito.

Aos amigos do Laboratório PAM, Bob, Carol, Mariana, Karina, Elisabeth pela ajuda na operação do sistema de osmose inversa e microfiltração e disponibilidade e empréstimos na realização de experimentos.

Aos meus companheiros de luta partidária, que constroem o Partido dos Trabalhadores na conquista de uma sociedade justa e socialista e que ajuda a construir uma nação na qual tenhamos a erradicação da pobreza. Compreendam algumas das minhas ausências, mas saibam que a luta sempre continua.

Aos profissionais da química que me elegeram como conselheiro do Conselho Regional de Química da 3ª Região e me permitem zelar pelo correto exercício da profissão, promovendo o bem-estar da sociedade, fazendo com que os profissionais da química estejam presentes onde sua competência específica seja obrigatória.

Aos meus amigos, que não poderei citá-los porque são muitos, mas tiveram presentes diariamente seja pessoalmente ou pela internet e telefone apoiando e contribuindo positivamente para essa conquista.

Aos membros da minha banca, Ana Cláudia, Tito, Juacyara e Petrus, obrigado pela disponibilidade e por todas as contribuições apresentadas.

Agradecer sempre é um momento importante e tenho certeza que todos que estão citados aqui contribuíram direta ou indiretamente para minha evolução como profissional da química e do meio ambiente. Muito Obrigado!

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

AVALIAÇÃO DE REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME (MBBR) EM SÉRIE
PARA TRATAMENTO DE DIFERENTES EFLUENTES DE REFINARIA DE
PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO INDUSTRIAL

Rafael Barreto Almada

Agosto/2012

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

A indústria do petróleo no Brasil passa por um momento de novas descobertas e aumento do parque industrial de refino, que refletirá em maior consumo de água e a necessidade de novas tecnologias de tratamento que visem o reúso de água. O objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento de diferentes tipos de efluentes de uma refinaria de petróleo pela combinação de tratamento biológico por MBBR em série, seguido de um PSM de microfiltração e osmose inversa, identificando o comportamento do MBBR para as diferentes cargas orgânicas destes efluentes visando ao reúso industrial. No MBBR_{série} alimentado com o efluente A obteve como resultado para eficiência máxima de remoção os seguintes valores: DQO dissolvida (98,9%), DQO total (88,9%), fenol (99,8%) e nitrogênio (84,2%); com o efluente B foi obtido DQO dissolvida (84,0%), DQO total (83,7%), fenol (99,4%) e nitrogênio (91,1%) e; com o efluente C foi obtido para DQO dissolvida (80,9%), DQO total (94,0%), fenol (99,2%) e nitrogênio (99,2%). O tratamento indicado para o Efluente C com o MBBR e PSM contribuiu com remoção máxima em torno de 98% DQO, 98% COD, 99% de N-NH₄⁺, 99% de fenol, além de sólidos suspensos e dissolvidos. Esta proposta poderá ser implementada como tecnologia de controle de poluição nas novas refinarias no Brasil, pois possibilitou a geração de um efluente tratado com qualidade para reúso em torres de refrigeração e caldeiras.

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

EVALUATIONS OF MOVING BED BIOFILM REACTOR (MBBR) IN SERIES FOR TREATMENT OF DIFFERENT INDUSTRIAL WASTE OIL REFINERY AT INDUSTRIAL REUSE

Rafael Barreto Almada

August/2012

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

The oil industry in Brazil is going through a time of advances and increase at industrial refining which will reflect in higher consumption of water to be used by this sector triggering the necessity of new treatment technologies of refinery wastewater aiming industrial reuse to reduce springs overload. The objective of this study was to evaluate the treatment of different types of industrial effluents of a petroleum refinery with different organic loads by offering a combination of biological treatment in a moving bed reactor with *biofilm* (MBBR) in series, followed by a separation process with microfiltration membranes and reverse osmosis, identifying the best operating conditions in removal efficiency of these contaminants in order to reuse industrial effluents. The MBBR_{serie} fed with the effluent A obtained as a result of removal for maximum efficiency the following values: dissolved COD (98.9%), total COD (88.9%), phenol (99.8%) and nitrogen (84.2%), with the effluent B was obtained dissolved COD (84.0%), COD (83.7%), phenol (99.4%) and nitrogen (91.1%) and, with the effluent C was obtained for dissolved COD (80,9%), total COD (94,0%), phenol (99.2%) and nitrogen (99.2%). The full treatment (MBBR + Membrane) removed approximately 98% COD, 98% TOC, 99% N-NH₄⁺, 99% phenol, beyond the suspended and dissolved solids. This proposal allowed the generation of a high quality treated effluent that can be reused and or reutilized in different stages of petroleum refining.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	6
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO III	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. A Indústria de Petróleo.....	7
3.1.1. A produção de petróleo no Brasil	9
3.1.2. Segmentos da indústria Petrolífera	10
3.1.3. Controle de Poluição na Indústria de Petróleo	12
3.1.4. Águas residuárias produzidas em refinaria de petróleo.....	13
3.1.5. A Refinaria de Duque de Caxias - REDUC	18
3.1.5.1. Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da REDUC	19
3.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)	20
3.2.1. Processo Fenton.....	23
3.2.2. Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos	24
3.2.3. Variáveis do Processo Fenton	25
3.2.3.1. Efeito da concentração do íon ferroso e férrico	25
3.2.3.2. Efeito da concentração de H ₂ O ₂	27
3.2.3.3. Efeito da Temperatura	27
3.2.3.4. Efeito do pH	27

3.2.4. Outras possibilidades de reações	29
3.2.5. Aplicações do processo Fenton ao tratamento de efluentes	29
3.3. Tratamento Biológico de Efluentes	31
3.3.1. Considerações Iniciais	31
3.3.2. Classificações de processos biológicos	31
3.3.3. Características da comunidade microbiana.....	34
3.3.4. Princípios de remoção de matéria orgânica	35
3.3.5.1. Parâmetros que influenciam a atividade nitrificante.....	41
3.3.6. Reatores biológicos	43
3.3.6.1. Reator de Lodo ativado.....	43
3.3.6.2. Reator de leito móvel com biofilme (MBBR).....	45
3.3.7. Princípio de operação e funcionamento do MBBR	47
3.3.8. Suportes utilizados como leito móvel no MBBR	49
3.3.9. Controle operacional do MBBR.....	52
3.3.9.1. Razão de recheio (V_S/V_R) ou fração de enchimento (%)	52
3.3.9.2. Hidrodinâmica do MBBR	52
3.3.9.3. Oxigênio Dissolvido (OD).....	53
3.3.9.4. Formação do biofilme nos suportes móveis do MBBR	54
3.3.10. Formação de biofilme pelos Exopolímeros.....	54
3.3.10.1. Degradação de matéria orgânica e nitrogenada no biofilme.....	56
3.3.10.2. Nitrificação biológica e remoção de nitrogênio em biofilmes	57
3.3.11. Aplicações do MBBR	60
3.4. Processos de Separação por Membranas (PSM).....	62

3.4.1. Considerações Iniciais	62
3.4.2. Fundamentação e princípio teórico do PSM.....	62
3.4.3. Morfologia das membranas e módulos de operação	64
3.4.4. Escoamento e transporte	65
3.4.5. Microfiltração (MF)	66
3.4.6. Osmose Inversa (OI).....	67
3.4.7. Fatores que afetam a eficiência dos PSM	68
3.4.7.1. Polarização da concentração	68
3.4.7.2. Formação de incrustação.....	69
3.4.7.3. Índices de incrustação	70
3.4.7.4. Índice de densidade de sedimentos (SDI).....	71
3.4.7.5. Pré-tratamento para o sistema de OI	74
3.4.8. Estudos e Aplicações.....	75
3.5. Reúso de água.....	77
3.5.1. Considerações Iniciais	77
3.5.2. Legislação e resoluções.....	78
3.5.3. Conceito de reúso de água	79
3.5.4. Formas de reúso de efluentes.....	80
3.5.4.1. Reúso em Cascata.....	81
3.5.4.2. Reúso Parcial de Efluentes	81
3.5.4.3. Mistura do Efluente com Água do Sistema de Abastecimento	82
3.5.4.4. Reúso de Efluentes Tratados.....	82
3.5.4.5. Reúso de efluentes após tratamento adicional.....	83

3.5.5. O reúso de água no setor industrial	83
3.5.6. Reúso industrial em refinarias de petróleo	84
3.5.7. Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras	85
3.5.9. Viabilidade Econômica do Reúso.....	87
3.5.10. Estudos e Aplicações.....	89
CAPÍTULO IV.....	91
MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
4.1. Efluentes estudados.....	91
4.1.1. Efluentes industriais.....	91
4.1.2. Efluente doméstico (esgoto).....	92
4.2. Amostragem.....	92
4.2.1. Efluente doméstico (esgoto).....	92
4.2.2. Lodo aeróbio para inoculação nos bioensaios	92
4.2.3. Efluentes industriais.....	93
4.3. O processo oxidativo avançado	94
4.3.1. Fenton	94
4.4. Reatores biológicos.....	96
4.4.1. Ensaio de biodegradabilidade/biodegradação.....	96
4.4.2. Reator de lodo ativado operado em batelada - LA_{bat}	97
4.4.4. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua (batelada) - $MBBR_{bat}$	98
4.4.6. Reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua ($MBBR_{serie}$)	100

4.4.7. Parâmetros de controle e monitoramento nos reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua (MBBR _{serie})	103
4.5. Processo de Separação com membranas (PSM).....	104
4.5.1. Microfiltração (MF)	104
4.5.2. Osmose Inversa (OI).....	105
4.5.3. Ensaio de longa duração de OI.....	107
4.5.4. Determinação do Grau de recuperação	107
4.5.5. Índice de Densidade de Sedimentos – SDI.....	108
4.6. Metodologia analítica	110
4.6.1. Turbidez.....	110
4.6.2. pH.....	110
4.6.3. Demanda Química de oxigênio (DQO).....	110
4.6.4. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	111
4.6.5. Determinação da alcalinidade	111
4.6.6. Sólidos em Suspensão Totais e Voláteis (SST e SSV)	111
4.6.7. Condutividade	112
4.6.8. Cloreto (Cl ⁻).....	112
4.6.9. Sulfato (SO ₄ ⁼)	112
4.6.10. Fenol.....	112
4.6.11. Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO).....	113
4.6.12. Oxigênio dissolvido (OD)	113
4.6.13. Polissacarídeos.....	113
4.6.14. Proteínas	114

4.6.15. Determinação da massa seca de biomassa.....	114
4.7. Microscopia da biomassa.....	115
4.7.1. Microscopia óptica da biomassa aderida ao biofilme.....	115
4.7.2. Microscopia de epifluorescência (EPI) da biomassa aderida a membrana da OI.....	115
4.7.3. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da biomassa aderida a membrana da OI.....	116
4.8. Procedimento de cálculos	116
4.8.1. Eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade	116
4.8.2. Carga orgânica volumétrica (Cv).....	117
4.8.3. Procedimentos estatísticos aplicados ao estudo	117
CAPÍTULO V.....	118
RESULTADOS E DISCUSSÕES	118
5.1. Efluentes estudados.....	119
5.2. Caracterização dos efluentes.....	119
5.2.1. Efluentes industriais	119
5.2.2. Efluente doméstico (esgoto).....	122
5.3. Processo oxidativo avançado.....	124
5.3.1. Fenton	124
5.4. Reatores Biológicos	126
5.4.1. Ensaio de biodegradabilidade	126
5.4.2. Reator de lodo ativado para o ensaio de biodegradabilidade (LA_{bat})	127
5.4.2.1. Efluente A após tratamento por Fenton.....	127

5.4.2.2. Avaliação da microbiologia do lodo para os reatores LA _{bat}	129
5.4.2.3. Microbiologia da biomassa em suspensão no reator LA _{bat}	129
5.4.3. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua (batelada) - MBBR _{bat}	130
5.4.4. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma contínua (MBBR _{cont})	132
5.4.5. Reatores de leito móvel com biofilme em série operados de forma contínua (MBBR _{serie}).....	137
5.4.5.1. MBBR _{serie} alimentado com efluente A.....	138
5.4.5.2. MBBR _{serie} alimentado com efluente B.....	142
5.4.5.3. MBBR _{serie} alimentado com efluente C.....	147
5.4.5.4. Influência da carga orgânica dos efluentes no desempenho do MBBR _{serie} ...	151
5.4.5.4.1. Eficiência de remoção de matéria orgânica solúvel no MBBR _{serie}	151
5.4.5.4.2. Eficiência de remoção global de matéria orgânica no MBBR _{serie}	155
5.4.5.5. Remoção de Nitrogênio no MBBR _{serie}	161
5.4.5.6. Remoção de turbidez no MBBRserie	166
5.4.5.7. Quantificação pela determinação de sólidos voláteis	168
5.4.5.8. Remoção de fenol no MBBR _{serie}	173
5.4.5.9. Morfologia e características da comunidade microbiana	176
5.4.5.9.1. Aglomerados microbianos do tipo biofilme	176
5.4.5.9. Biomassa aderida ao suporte do MBBR _{serie}	177
5.4.5.9.3. Determinação do teor de polissacarídeos e proteínas no biofilme.....	178
5.4.5.9.4. Microscopia do biofilme presente nos suportes	183
5.5. Processos de Separação com Membranas (PSM)	187

5.5.1. Índice de Densidade de Sedimentos – SDI	187
5.5.2. Ensaio de longa duração de OI.....	189
5.5.3. Determinação do Grau de recuperação	191
5.5.4. Análise de microscopia da biomassa aderida à membrana (bioincrustação)...	193
5.5.4.1. Microscopia eletrônica da biomassa aderida à membrana	194
5.5.4.2. Microscopiade EPI da biomassa aderida à membrana.....	197
5.6. Compilação dos resultados do tratamento dos efluentes	201
CAPÍTULO VI.....	206
CONCLUSÃO	206
6.1. Sugestões de trabalho futuros.....	209
CAPÍTULO VII.....	211
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	211
CAPÍTULO VIII.....	237
ANEXOS	237

INDICE DE FIGURAS

Figura III. 1 Histórico de produção de petróleo no Brasil em mil barris por dia (Mbbbl/d) (ANP, 2011).....	9
Figura III. 2: Fluxograma com a distribuição dos segmentos da indústria de petróleo. 10	
Figura III. 3: Exemplos de estereoisômeros de fenol presentes em efluentes da indústria do petróleo (Handbook, 2009).	17
Figura III. 5: Fluxograma industrial da ETDI da REDUC (SCHNEIDER, 2010).....	20
Figura III. 6: Oxidação química do benzeno frente a um radical OH	25
Figura III. 6: Esquema de diferentes tipos de crescimento e sustentação da biomassa: (a) crescimento em suspensão, (b) crescimento em suportes fixo, (c) crescimento em suporte em suspensão (adaptado de VON SPERLING, 1996).	32
Figura III. 8: Esquema dos diferentes tipos de retenção ou não de biomassa: (a) reator com crescimento em suspensão, (b) reator com crescimento em suportes fixo ou móvel e (c) sem retenção de biomassa.....	34
Figura III. 10: Etapas envolvidas na remoção (a) e na biodegradação de poluente (b) (Adaptado de SANT'ANNA JR, 2010).	36
Figura III. 9: Esquema simplificado para um sistema característico de lodo ativado. ..	44
Figura III. 10: Representação esquemática de possíveis configurações de MBBR: (a) único estágio, (b) e (c) possibilidade de dois estágio em série.....	48
Figura III. 14: Esquema do biofilme no suporte e das reações envolvidas na conversão de substâncias químicas (adaptado de VON SPERLING, 2006)	56
Figura III. 12: principais mecanismos envolvidos no transporte e conversão de amônia em biofilmes (adaptado de HELMER-MADHOK et al., 2002).....	58
Figura III. 14: Esquema de funcionamento de uma membrana e as correntes inerentes ao PSM.....	63
Figura III. 17: Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração em sistema de microfiltração (adaptado de HABERT et al., 2003).....	69

Figura IV. 1: Containers e bombonas utilizadas na amostragem dos efluentes industriais A, B e C da REDUC.....	93
Figura IV. 2: Fotografia do equipamento de teste de jarro utilizado para os ensaios de Fenton.	95
Figura IV. 3: Volume de efluente em função da adição percentual no reator biológico de lodo ativado (LA_{bat}).....	97
Figura IV. 4: Fotografia do sistema (a) e esquema operacional (b) do reator de lodo ativado operado em batelada utilizado no ensaio de biodegradabilidade/biodegradação alimentado com o efluente A.....	98
Figura IV. 7: Esquema operacional (a) e fotografia de biomedias em movimento (b) do reator de $MBBR_{bat}$	99
Figura IV. 7: Fotografia do reator operado de forma contínua $MBBR_{cont.}$	100
Figura IV. 8: Esquema operacional Reactores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua ($MBBR_{serie}$).....	102
Figura IV. 9: Fotografia dos Reactores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua ($MBBR_{serie}$).	102
Figura IV. 10: Esquema operacional do sistema de MF em escala de bancada utilizado no tratamento do efluente de saída do $MBRR_{serie2}$	104
Figura IV. 11: Fotografia do sistema de MF em escala de bancada utilizado no tratamento do efluente de saída do $MBRR_{serie2}$	105
Figura IV. 12: Fluxograma esquemático do sistema de osmose inversa.	106
Figura IV. 13: Fotografia do Sistema de osmose inversa de escala de bancada.....	106
Figura V. 1: Remoção de COD nos ensaios com Fenton para o tempo de reação de 30 e 60 minutos.	124
Figura V. 2: Eficiência de remoção de DQO no reator de lodo ativado alimentado com o Efluente A tratado previamente por Fenton e efluente A bruto.....	128
Figura V. 3: Fotomicrografia da biomassa em suspensão no LA_{bat} , em um aumento de 400X para e efluente A.	130

Figura V. 4: Fotomicrografia da biomassa em suspensão no MBBR _{bat} , em um aumento de 400X para o efluente A: (a) ciliado livre-natante da espécie Paramecium sp.; (b) rotíferos, (c) ameba com teca; (d) (A) ciliado.	131
Figura V. 5: Concentração de DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal a montante e jusante ao MBBR _{cont} alimentado com o efluente A.	133
Figura V. 6: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal para o MBBR _{cont} quando alimentado com o efluente A.	135
Figura V. 7: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) montante e jusante ao MBBR _{serie} alimentado com o efluente A.	139
Figura V. 8: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal do MBBR _{serie} alimentado com o efluente A.	141
Figura V. 9: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) a montante e jusante ao MBBR _{serie} quando alimentado com o efluente B.	143
Figura V. 10: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal pelos MBBR _{serie} quando alimentado com o efluente B.	145
Figura V. 11: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) a montante e jusante ao MBBR _{serie} quando alimentado com o efluente C.	148
Figura V. 12: Eficiência de remoção da DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal para o MBBR _{serie} o com o efluente C.	150
Figura V. 13: Variação da DQO dissolvida na Entrada, na saída do MBBR _{série1} e na saída do MBBR _{serie2} para os regimes de operação 1,2 e 3.	152
Figura V. 14: Eficiência média de remoção da DQO dissolvida em função da carga orgânica aplicada para os três regimes de operação investigados para o MBBR _{serie1} (I) e para o MBBR _{serie2} (II).	153
Figura V. 15: Variação da DQO total na Entrada, na saída do MBBR _{série1} e na saída do MBBR _{serie2} para os regimes de operação 1,2 e 3.	155
Figura V. 16: Eficiência média de remoção da DQO total em função da carga orgânica aplicada para os três regimes de operação investigados para o MBBR _{serie1} (I) e para o MBBR _{serie2} (II).	156

Figura V. 17: Curva de tendência da eficiência para os três regimes em função da carga orgânica no MBBR _{serie} .	158
Figura V. 18: Carga orgânica volumétrica removida versus carga orgânica volumétrica aplicada no MBBR _{serie1} e MBBR _{serie2} para os três regimes onde (I) solúvel e (II) global.	159
Figura V. 19: Eficiência de remoção de DQO dissolvida (I) e total (II) versus carga orgânica superficial aplicada no reator para os regimes estudado no MBBR _{serie} .	160
Figura V. 21: Valores de pH a montante e jusante ao MBBR _{serie} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).	165
Figura V. 22: Valores de turbidez a montante e jusante ao MBBR _{serie} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).	167
Figura V. 23: Sólidos voláteis para a biomassa aderida ao MBBR _{serie1} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).	169
Figura V. 24: Sólidos suspensão total para a biomassa aderida ao MBBR _{serie1} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).	170
Figura V. 25: Variação da razão SVT/SST para os regimes 1, 2 e 3 no reator MBBR _{serie} .	172
Figura V. 26: Produção específica de lodo Y (mgSSV/mgDQO dissolvida removida) observada para a operação do MBBR _{serie} nos tres regimes estudados.	173
Figura V. 27: Valores de concentração de fenol a montante e jusante ao MBBR _{serie} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).	174
Figura V. 28: Valores de concentração de fenol da entrada e saída do MBBR _{serie} quando alimentado com os efluentes A, B e C.	175
Figura V. 29: Biofilme aderido nos suportes utilizados no MBBR _{serie1} alimentado com o efluente B (a) e o efluente C (b).	177
Figura V. 30: Concentrações de polissacarídeos (PLS) e proteínas (PT) no biofilme para os efluentes A, B e C investigados no MBBR _{serie} .	180
Figura V. 31: Razão PLS/PT para os três regimes estudados no MBBR _{serie} .	181

Figura V. 32: Quantidade de biofilme aderido ao suporte para os três regimes avaliados no MBBR _{serie}	183
Figura V. 33: Fotomicrografia do biofilme suportado nas biomedias do MBBR _{serie} , em um aumento de 400X nos três regimes estudados: (a) protozoários fixos ou pedunculados (b) livre nadante (c) pedunculares (d) ameba (e) colônias de Epistylis, (f) rotífero.	184
Figura V. 34: Fotomicrografia do biofilme suportado nas biomedias do MBBR _{serie} , em um aumento de 400X nos diferentes regimes: (a) rotíferos da classe Bdelloida, (b) protozoários ciliados da espécie Uronemas, (c) ameba com teca (d) espécie de protozoário ciliado não caracterizada, mas muito abundante no meio, (e) nematódeos.	185
Figura V. 35: Determinações do SDI para o efluente de saída do decantador do MBBR _{série2}	188
Figura V. 36: SDI para as diferentes alimentações com efluente de saída do MBBR _{serie1} , MBBR _{serie2} e permeado da MF.....	188
Figura V. 37: Curva de queda do fluxo de permeado na OI quando alimentado com efluente C o efluente C tratado após o MBBR _{série2} e efluente C tratado após o MBBR _{série2} e após a MF.	190
Figura V. 38: Fotografias da membrana utilizada para o ensaio de longa duração com o efluente C após os MBBR _{serie} (a) e de uma membrana nova (b).	191
Figura V. 39: Fotomicrografias de MEV da membrana utilizada na OI alimentada com o efluente do MBBR _{serie2} : (a) e (b) região no centro da membrana, (c) região intermediária, (d) ruptura da membrana e visão lateral do biofilme formado na membrana e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.	195
Figura V. 40: Fotomicrografias em baixa pressão de MEV da membrana utilizada na OI alimentada pelo efluente do MBBR _{serie2} após a MF: (a) e (b) região com alguns protozoários, (c) e (d) região no centro da membrana (e) e (f) ruptura da membrana e espessura do biofilme na membrana.	196
Figura V. 41: Fotomicrografias de EPI da membrana utilizada na OI alimentada com efluente do MBBR _{serie2} : (a) e (b) região no centro da membrana membranas, (c) e (d) regiões intermediária e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.	198

Figura V. 42: Fotomicrografias de EPI da membrana utilizada na OI alimentada com o efluente de saída do MBBR _{serie2} e após a MF: (a) e (b) região no centro da membrana, (c) e (d) regiões intermediárias e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.	200
Figura VIII. 1: Curva Analítica típica para DQO de concentração superior a 100mg/L.	238
Figura VIII. 2: Curva Analítica típica para DQO de concentração de 0-100mg/L.	238
Figura VIII. 3: Curva Analítica típica para determinação de nitrogênio amoniacal	239
Figura VIII. 4: Curva Analítica típica para determinação de fenol.	239
Figura VIII. 5: Curva Analítica típica para determinação de polissacarídeos.	240
Figura VIII. 6: Curva Analítica típica para determinação de proteínas totais	240
Figura VIII. 7: Volume de lodo gerado no ensaio de biodegradabilidade dos efluentes industriais e doméstico em função do tempo de operação do reator biológico.	241

INDICE DE TABELAS

Tabela III. 1: Principais tipos de águas residuárias produzidas em refinarias de petróleo	15
Tabela III. 2: Valores de DQO de efluentes de refinarias de petróleo encontrados na literatura.....	16
Tabela III. 3: Refinarias Brasileiras do Sistema Petrobras (PETROBRAS, 2011).....	18
Tabela III. 4: Diferentes POA em função da presença de luz e tipo de reação (adaptado de DOMENÈCH et al., 2008).	21
Tabela III. 5: Potencial de oxi-redução de vários oxidantes em meio aquoso. (Handbook, 2009).	22
Tabela III. 6: Aplicações de efluentes passíveis de degradação por Fenton (adaptado de NOGUEIRA, et al., 2007).	30
Tabela III. 7: Possibilidade de crescimento de biomassa nos sistemas biológicos em função do sistema aplicado (adaptado de VON SPERLING, 1996).	32
Tabela III. 8: Valores considerados ideais, segundo diversos autores, para alguns parâmetros importantes no processo de nitrificação (DEZOTTI et al., 2011).	42
Tabela III. 9: Especificações de alguns suportes para leito móvel em MBBR (SALVETTI et al., 2006; VEOLIA, 2011; BIOWATER, 2011).	51
Tabela III. 10: Potencialidade e limitações da remoção de N-amoniacal em reatores com biofilme. (Adaptado de RITTMANN E MCCARTY, 2001; METCALF E EDDY, 2003).	59
Tabela III. 11: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de MBBR	60
Tabela III. 12: Processos de separação por membranas, força motriz e aplicações (HABERT et al., 2003)	63
Tabela III. 13: Valores recomendados para o SDI, MFI e MPFI em sistemas de NF e OI (adaptado de KOO, 2012).	70

Tabela III. 14: Exigência do controle operacional atribuída aos sistemas de OI em função do valor do SDI ₁₅ na alimentação (adaptado de NAHRSTEDT, 2008, ALHADIDI et al., 2011a e 2001b, ALHADIDI et al., 2012)	72
Tabela III. 15: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de PSM.....	75
Tabela III. 16: Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007)	86
Tabela III. 17: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de reúso.	89
Tabela IV. 1: Informações gerais referentes a caracterização dos diferentes efluentes estudados.....	91
Tabela IV. 2: Planejamento experimental fatorial simplificado com variações dos parâmetros de concentração de H ₂ O ₂ e FeSO ₄ .7H ₂ O.....	95
Tabela IV. 3: Proporção molar inicial para os reagentes e tempo reacional para o processo Fenton	95
Tabela IV. 4: Condições experimentais de operação para o em função do regime operacional dos MBBR em série operado de forma contínua (MBBR _{série}).	103
Tabela IV. 5: Parâmetros de controle e monitoramento da fase líquida e biofilme nos diferentes reatores de MBBR (MBBR _{bat} , MBBR _{cont} e MBBR _{série}).	103
Tabela IV. 7: Condições operacionais de trabalho da membrana de osmose inversa	107
Tabela V. 1: Caracterização do efluente A proveniente da unidade U1910 da REDUC.	120
Tabela V. 2: Caracterização do efluente B, água oleosa proveniente da REDUC.....	121
Tabela V. 3: Caracterização do efluente C, que é a mistura de segregados em uma proporção entre a água ácida e água oleosa	122
Tabela V. 4: Caracterização do efluente doméstico afluente a UTE-CESA/UFRJ.....	123
Tabela V. 5: Eficiência de remoção de COD pelo processo Fenton em função do tempo de reação.....	125

Tabela V. 6: DQO total em função do tempo de operação do reator biológico alimentado com os efluentes A, B e C.	126
Tabela V. 7: Volume de lodo biológico durante o ensaio de biodegradabilidade dos efluentes A, B e C e do esgoto doméstico em função do tempo.	126
Tabela V. 8: DQO _{total} para o efluente A bruto e após prévio tratamento com Fenton.	127
Tabela V. 9: Datas referentes ao período de operação do MBBR _{serie} para os diferentes regimes com alimentação dos efluentes A, B e C.	137
Tabela V. 10: Comparação das condições experimentais de operação do MBBR _{serie} para os diferentes regimes de operação.	138
Tabela V. 11: Desempenho médio dos experimentos avaliados em função da carga orgânica solúvel.	154
Tabela V. 12: Desempenho médio dos experimentos avaliados em função da carga orgânica global submetida ao sistema MBBR _{serie}	157
Tabela V. 13: Resposta obtido nos cromatogramas de amostras do efluente C bruto, na saída do MBBR _{serie1} e na saída do MBBR _{serie2} no 27 ^o dia de operação.	163
Tabela V. 13: Razões dos parâmetros SSV, PTN e PLS para flocos e biofilmes, adaptado de SANT'ANNA JUNIOR. (2007).	179
Tabela V. 14: Concentração de matéria orgânica (DQO e COT), nitrogênio amoniacal (NH ₄ ⁺), turbidez, pH e condutividade em função do grau de recuperação da OI para o efluente C previamente tratado com MF.	192
Tabela V. 15: Sistematização dos resultados para o tratamento do efluente A.	202
Tabela V. 16: Sistematização dos resultados para o efluente B.	203
Tabela V. 17: Sistematização dos resultados para o efluente C.	204
Tabela VIII. 1: Valores da concentração de DQO bruta do efluente e Eficiência de remoção em função do tempo de operação do sistema para o reator biológico de lodo ativado alimentado pelo diferentes efluentes da REDUC.	241

Tabela VIII. 2: Volume de lodo gerado no ensaio de biodegradabilidade dos efluentes industriais e doméstico em função do tempo de operação do reator biológico.....	241
Tabela VIII. 3: Planejamento Experimental com o níveis variáveis para os diversos parâmetros.	242
Tabela VIII. 4: Valores de Concentração de COD em função da eficiência de remoção para o reator de POA/Fenton.....	242
Tabela VIII. 5: Valores obtidos para a concentração de carbono total e inorgânico para cálculo do COD utilizando equipamento Shimadzu para o reator de POA/Fenton	243
Tabela VIII. 6: Reator de lodo ativado operado em batelada - LAbat	244
Tabela VIII. 7: Determinações analíticas do MBBR _{cont} alimentado com o efluente A.	245
Tabela VIII. 8: Determinações analíticas de DQO total e dissolvida para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A.	248
Tabela VIII. 9: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A.	251
Tabela VIII. 10: Determinações analíticas de sólidos (SST e SVT) para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A	254
Tabela VIII. 11: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A	257
Tabela VIII. 12: Determinações analíticas de fenol para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A.	259
Tabela VIII. 13: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente A.	259
Tabela VIII. 14: Determinações analíticas de DQO Bruta e Filtrada para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B	260
Tabela VIII. 15: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B.	263
Tabela VIII. 16: Determinações analíticas de parâmetros SST e SVT para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B.	266

Tabela VIII. 17: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B.	269
Tabela VIII. 18: Determinações analíticas de fenol para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B.	271
Tabela VIII. 19: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente B.	271
Tabela VIII. 20: Determinações analíticas de DQO Bruta e Filtrada para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	272
Tabela VIII. 21: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	276
Tabela VIII. 22: Determinações analíticas de sólidos (SST e SVT) para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	280
Tabela VIII. 23: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	284
Tabela VIII. 24: Determinações analíticas de Fenol para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	287
Tabela VIII. 25: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR _{serie} alimentado com o Efluente C.	288

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANA	Agência Nacional de Águas
Anammox	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOB	<i>ammonium oxide bacteria</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	Agency for toxic substances and disease registry
AWWA	<i>American water works association</i>
BPO	<i>bacteria phosphate oxide</i>
CEDAE	Companhia Estadual de Águas e Esgotos
CF	Compostos Fenólico
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
COD	carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPPE	Coordenação dos programas de pós graduação em engenharia
COT	Carbono orgânico total
COV	compostos orgânicos voláteis
C_v	Carga orgânica volumétrica, [kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹]
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DESMA	Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTI	Estação de tratamento de despejos industriais
EPI	Microscopia de epifluorescência
ETDI	Estação de Tratamento de Despejo Industrial
ETE	Estação de tratamento de efluentes
IFRJ	Instituto Federal do Rio de Janeiro
IVL	índice volumétrico do lodo
LABPOL	Laboratório de Controle de Poluição de Águas
LabPol	Laboratório de controle de poluição das águas
LD	Limite de detecção
LEA	lagoa de equalização aerada
LQ	Limite de quantificação

MBBR	<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
MBBR _{bat}	reator de leito móvel com biofilme operado em batelada
MBBR _{cont}	Reator de MBBR operado de forma contínua
MBBR _{serie}	Reator de MBBRs em série operados de forma contínua
MBBR _{serie1}	Primeiro Reator de MBBR do sistema em série
MBBR _{serie2}	Segundo Reator de MBBR do sistema em série
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MF10.45	<i>Membrane Fouling Index</i>
MMA	Ministério do meio ambiente
MPFI	<i>Mini plugging Factor Index</i>
N.D.	Não detectável
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio amoniacal
OD	Oxigênio dissolvido
OI	Osmose Inversa
PEQ	Programa de engenharia química
PLS	polissacarídeos
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSM	Processo de Separação com membranas
PT	proteínas
Q	Vazão
REDUC	Refinaria de Duque de Caxias
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
SDI	<i>Silty Density Index</i>
SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SISNAMA	Sistema Nacional de Meio Ambiente
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TRH	tempo de retenção hidráulico
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USEPA	<i>United state environmental protection agency</i>
V _R	Volume do bioreator, [L ³]
V _S	Volume de suporte (<i>biomedias</i>) no reator, [L ³]

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O Brasil apresentou nos últimos dez anos um crescimento econômico e social resultado de uma economia forte e sólida firmada no crescimento industrial, geração de renda e sustentabilidade ambiental que se apresentou resistente a crises econômicas mundiais. Atualmente, o país é um grande produtor e exportador de mercadorias de diversos tipos, principalmente *commodities* minerais, agrícolas e manufaturados. As áreas da agricultura, indústria e serviços são bem desenvolvidas e se encontram em bom momento de expansão, principalmente, impulsionado pela indústria química brasileira que possui papel estratégico e é influenciada fortemente pela petroquímica neste crescimento econômico.

A indústria do petróleo no Brasil ganhou ainda mais importância com as grandes descobertas na camada pré-sal e, conseqüentemente, um conjunto amplo de mudanças e desafios de natureza regulatória, macro e microeconômica e tecnológica deverá ser enfrentado nos próximos anos pela indústria petroquímica. O incremento projetado para a produção de petróleo nas próximas décadas figura entre os maiores do mundo e, sendo assim, o Brasil tende a se tornar peça fundamental na geopolítica internacional, o que requer a criação de um planejamento estratégico eficiente de comercialização e penetração do petróleo brasileiro frente à dificuldade de acessar os mercados internacionais. Dentro deste planejamento haverá necessidade de criar mecanismos para a sustentabilidade ambiental dos processos químicos, reinventando uma indústria de petróleo focada na busca de novas tecnologias ambientais mais eficientes e com menor geração de resíduos.

O processo de refino de petróleo demanda excessivo volume de água, gera grandes volumes de efluentes com alta complexidade e variabilidade e demandam tecnologias de controle de poluição eficientes para gestão de uso da água e gerenciamento e tratamento dos resíduos líquidos produzidos. Há necessidade de planejamento e viabilidade de tecnologias que realmente atendam a demanda volumétrica de produção de efluentes nos próximos anos advindos destas novas descobertas e crescimento brasileiro no cenário globalizado. Em tempos de escassez de recursos hídricos e de maior conscientização do descarte de efluentes no ambiente, conviver pacificamente adotando novos comportamentos e políticas ambientais são um dos maiores desafios da indústria no novo milênio.

No que se refere ao uso racional da água nas indústrias será preciso investir em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, na implantação de sistemas de tratamento avançado de efluentes, em sistemas de conservação, em redução de perdas e no reúso de água, gerando uma política na indústria com ganhos ambientais, sociais e econômicos. Várias tecnologias foram desenvolvidas para o tratamento de efluentes industriais ao longo dos anos e a escolha da tecnologia depende das características do efluente e da qualidade que se deseja para o produto final, além do custo e facilidade de operação do processo.

Há no campo da pesquisa e desenvolvimento da indústria petroquímica, novos processos de tratamento de efluentes com tecnologias eficientes de remoção de contaminantes com sistemas mais compactos e com uma sustentabilidade econômica e ambiental superior as tecnologias disponíveis quando da criação destas refinarias. Um exemplo importante é a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) que, durante os seus 50 anos de operação, sofreu uma desatualização de suas tecnologias devido aos poucos investimentos no tratamento de suas águas residuárias. A estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da REDUC recebe atualmente os segregados contaminados provenientes das drenagens de diques, das unidades de processo dos fundos de tanques, tubovias e águas de chuvas que precipitam sobre áreas contaminadas. Estes segregados são recolhidos em quatro bacias coletoras existentes em toda a área da refinaria, passam por um gradeamento, são direcionados ao separador de água/óleo (SAO) do tipo API (*American Petroleum Institute*) e, em seguida, os efluentes contaminados e oleosos seguem para um flutuador por ar induzido e, posteriormente, para a lagoa de equalização aerada (LEA). O tratamento subsequente a LEA é composto por cinco lagoas aeradas alimentadas com vazão numa faixa de 700-1000 m³.h⁻¹. O tempo de retenção hidráulico (TRH) deste processo de tratamento é no total 80 h, sendo assim, esta ETDI, nesta configuração atual, não suporta a demanda necessária às novas transformações e crescimento da capacidade operacional; consome grande área territorial; além de não atender a prática de reúso industrial do efluente tratado.

Neste contexto há tecnologias mais compactas e robustas com possibilidade de altas remoções de matéria orgânica em um menor TRH, como por exemplo, as de oxidação avançada, de tratamento biológico por biofilme e de processos de separação por membrana. Estas podem ser utilizadas acopladas ou não em um arranjo sequencial favorecendo maior remoção de matéria orgânica (carbonácea e nitrogenada), fenóis, hidrocarbonetos e substâncias complexas, gerando um efluente

tratado isento de sólidos suspensos e dissolvidos viável a prática do reúso industrial em caldeiras, torre de refrigeração e demais etapas industriais que necessitem de água.

O reúso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma de qualidade inferior. Essa prática, atualmente muito discutida, é utilizada em alguns países, inclusive no Brasil, e baseia-se no conceito de substituição de mananciais. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para um uso específico. Dessa forma, grandes volumes de captação de água podem ser poupados pelo reúso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados). Contudo, quando há necessidade de identificar a melhor tecnologia que garanta a qualidade necessária e viabilize a prática do reúso. A seguir, são apresentadas as tecnologias propostas neste estudo.

Os reatores de leito móvel com biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR*) possibilitam que a biomassa cresça aderida a suportes que podem se mover livremente no meio reacional e permanecer dentro do reator, contribuindo para a redução no volume do decantador e eliminando a necessidade de reciclo de lodo como acontece, por exemplo, em sistemas de lodos ativados. Outrossim, são mais eficientes na remoção de matéria orgânica e operados em áreas menores que as requeridas em sistemas com lagoas. Já os processos de separação por membranas (PSM), desenvolvidos nos últimos trinta anos, são uma alternativa para o tratamento de efluentes após o processo biológico e garantem a geração de efluente com reduzidas concentrações de poluentes, viabilizando muitas possibilidades de reúso.

Este trabalho avaliou estas tecnologias de tratamento, a saber: um processo oxidativo avançado (POA) por fenton, um processo biológico com reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) e um processo físico por processos de separação por membranas (PSM) de efluentes de uma refinaria de petróleo com vista à prática do reúso de água. Para isso, foram avaliados diferentes tipos de efluentes gerados na REDUC, produzidos em distintas etapas do processo de refino de petróleo e com composição química variada. Considerando que a REDUC é uma das maiores refinarias do sistema Petrobras e está localizada no Estado do Rio de Janeiro, este estudo utilizou os seus efluentes para tratamento. Assim, os resultados apresentados neste trabalho poderão nortear a escolha pelas tecnologias de tratamento de efluentes das novas refinarias de petróleo que serão construídas no Brasil e na modernização das atuais.

Inicialmente, foi avaliado o POA de Fenton para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes da REDUC. A escolha pelo Fenton foi realizada com base em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa de Tecnologia Ambiental do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, que indicavam bons resultados na remoção de matéria orgânica e aumento da biodegradabilidade de efluentes de refinaria. O aumento da biodegradabilidade é essencial para avaliar outros possíveis processos biológicos que possam ser sugeridos para refinaria. Assim, ensaios de biodegradabilidade em reatores de lodo ativado foram realizados para avaliar a eficiência do POA.

Foi avaliado um sistema de reatores MBBR em série objetivando a degradação de matéria orgânica e a outros contaminantes de águas residuárias de refinaria, como exemplo, fenol e nitrogênio amoniacal. O MBBR foi utilizado para o tratamento dos efluentes e análise do comportamento deste sistema frente a diferentes cargas orgânicas. Há na literatura uma vasta quantidade de trabalhos que envolvem a utilização de processos biológicos para o tratamento de efluentes, destes estudos há pelo menos 40% de trabalhos que utilizam sistemas com biofilme, em sua grande maioria de efluentes domésticos. Entretanto, menos de 1% apresenta aplicações em efluentes reais de refinaria de petróleo e muito menos avaliam o comportamento de reatores de MBBR frente a diferentes tipos de efluentes.

Assim, este trabalho se propõe a avaliar o MBBR e sua capacidade de amortecimento e robustez para garantir a estabilidade perante variações de composição de afluentes e choques de carga. E para garantir que esta avaliação contemple as diversas etapas metabólicas que ocorrem em sistemas biológicos, foi implementado um sistema de reatores em série que pelas condições operacionais impostas ao sistema privilegiasse a degradação de matéria orgânica e a nitrificação. Além do mais, para garantir a fidedignidade dos dados aqui apresentados trabalhou-se com efluente real de refinaria de petróleo de forma a garantir uma pesquisa tecnológica com aplicação direta na indústria do petróleo. Poucos trabalhos operaram durante longos períodos um reator de MBBR alimentado com efluente real e acompanharam os dados analíticos envolvidos nestes reatores, estabelecendo uma relação entre as características dos efluentes, a diversidade microbiana e os choques de cargas.

Após o tratamento com o MBBR em série, o efluente tratado foi submetido a um processo de separação por membranas (PSM) de microfiltração (MF) e de osmose inversa (OI) para polimento e geração de água para reúso em sistemas de

refrigeração e caldeiras, Esta proposta diversificada de uso de diferentes processos de tratamento possibilitou a geração de um efluente tratado com ótima qualidade que pode ser utilizado nas diferentes etapas de refino do petróleo.

Desta forma, utilizando-se os processos estudados, este trabalho pode sugerir a implementação de novas tecnologias no tratamento de efluentes e atender uma demanda real da indústria do petróleo na viabilidade de soluções para a sustentabilidade ambiental e econômica da indústria de petróleo no Brasil. A partir de uma refinaria tão completa e com produção diversificada de insumos de petróleo como é a REDUC foi possível gerar dados para adaptações industriais e satisfazer novas exigências do mercado mundial de petróleo nas refinarias existentes. Além do mais, o Brasil tem previsão de instalar mais cinco refinarias até 2015 que estão sendo projetadas para operar somente com o óleo pesado nacional (PETRORBAS, 2011) e já poderão ser construídas com tecnologias inovadoras de tratamento de efluente.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar o tratamento de diferentes efluentes de uma refinaria de petróleo com concentrações de matéria orgânica distintas utilizando um tratamento biológico por dois reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em série seguido de microfiltração e osmose inversa visando o reúso.

Os objetivos específicos foram:

Avaliar o aumento da biodegradabilidade de efluente de refinaria de petróleo por meio de um pré-tratamento utilizando o processo Fenton;

Avaliar a biodegradabilidade destes efluentes em função das concentrações de matéria orgânica;

Avaliar o comportamento dos reatores de MBBR quando submetidos a variações da composição do afluente e a choques de cargas, verificando sua estabilidade operacional na eficiência de remoção de contaminantes de diferentes tipos de efluentes gerados numa refinaria;

Avaliar o comportamento do biofilme desenvolvido no MBBR referente à diversidade microbiana, espessura e produção de exopolímeros quando submetido a variações da composição do afluente e a choques de cargas.

Avaliar o uso de reatores de MBBR em série com objetivo de remoção de matéria orgânica no primeiro reator e nitrogênio amoniacal no segundo, visando obter um efluente com boas características para reúso;

Avaliar o processo de separação por membrana de microfiltração como pré-tratamento ao sistema de osmose inversa para tratamento de efluente após o MBBR, investigando o comportamento da bioincrustação na membrana de osmose inversa;

Identificar as possibilidades de reúso industrial do efluente tratado produzido nas diferentes tecnologias de tratamento utilizadas.

Identificar novas aplicações e atualizações de refinaria de petróleo existentes e em construção no país que possibilitem a competitividade da indústria nacional frente aos desafios do mercado mundial de petróleo.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os itens pertinentes para a revisão bibliográfica e que são importantes para a compreensão dos resultados e das discussões aqui apresentadas.

Inicialmente é apresentada a importância da indústria de petróleo no cenário mundial, sua franca expansão e os novos desafios no mercado brasileiro e internacional, informações referentes à REDUC e os processos de tratamento das águas residuárias na Estação de Tratamento de Despejo Industrial (ETDI) desta refinaria.

Em seguida, é apresentado o POA, em especial o processo com reagente de Fenton, apresentando as suas vantagens, algumas reações importantes e informações sobre parâmetros operacionais. Na sequência, tem-se uma revisão sobre a degradação biológica de matéria orgânica carbonácea e remoção de nitrogênio amoniacal em um processo aeróbio com um histórico do MBBR no tratamento de águas residuárias. Depois, o PSM é apresentado com ênfase na MF e na OI, que foram utilizados para o polimento do efluente proveniente do MBBR.

E, finalmente, é apresentada uma revisão associada ao reúso, identificando os principais aspectos históricos, os tipos e critérios para prática de reúso, focando principalmente no setor industrial.

3.1 A Indústria de petróleo

A indústria do petróleo surgiu nos Estados Unidos da América (EUA) a partir da descoberta de petróleo por Edwin Drake em um poço em *Tuttisville*, na Pensilvânia, em meados do século XIX. Entretanto, o petróleo já era conhecido na Antiguidade e na Idade Média, não para fins energéticos.

A principal transformação nos EUA por meio da indústria de petróleo foi potencializada pelo modelo de exploração desenvolvido por Drake que era baseado na perfuração. Este modelo revolucionou a descoberta de petróleo, pois ao contrário do que ocorre no Brasil, os recursos do subsolo nos EUA são de propriedade do dono do solo e no princípio, as atividades de exploração e produção de petróleo eram feitas de

forma artesanal, por vezes domiciliar, e o mercado era livre e desorganizado. Entretanto, este modelo gerou uma corrida para encontrar poços em solos dos EUA, e se tornar milionário com a exploração do petróleo.

Nestes primórdios, a indústria de petróleo era muito diferente, em termos tecnológicos, da indústria atual e as atividades de exploração de petróleo eram feitas a partir da localização visual do petróleo; ou seja, só eram exploradas jazidas de petróleo nas quais pequenos montantes de óleo aflorassem naturalmente à superfície do solo. O desenvolvimento do setor de petróleo só começou a partir da companhia *Standard Oil Company*, que perderia em 1911 o monopólio na exploração de petróleo nos EUA e foi desmantelada em outras novas empresas, dentre as quais atualmente há exploradoras de petróleo e produtoras de combustíveis, lubrificantes e óleos.

A indústria de petróleo sempre imprimiu sua importância para o desenvolvimento da economia, da sociedade e no modo de vida do país. Como foi relevante para o desenvolvimento econômico dos EUA, também é para o restante do mundo, constituindo-se numa indústria criadora e difusora de inovação tecnológica e, em muitos casos, um pilar de sustentação econômica de um país. No Brasil, segundo ABIQUIM (2012) a participação da indústria química no Produto Interno Bruto - PIB foi em 2010 de 2,4%, em 2010 que representa respectivamente um faturamento acima de R\$ 285,2 bilhões de reais e o setor é o 4º em participação no PIB industrial.

Considerando o grupo de produtos químicos que são utilizados em diversos setores, como por exemplo, os fertilizantes para a agricultura, embalagens para alimentos e bebidas, construção civil e indústria automobilística, tem-se que cerca de 60% desses produtos é composto por insumos da indústria petroquímica, o que evidencia a importância do setor na indústria química brasileira (ABIQUIM, 2012).

No Brasil, a história da indústria do petróleo obrigatoriamente deve começar com a criação da Petrobras - Petróleo Brasileiro S/A, uma empresa estatal de economia mista, que marcou o cenário nacional no início dos anos da década de 1950, quando o país deu um passo importante para o seu desenvolvimento econômico.

Do ponto de vista dos interesses nacionais, a criação da Petrobras foi seguramente uma vitória, símbolo do nacionalismo econômico e político de uma determinada época da história brasileira, a Petrobras iria ampliar extraordinariamente o campo de suas atividades nas décadas seguintes, tornando-se uma das maiores empresas do Brasil e do mundo.

Contudo, este panorama promissor para a Petrobras está principalmente associado ao seu campo de atuação, pois por si só a indústria do petróleo ocupa um papel especial na economia e a produção de petróleo tem se mostrado crescente devido a novas descobertas que estimulam o setor petroquímico não só da Petrobras, mas de diversas outras empresas que complementam este segmento ou que também atuam na exploração e refino de petróleo.

3.1.1. A produção de petróleo no Brasil

Em janeiro de 2012, houve novo recorde na produção de petróleo no Brasil e, pelo segundo mês consecutivo, foi superada a marca de 2,2 milhões de barris diários. Foram produzidos aproximadamente 2,231 milhões de barris/dia (Mbb/d) de petróleo, o que representa um aumento de aproximadamente 5,1% na comparação com o mesmo mês em 2011. Em relação a dezembro de 2011, o crescimento foi de 0,8%. O principal motivo do novo recorde de janeiro de 2012 foi o aumento da produção da P-56 no campo de Marlim Sul (ANP, 2011). Na Figura III. 1 é apresentado um histórico de produção de petróleo no Brasil.

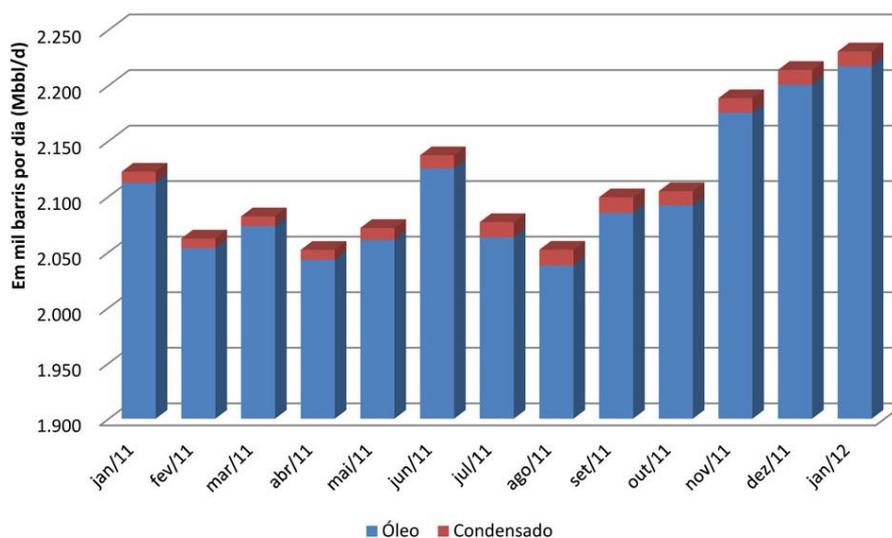


Figura III. 1 Histórico de produção de petróleo no Brasil em mil barris por dia (Mbb/d) (ANP, 2011).

Observa-se Figura III.1 uma produção acima de 2100 Mbb/d nos meses de janeiro e junho de 2011 e, em seguida, é identificado um crescimento contínuo da produção de óleo e condensado até atingir o máximo de produção em janeiro de 2012.

3.1.2. Segmentos da indústria Petrolífera

Além de conhecer a produção de petróleo no Brasil é preciso compreender a cadeia petrolífera, que está dividida em três grandes grupos que englobam várias atividades, são eles exploração e produção (upstream), refino (midstream) e comercialização de combustíveis (downstream). O upstream está relacionado às atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural. Nesta fase há maiores riscos de investimentos, que é compensado pela possibilidade de se obter elevados lucros. O midstream compreende as atividades de refino, transporte e a importação e exportação de petróleo, gás natural e derivados. Neste grupo destaca-se o refino por ser uma das atividades menos lucrativas, onde se podem ter até mesmo grandes prejuízos dependendo das tecnologias utilizadas. Já o downstream inclui a distribuição e revenda de derivados e há muitas possibilidades de ganhos e menores riscos, além de um vasto mercado consumidor. E, onde conseqüentemente concentram-se mais empresas no caso brasileiro. Na

Figura III. 2 é apresentado um fluxograma simplificado da indústria e petróleo com as principais etapas durante o processo de exploração do petróleo até a sua distribuição.

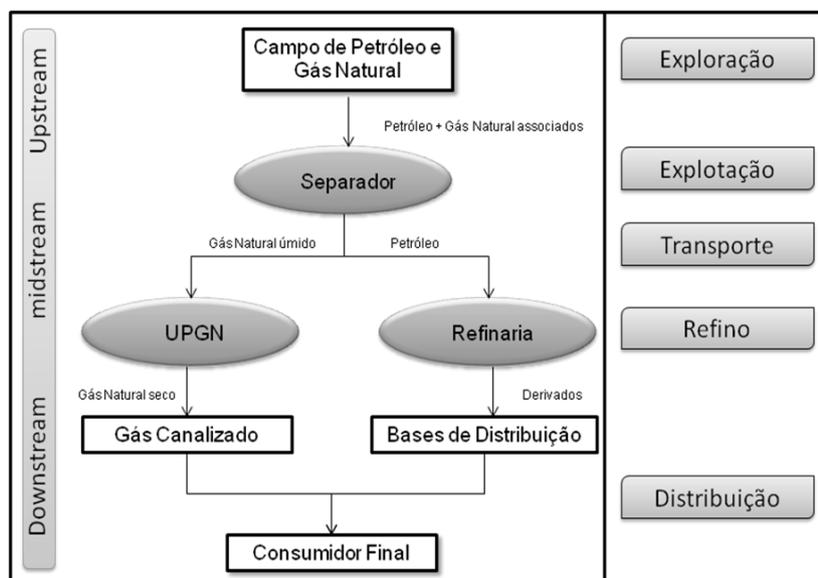


Figura III. 2: Fluxograma com a distribuição dos segmentos da indústria de petróleo.

Rigorosamente não se produz petróleo: encontra-se e extrai-se o petróleo de reservas pré-existentes que precisam ser descobertas. Estas reservas estão distribuídas, em quantidade e qualidade, de forma desigual no planeta, o que origina

grandes diferenças na estrutura de custos de produção entre os mercados. É esta especificidade, única entre as atividades econômicas modernas, que condiciona as possibilidades de geração de altas rendas e vantagens competitivas na indústria petrolífera em todos os seus segmentos, desde a exploração e produção até a distribuição e comercialização. A competição pelo acesso às reservas e, portanto, a geração e apropriação das rendas diferenciais do petróleo, constitui o motor fundamental de crescimento da indústria e das disputas geopolíticas mundiais.

As principais empresas de petróleo buscam refinar o petróleo perto dos centros de consumo, de forma a reduzir os custos relativos ao transporte e garantir a disponibilidade dos produtos nos principais centros consumidores. Dentro da lógica da integração vertical, o negócio refino é visto como parte do negócio petrolífero, sem que normalmente as empresas busquem uma margem de retorno específica para este segmento da cadeia.

Representando o refino uma fase intermediária entre a exploração/produção e a distribuição, passou a ser considerado como um mal necessário pelas empresas de petróleo e muitas delas se desfizeram de investimentos em refinarias, preservando apenas aquelas estratégicas para acessar mercados. Contudo, principalmente no caso brasileiro, com este aumento da produção e os poucos investimentos realizados nas refinarias se torna necessário a construção de novas refinarias pelo país e o investimento em tecnologia nas refinarias existentes, melhorando o processo industrial e o controle de poluição dos seus resíduos.

Durante o refino, o petróleo é submetido a uma série de processos, definidos segundo o seu tipo e os derivados que se pretende produzir. O petróleo é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos. Ele por si só tem pouquíssimas aplicações práticas, servindo quase que tão somente como óleo combustível. As características do petróleo variam amplamente em função de suas condições geológicas de formação. As principais características de um 'tipo' de petróleo, economicamente relevantes para o processo de refino, são a densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto predominante e o teor de enxofre.

A densidade do óleo pode ser medida pelo grau API que é uma escala arbitrária que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo e foi criada pelo *American Petroleum Institute* - API, juntamente com a *National Bureau of Standards*. Quanto mais densidade o óleo tiver, menor será seu grau API, assim, 92% do petróleo

no Brasil é considerado médio ou pesado. O grau API médio do petróleo produzido mensalmente para o ano de 2011 foi de aproximadamente 23,7°, sendo que 8% da produção são consideradas óleo leve ($\geq 31^\circ\text{API}$), 55% é óleo médio ($\geq 22^\circ\text{API}$ e $< 31^\circ\text{API}$) e 37% é óleo pesado ($< 22^\circ\text{API}$) (ANP, 2012).

Quanto ao tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo é classificado em três categorias: parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os hidrocarbonetos parafínicos são mais comuns e quando refinados produzem frações de gasolina de qualidade inferior (menor octanagem) àquela produzida com óleos do tipo aromático ou naftênico. No entanto, os óleos parafínicos são mais adequados à produção de óleo diesel, de ceras e lubrificantes, o que faz com que seu valor de mercado possa oscilar em função da demanda por esses derivados.

3.1.3. Controle de Poluição na Indústria de Petróleo

A água é um elemento extremamente importante para as indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. Diversas alternativas vêm sendo estudadas para reduzir o desperdício da água, como as campanhas de conscientização, leis mais restritivas, mudanças nos processos de produção para melhorias de lançamento de efluentes ao meio ambiente, reciclagem e reutilização da água, entre outras.

Conforme a ANA (2007), os setores que mais consomem água são os setores de irrigação, responsável por 47% da captação de água do país, o setor urbano com 26% da demanda e o setor industrial, responsável por 17% da captação de água do país, o equivalente a 313 m³/s de água dos 1841,5 m³/s totais de água captada.

As operações unitárias de destilação a vapor, extração líquido-líquido e operações de lavagem estão entre os processos de refinarias e indústrias químicas, nos quais a água é intensamente utilizada. As refinarias de petróleo são grandes consumidoras de água, gerando grandes quantidades de resíduos líquidos, pois a água é utilizada para diversos fins como produção de vapor d'água, água de processo, proteção contra incêndio, uso sanitário e na refrigeração.

Durante o processo de separação, conversão e tratamento inerentes ao refino do petróleo, por exemplo, são utilizados em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007), gerando uma quantidade de

água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (FICA-PIRAS, 2000).

Não diferente da grande maioria dos efluentes industriais, que apresentam alta variabilidade e complexidade, os efluentes gerados numa refinaria variam, tanto na concentração de poluentes, na vazão e na composição dos poluentes. A sua variabilidade é função de muitos fatores, como a origem do óleo cru, processos e produtos utilizados, formas de operação das unidades, programação das campanhas de refino, entre outros.

As águas residuárias de uma refinaria podem conter, além de uma alta concentração de óleo, uma série de poluentes provenientes dos diversificados processos aplicados no refino do petróleo. Assim, desenvolver formas de reduzir a presença destes poluentes nos efluentes ou desenvolver processos que permitam a sua remoção do efluente é um dos maiores desafios da indústria no novo milênio.

Segundo AL-READHWAN *et al.* (2005) as indústrias têm adotado novas políticas ambientais motivadas pela maior conscientização do setor produtivo no descarte de resíduos em corpos d'água associado a maiores volumes gerados e diversificados tipos de resíduos. Desta forma, a seleção do processo de tratamento de efluentes dependerá das suas características e da qualidade final que se deseja, além do custo e facilidade de operação.

3.1.4. Águas residuárias produzidas em refinaria de petróleo

Na refinaria, durante o processo do refino, na transformação do material bruto em produtos tais como gasolina, querosene, lubrificantes, nafta e diesel, emprega-se grande variedade de solventes com diferentes graus de solubilidade para extração de substâncias de interesse (DUPUIT *et al.*, 2007, ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007). Essas atividades geram efluentes que apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007; STEPNOWSKI *et al.*, 2002; STRINGFELLOW; ALVAREZ-COHEN, 1999), que podem ser tóxicos para diversos organismos e alguns são potencialmente cancerígenos (ALAJBEG *et al.*, 2000; BARRON *et al.*, 1999; MARIANO, 2001).

As águas residuárias produzidas em uma refinaria podem ser divididas em quatro grupos principais, referentes à produção nos diferentes segmentos e etapas da

produção e refino do petróleo nas refinarias. Um detalhamento destas possibilidades é apresentado na Tabela III.1.

Tabela III. 1: Principais tipos de águas residuárias produzidas em refinarias de petróleo

Tipo de água residuária	Descrição da fonte/produção
Águas superficiais	Provenientes de vazamentos, derramamentos e qualquer efluente coletado nas canaletas de drenagem;
Águas de resfriamento	Representam a maior parcela, devido às altas temperaturas utilizadas na etapa de refino. Não entram em contato direto com as correntes oleosas, contendo menor concentração de contaminantes;
Águas de processo	oriundas das etapas de dessalgação do óleo cru, das operações de <i>stripping</i> , das bombas de resfriamento, da drenagem dos tambores de refluxo de topo e condensadores. Apresentam alta contaminação, por entrarem em contato direto com o óleo cru;
Esgoto doméstico	produzidas a partir da presença de funcionários e colaboradores que atuam as atividade de trabalho na refinaria. Apresenta uma variabilidade de carga em função do numero de funcionários

Os efluentes gerados em refinarias de petróleo variam em sua composição, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento e da forma de operação destas unidades. O efluente contém diversas substâncias químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, sulfetos, amônia, sólidos suspensos, cianetos, compostos nitrogenados e metais pesados (WAKE, 2005). Muitos dos compostos tóxicos presentes nos despejos das refinarias de petróleo, mesmo quando presentes em concentrações inferiores às letais podem provocar danos à biota seja de ambientes terrestres ou aquáticos.

A corrente de águas ácidas de uma refinaria é uma das mais preocupantes, devido principalmente à sua composição química, pois estas podem conter gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptans, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) (EPA, 1995). Esta corrente de efluente apresenta, geralmente, caráter básico, com valor de pH em torno de 9,0, no entanto, é denominada de águas ácidas devido ao seu odor característico. Além dos problemas relativos à complexidade de substância e seus

efeitos no ambiente, outro fator que motiva atenção especial nesta corrente é o seu caráter corrosivo.

As águas ácidas são geradas quando o vapor de água é injetado em algumas unidades de processamento de petróleo para diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos, com o intuito de se trabalhar em condições menos drásticas de temperatura. A destruição de poluentes tóxicos e compostos recalcitrantes necessitam muitas vezes de outros tipos de tratamento, que não o biológico. Dentre estas tecnologias, existem as técnicas de separação de fase (adsorção e arraste) e métodos para destruição de contaminantes (oxidação química) (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Segundo Alva-Argáez; Kokossis e Smith (2007), essas águas residuárias são geralmente alcalinas e possuem concentrações elevadas de DBO e DQO.

Na literatura encontram-se valores de DQO para efluentes de refinarias de petróleo que são caracterizados como “médios” a “altos”, conforme apresentados na Tabela III. 2, cujos autores citados realizaram em função da DQO diferentes avaliações e estudos para o tratamento destes efluentes.

Tabela III. 2: Valores de DQO de efluentes de refinarias de petróleo encontrados na literatura.

Referencia bibliográfica	DQO (mg/L)
ARULDOSS E VIRARAGHAVAM (1998)	1.591
DEMRCI, ERDOGAN E OZCMDER (1998)	800
JOHNSON, PAGE, BLAHA (2000)	379
WAGNER E NICELL (2001)	306
COELHO <i>et al.</i> (2006)	935
FÉLIX <i>et al.</i> (2006)	270
SOUSA <i>et al.</i> (2006)	281
YAVUZ E KOPARAL (2006)	590
VENDRAMEL (2009)	255-241
SCHNEIDER (2010)	125-1095
MACHADO (2010)	950-1590
DIAS (2011)	200-5500

Os efluentes de refinarias de petróleo possuem compostos nitrogenados tais como: amônia e compostos orgânicos nitrogenados, em concentrações bastante

variáveis, sendo que os teores elevados de amônia é uma das principais preocupações para o atendimento da legislação ambiental.

Os fenóis estão presentes em baixas concentrações no óleo e produtos refinados, como o óleo diesel. Os compostos fenólicos mais abundantes são aqueles com radicais alquila contendo de 2 até 9 átomos de carbono (NEFF, 2002). Na Figura III. 3 são apresentados os possíveis estereoisômeros compostos de anel fenólico presentes em efluentes da refinaria de petróleo.

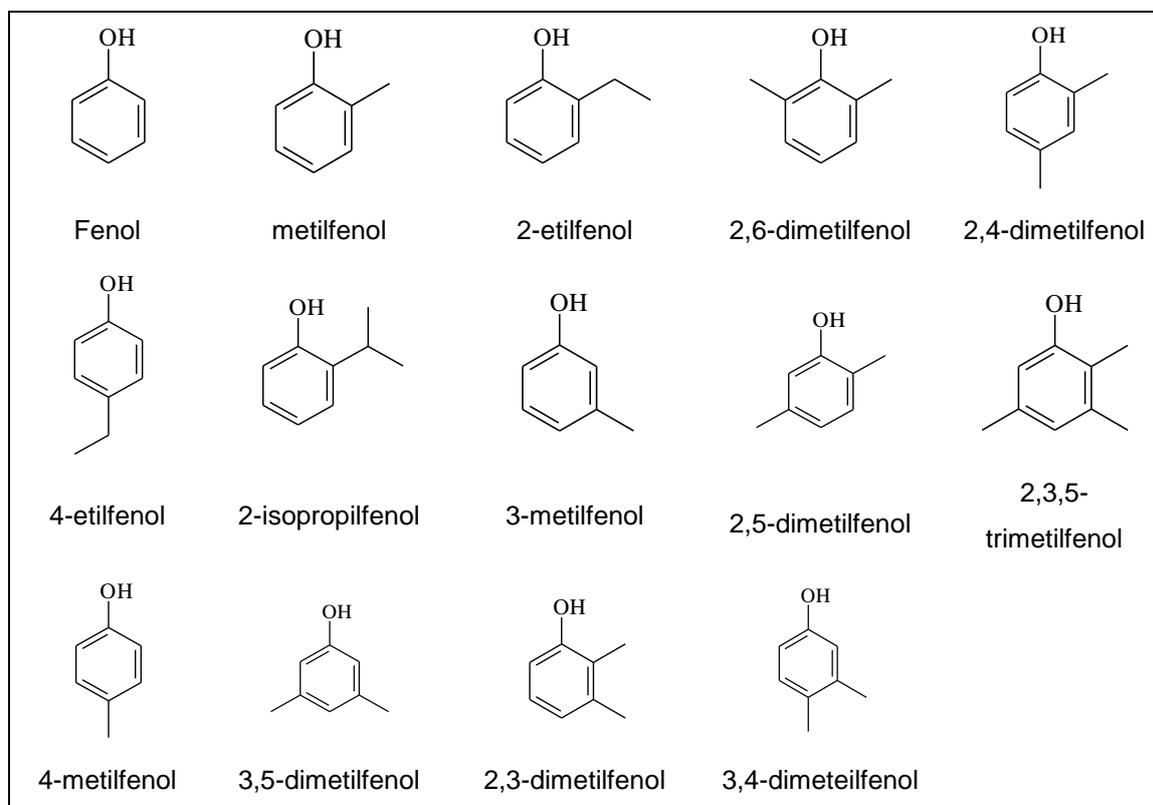


Figura III. 3: Exemplos de estereoisômeros de fenol presentes em efluentes da indústria do petróleo (Handbook, 2009).

Os compostos fenólicos podem comprometer a vida aquática, devido a sua toxicidade e solubilidade em água, portanto, se faz necessário a sua remoção antes do seu descarte nos corpos receptores. Segundo CONAMA (2011) limita-se o lançamento de efluentes contendo fenol em apenas $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Uma vez que o aumento da produção e refino do petróleo eleva consideravelmente a demanda por água, o estudo qualitativo e quantitativo destas correntes de efluentes e a avaliação de novas tecnologias de tratamento biológico e físico-químico destes segregados são de grande interesse, assim como a redução da

demanda sobre os mananciais propiciados pelo reúso dos efluentes tratados na própria refinaria.

3.1.5. A Refinaria de Duque de Caxias - REDUC

A Petrobras possui refinarias em diversos países e 10 refinarias no Brasil e na Tabela III. 3 são apresentadas as refinarias brasileiras.

Tabela III. 3: Refinarias Brasileiras do Sistema Petrobras (PETROBRAS, 2011)

Nome da Refinaria	Estado	Área (km ²)	Consumo barris/dia	Ano de Construção/ operação
Refinaria de Paulínia (REPLAN)	SP	9,1	365.000	1972
Refinaria Redulpho Alves (RELAM)	BA	9,1	323.000	1953
Refinaria Henrique Lage (REVAP)	SP	10,3	251.000	1980
Refinaria de Duque de Caxias (REDUC)	RJ	13,0	242.000	1961
Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP)	RS	5,7	189.000	2001
Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR)	PR	10,0	189.000	1977
Refinaria Presidente Bernardes (RPBC)	SP	7,0	170.000	1955
Refinaria Gabriel Passos (REGAP)	MG	12,5	151.000	1968
Refinaria de Capuava (RECAP)	SP	3,7	53.000	1954
Refinaria Isaac Sabbá (REMAN)	AM	9,8	46.000	1957

A Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) é a maior refinaria em área territorial e a quarta em produção do Sistema Petrobras e devido à sua localização geográfica no Estado do Rio de Janeiro foi escolhida para os estudos no presente trabalho. Outro fator importante, é que a REDUC é a mais completa do sistema Petrobras, pois produz lubrificantes, gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, gás liquefeito de petróleo e nafta petroquímica (PETROBRAS, 2011).

A REDUC está localizada no distrito de Campos Elíseos na cidade de Duque de Caxias no Estado do Rio de Janeiro possui área de aproximadamente 13 km², com capacidade instalada para processar 242 mil barris por dia (mbpd) e um volume processado de 256 mbpd

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

3.1.5.1. Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da REDUC

Os efluentes contaminados com óleo proveniente das drenagens de diques, fundos de tanques, tubovias e águas de chuvas que porventura molham áreas contaminadas são direcionados para estação ETDI da REDUC. Esse segregado contaminado é recolhido em quatro bacias coletoras e passam por uma etapa de gradeamento, para remoção de material em suspensão e sólidos grosseiros. O efluente, em seguida, é direcionado ao separador de água/óleo (SAO) do tipo API (*American Petroleum Institute*). Os efluentes oleosos das unidades de processo são enviados diretamente para o SAO. O separador API é constituído de um tanque retangular onde há passagem do efluente a uma velocidade relativamente baixa e com um escoamento laminar, que favorece a separação da água e do óleo. O óleo, que é mais leve que a água, é recolhido na superfície e os sólidos sedimentados são retirados no fundo do separador. Após os separadores API, o efluente é encaminhado para um flotor por ar dissolvido, que tem por objetivo remover pequenas partículas de óleo em suspensão e dissolvido.

O tratamento subsequente é composto por cinco lagoas aeradas alimentadas com vazão na faixa de 700 a 1000 m³/h e com tempo de residência médio de 80 h. O objetivo principal da LEA é minimizar ou controlar as variações das características do efluente (fluxo, concentração, pH, compostos tóxicos) (SCHNEIDER, 2010).

Na saída da LEA um volume de efluente segue para um sistema denominado BIODRUM, onde são cultivadas bactérias nitrificantes, e após a incorporação destes micro-organismos, segue para as lagoas de mistura completa (LMC). Já o outro volume do efluente da LEA é dividido para duas LMC, cada uma com tempo de residência de 24 h e depois é distribuído para duas lagoas facultativas aeradas (LFA). A LMC e a LFA são lagoas aeradas de elevada capacidade volumétrica com biomassa em suspensão e sem reciclo de lodo, o que gera baixa concentração de lodo no seu interior. Daí a necessidade de grande área para estas lagoas. Na LMC o objetivo é a remoção de matéria orgânica e a LFA seria um polimento sequencial do tratamento

biológico com a possibilidade de degradação aeróbia e anaeróbia e onde também há remoção de sólidos por decantação.

Após estas seqüências de processos de tratamento o efluente tratado é descartado no rio iguaçu. A ETDI da REDUC é esquematizada na Figura III. 4.

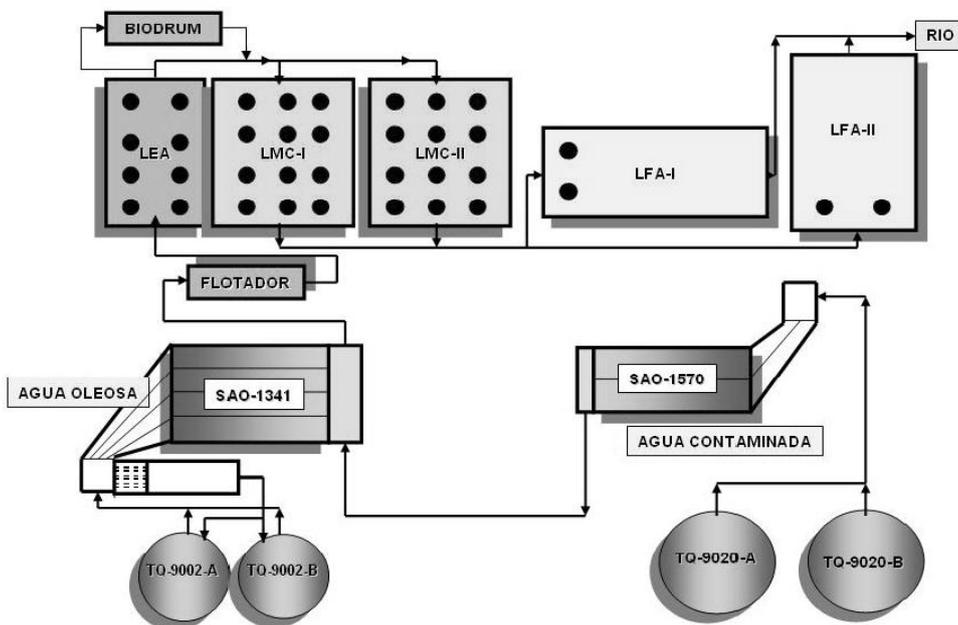


Figura III. 4: Fluxograma industrial da ETDI da REDUC (SCHNEIDER, 2010)

3.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

O POA é uma alternativas tecnológicas de controle de poluição eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação, e muitas vezes encontradas em baixas concentrações (FREIRE *et al.*, 2000; PARRA *et al.*, 2000; SARRIA, *et al.*, 2003; BANDALA *et al.*, 2004, GHOSH *et al.*, 2010, ESMAELI *et al.*, 2011).

A oxidação química pode ser uma forma de transformar uma substância ambientalmente indesejável em outras menos nocivas que possam ser assimiladas nos ciclos biológicos. Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável é de cinética lenta.

Os tratamentos baseados na oxidação química podem ser a solução para o tratamento de efluentes com características bem particulares, pois estes processos permitem a mineralização de poluentes em CO₂, água e íons inorgânicos ou sua transformação em produtos menos complexos. Na maioria das propostas de tratamento, esses processos são acoplados a outros, sejam biológicos ou físico-

químicos, de forma a obter o melhor desempenho possível no processo completo de tratamento de despejos industriais e reduzir os custos.

Os POAs são particularmente explorados pelo fato de que podem levar a uma destruição efetiva dos poluentes orgânicos e não simplesmente transferí-los de fase, como acontece em outras tecnologias. Esses processos podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas e os que envolvem reações heterogêneas. A Tabela III. 4 apresenta uma classificação dos POAs em função da presença de luz e do meio reacional.

Tabela III. 4: Diferentes POA em função da presença de luz e tipo de reação (adaptado de DOMENÈCH *et al.*, 2008).

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Fotoquímico	H ₂ O ₂ /UV Foto-fenton O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Não fotoquímico	O ₃ / ·OH O ₃ /H ₂ O ₂ Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) O ₃ /Catalisador	O ₃ /Catalisador

Os POA envolvem a geração de radicais hidroxilas (·OH), um forte oxidante e o sucesso desses processos está baseado no fato de que as constantes de reação para as reações entre os radicais OH e muitos poluentes orgânicos são altas. A Tabela III. 5 apresenta o potencial de oxidação para vários oxidantes em meio aquoso.

Tabela III. 5: Potencial de oxi-redução de vários oxidantes em meio aquoso. (Handbook, 2009).

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
•OH	2,80
O(¹ D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical Peridróxido	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O ₂	1,23

Os radicais hidroxilas (•OH) possuem baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos em tempos relativamente curtos (MALATO *et al.*, 2002; KUNZ *et al.*, 2002), devido ao fato de que as constantes de reação entre os radicais OH e muitos poluentes orgânicos são altas. Assim, a elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de oxidação do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

Os POA têm sido usados para remover altas e baixas concentrações de compostos orgânicos de diferentes fontes, tais como águas subterrâneas, efluentes urbanos e industriais e controle de compostos orgânicos voláteis (COV). Estes processos, embora muitas vezes sejam de alto custo, são métodos de pré-tratamento viáveis para efluentes contendo materiais refratários, tóxicos e não biodegradáveis (DURÁN-MORENO *et al.*, 2011).

Os efluentes de refinaria de petróleo, devido à sua inerente complexidade e variabilidade, podem conter substâncias não biodegradáveis e, como alternativa ao tratamento, os POA podem contribuir na mineralização ou aumento da biodegradabilidade destas substâncias. Esses processos podem ser usados em combinação com os tratamentos convencionais ou até mesmo para polimento do efluente para alcançar os limites de descarte necessários ou em muitos casos contribuir com o aumento da biodegradabilidade de efluentes, proporcionando melhor assimilação em uma etapa de degradação biológica. Alguns estudos já mostraram a alta eficiência dos POA quando aplicados seletivamente no tratamento de efluentes, mostrando a viabilidade técnica para tratar efluentes compostos por multicomponentes, para a remoção de poluentes prioritários, como orgânicos

refratários, pela mineralização completa ou pela transformação em substâncias orgânicas mais facilmente biodegradáveis (STEPNOWSKI *et al.*, 2002, NEYENS *et al.*, 2003; SAN SABASTIÁN MARTINEZ *et al.*, 2003; KAVITHA *et al.*, 2004).

3.2.1. Processo Fenton

O reagente de Fenton foi descoberto há mais de um século e a sua aplicação como processo oxidativo para a destruição de compostos orgânicos data de 1960 (NEYENS e BAYENS, 2003) e vem sendo utilizado nos últimos anos apresentando excelentes perspectivas, pois agrega a vantagem de ser um processo muito simples, realizado a partir da mistura de H₂O₂ e íons Fe²⁺ que catalisam a reação e, esta combinação resulta comprovadamente em um forte oxidante em meio ácido (faixa de pH entre 3,0 – 5,0). Segundo IFELEBUEGU (2011) o processo de oxidação com reagente de Fenton emprega o uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sal ferroso (FeSO₄) para gerar radical hidroxila, de acordo com a Equação III. 1.



Particularmente, os POA com base no reagente de Fenton combinam vantagens econômicas e eficiência na remoção de contaminantes e representa um processo seguro, mesmo em altas concentrações de matéria orgânica (BIANCO, 2011). Por exemplo, RAMIREZ (2007), destaca a vantagem do Fenton frente à operacionalização e ao custo, citando que operam na temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Os radicais OH formados oxidam as substâncias orgânicas e no caso do reativo de Fenton, muitas vezes, esta oxidação não leva a mineralização total dos poluentes, mas pode formar substâncias mais susceptíveis à degradação biológica. O processo de Fenton é altamente eficaz na degradação de tóxico e/ou não-biodegradáveis compostos (por exemplo, compostos alifáticos, nitroaromáticos e azocorantes, fenóis, clorobenzeno, etc.) (PÉREZ, 2002, PIGNATELLO, 2006) e tem um interesse especial, pois possibilitam altos rendimentos reacionais de remoção destes compostos com um tratamento de baixo custo (BLANCO, 2012).

3.2.2. Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos

As substâncias orgânicas são inicialmente transformadas em alguns produtos intermediários que podem ou não ser resistentes às reações de oxidação posteriores. Os intermediários formados podem se complexar com os íons Fe^{3+} e podem reagir com radicais OH (reações competitivas). As constantes das reações entre os radicais OH e os poluentes orgânicos são muito elevadas em torno de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ESPLUGAS *et al.*, 2002), garantindo a eficácia dos POA do ponto de vista cinético.

Os radicais hidroxila podem oxidar compostos orgânicos por abstração de próton, como mostra a Equação III.8, produzindo radicais orgânicos que podem novamente ser oxidados iniciando uma reação em cadeia, conforme as Equações III.2 e III.4 (NEYENS e BAEYENS, 2003).



O radical orgânico produzido na reação da Equação III.8 pode ser, também, oxidado pelo Fe^{3+} , reduzido pelo Fe^{2+} , ou dimerizado, de acordo com as Equações III.5, III.6 e III.7.



De acordo com Neyens e Baeyens (2003), na presença de substratos orgânicos (RH), íon ferroso em excesso, e em baixo pH, radicais hidroxila podem ser adicionados aos anéis aromáticos ou heterocíclicos (bem como nas ligações insaturadas de alcenos ou alcinos), conforme Figura III. 5.

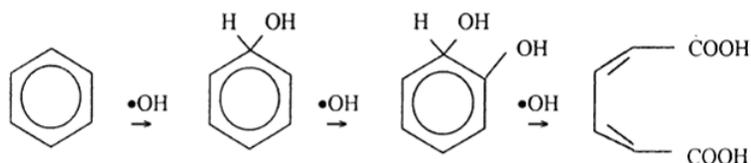


Figura III. 5: Oxidação química do benzeno frente a um radical OH

A taxa de reação é geralmente limitada pela geração de radicais OH e menos limitada pelo tipo de efluente a ser tratado. Este processo é geralmente utilizado como pré-tratamento, pois em baixas concentrações de COD as reações dos radicais OH com o H_2O_2 e com o ferro oxidado não podem mais ser desprezadas (CASTRO, 2004).

O grau e velocidade de mineralização não dependem do estado inicial do Ferro, se apresenta como ferroso ou férrico, porém, a velocidade inicial de mineralização são maiores quando se parte de Fe^{+2} (DOMENÈCH *et al.*, 2001).

Segundo Domenèch *et al.* (2008) o processo Fenton é efetivo na degradação de compostos alifáticos e aromáticos clorados, PCB, nitroaromáticos, clorobenzeno, PCP, fenóis, fenóis clorados e formaldeído. São poucos os compostos que não são oxidados ou o são lentamente por esse tratamento, entre eles estão as cetonas, o ácido acético, o ácido oxálico e as parafinas.

3.2.3. Variáveis do Processo Fenton

Para que o reativo de Fenton alcance bom rendimento na remoção de poluentes é necessário que algumas condições sejam atendidas. O valor do pH do meio, a concentração de íons ferrosos e H_2O_2 em solução, a temperatura e o tipo de tampão usado para ajustar o pH (GOGATE e PANDIT, 2004).

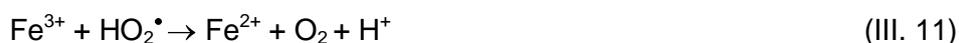
3.2.3.1. Efeito da concentração do íon ferroso e férrico

Para a maioria das aplicações com reagente de fenton, o importante não é a concentração de Fe^{2+} ou Fe^{3+} utilizada para catalisar a reação, pois o ciclo catalítico é iniciado rapidamente quando há presença de H_2O_2 e o material orgânico está presente no meio em altas concentrações. No entanto, ao utilizar doses baixas de reagente de Fenton (inferiores a 10-25 mg/L de H_2O_2), é conveniente a utilização de íons ferrosos

para iniciar o ciclo catalítico. Esta observação é explicada pelo equilíbrio nas velocidades de reação direta e inversa, pois como observado na Equação III.5 e III.6 se há início do ciclo catalítico com a presença de Fe^{3+} há um descolamento do equilíbrio no sentido contrário da formação dos produtos e, associado a baixas concentrações de H_2O_2 , haverá pequena formação do radical hidroxila, responsável pela oxidação. O radical OH pode reagir com o Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} , ou reagir com poluentes orgânicos presentes na solução segundo as Equações III.8 e III.9.



A decomposição do H_2O_2 também pode ser catalisada pelos íons férricos (Fe^{3+}), segundo a Equação III.4. Os íons Fe^{3+} podem reagir com os radicais $\text{HO}_2\cdot$ e regenerar os íons ferrosos (Fe^{2+}), para que novamente se inicie o ciclo (IFELEBUEGU, 2011). conforme a Equações III.10 e III.11.



Um dos fatores responsáveis pela diminuição da reatividade no sistema reacional é a alta concentração dos íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} que podem contribuir na formação de precipitados de hidróxidos de ferro, ainda que o valor de pH esteja em torno de 3,0. Esta formação de precipitado eleva a concentração de sólidos na solução, necessitando sua remoção por etapas sequenciais de filtração ou coagulação/floculação. Contudo, a elevada taxa de remoção dos poluentes orgânicos está diretamente relacionada ao aumento na concentração de íons de ferro e do H_2O_2 até o limite cinético estabelecido quimicamente pelo sistema. O aumento da concentração de Fe^{2+} provoca também um aumento da conversão final do poluente específico, em termos de COD (U.S. PEROXIDE, 2011).

3.2.3.2. Efeito da concentração de H₂O₂

A relação estequiométrica teórica de H₂O₂/substrato deve oscilar entre 2 e 10 quando se usa o reativo de Fenton para degradação de compostos solúveis, porém na prática essa relação pode ser maior que 1000. A concentração de H₂O₂ é muito importante já que o excesso de H₂O₂ pode atuar como capturador de radical OH, formando o radical hidroperoxila (HO₂[•]) (Equação III.12), que possui menor potencial de oxidação (E° = 1,42 V) que [•]OH, prejudicando o processo de degradação (BAUTITZ, 2007).



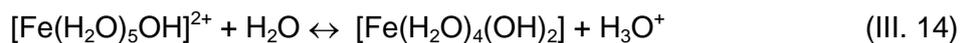
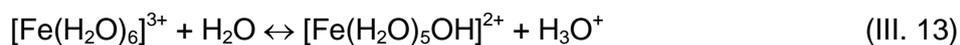
Segundo Neyens e Baeyens (2003), a relação H₂O₂/FeSO₄ é muito importante na reação de Fenton. Quando a quantidade de Fe²⁺ empregado excede àquela de H₂O₂, o tratamento tende a ter o efeito de coagulação química. Quando a quantidade de H₂O₂ é maior, o tratamento tende a ter o efeito da oxidação química.

3.2.3.3. Efeito da Temperatura

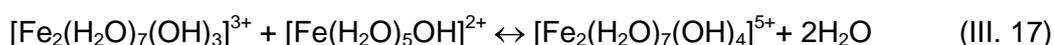
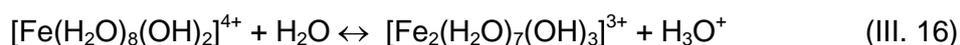
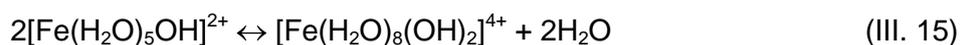
A taxa de reação aumenta proporcionalmente ao aumento da temperatura, sendo que esse efeito é mais facilmente observado em temperaturas maiores que 20°C. Acima de 40°C ocorre a decomposição catalítica do H₂O₂ em O₂ e H₂O. Aplicações do reagente de Fenton para pré-tratamento de resíduos recalcitrantes podem exigir uma adição controlada ou progressiva de H₂O₂ para controle no aumento da temperatura durante a reação.

3.2.3.4. Efeito do pH

No Fenton o valor de pH ótimo para favorecer a alta eficiência do processo ocorre próximo ao valor de pH 3,0. Quando o meio encontra-se alcalino é atribuída à transição de ferro de um íon ferroso hidratado a uma espécie coloidal, formando complexos hidróxido-férricos, segundo as reações apresentadas nas Equações III.13 e III.14 (DEZOTTI, 2008).



Entretanto, com o meio ácido na faixa de valores de pH entre 3 e 7, os complexos apresentados nas Equações III.15 a III.17 se tornam (LIN e LO, 1997):



Há estudos com uso de agentes sequestrantes de íons férrico que vem sendo realizados para estender a faixa de pH útil para entre 8,0-9,0; mas não são conhecidas aplicações comerciais para esta utilização (U.S. PEROXIDE, 2011).

Quando o meio possui valores de pH inferiores a 3,0, há preocupação apenas com concentrações elevadas dos reagentes de Fenton. Sabe-se que para valores de pH abaixo de 2,5 a velocidade de degradação também diminui, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar os radicais hidroxila formando H_2O de acordo com a equação III.18.



O efeito do valor do pH do meio na eficiência do processo Fenton pode ser considerado uma limitação do processo pois há necessidade de ajuste de pH e também de uma posterior neutralização após o tratamento para o seu descarte.

Ao final do processo Fenton, a remoção do ferro presente no efluente tratado, que está em pH 3,0-3,5, é realizada com o aumento do pH do meio. Com o aumento do pH os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se transformam em óxido de ferro, que é insolúvel em água

e ocorre a sua precipitação. Portanto, no processo Fenton, quando há a necessidade da remoção de ferro residual, há a geração de lodo. Esse lodo, em geral, apresenta uma concentração considerável de matéria orgânica que fica adsorvida no óxido e deve ser tratado adequadamente antes da sua disposição.

3.2.4. Outras possibilidades de reações

A reação de Fenton se caracteriza pela presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Quando são utilizados $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, ou outros cátions metálicos, tem-se o chamado processo *Fenton-like*. Esses reagentes podem ser utilizados na oxidação de substratos orgânicos, porém são menos reativos que o reagente de Fenton. Sabe-se que o Fe^{3+} é gerado pela reação de Fenton, portanto a química dos reagentes de Fenton e *Fenton-like* ocorre simultaneamente e o mecanismo das reações é similar (BARREIROS, 2005; RAMIREZ, 2007). Há ainda a possibilidade de existir na presença de íon férrico em meio ácido a transferência eletrônica iniciada pela irradiação UV com a geração de $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação, este processo é conhecido como foto-Fenton.

3.2.5. Aplicações do processo Fenton ao tratamento de efluentes

A composição diversificada dos efluentes pode limitar a eficiência de muitos processos convencionais de tratamento. É neste contexto que o processo Fenton surge como uma alternativa ao tratamento de diversos tipos de efluentes. A Tabela III.5 apresenta alguns exemplos dessas aplicações. O processo Fenton pode ser utilizado como único ou previamente ou posteriormente ao tratamento de efluentes (NOGUEIRA, et al., 2007).

Tabela III. 6: Aplicações de efluentes passíveis de degradação por Fenton (adaptado de NOGUEIRA, et al., 2007).

Matriz	Parâmetro para remoção	Eficiência de remoção	Referência
Efluentes de Indústria papelreira	Matéria orgânica	88% de COD	PÉREZ, et al., 2002
	Matéria Orgânica	90% de COD após 15 min. de reação	TORRADES, et al., 2003
Efluente de indústria tabagista	DQO (324-1874 mg O ₂ /L)	60% de DQO	BOZARSLAN, et al., 1997
Efluente de indústria petroquímica	Compostos fenólicos (CF)	95% de degradação de CF	CHEN, et al., 1997
	Gasolina e diesel	66 e 91% da matéria orgânica após 4,5h	MORAES, et al., 2004
Efluente da indústria farmacêutica	DQO (36,2 g O ₂ /L)	90% de DQO após 10 min. de reação	MARTINEZ et al., 2003,
Lixiviado	Matéria orgânica	60% de COD	LOPEZ et al., 2004
Efluente de indústria de azeite	DQO	76% de DQO	BÉNITEZ, et al., 2001
	DQO, DBO e compostos fenólicos (CF)	60% de DQO 40% de DBO e 100% de CF	VLYSSIDES, et al., 2004
	Matéria orgânica e compostos fenólicos	Acima de 70% COD	ZORPAS ET al., 2010
Efluente de indústria de tintas	Matéria orgânica	75% de DQO	SILVA <i>et al.</i> , 2004
Efluente doméstico	Matéria orgânica	82% de DQO e 80% de DBO	VLYSSIDES, et al., 2003
	DQO	82% de DQO	KRZEMIENIEWSKI <i>et al.</i> , 2004.
Efluente de indústria de fermento	Matéria orgânica (Saccharomyces cerevisae)	75% de DQO	ZAK, S., 2005
Efluente de indústria de processamento de cortiça	fenóis e compostos aromáticos	98% de COT e 75% de fenóis	PERES, <i>ET al.</i> 2004
Efluente sintético	fenóis	COD de 92% e DQO de 97% com um tempo de 25h	BEN ABDERRAZIK,
Efluente de indústria química	ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico	95% de DQO	BANDARA <i>et al.</i> , 1997
Efluente de indústria têxtil	Matéria orgânica e Escherichia coli	64% de COD	BLANCO <i>et al.</i> , 2012

3.3. Tratamento biológico de efluentes

3.3.1. Considerações Iniciais

Os processos biológicos para tratamento de efluentes domésticos ou industriais são aplicados para contribuir com o controle de poluição e garantir que os limites dos parâmetros de qualidade dos efluentes sejam enquadrados segundo normas e resoluções vigentes.

Ao se pensar em um processo biológico deve-se compreender que possuem a necessidade de uma biomassa diversificada que garanta a degradação dos poluentes de interesse. Atualmente, é possível conhecer, por exemplo, bactérias que estão presentes em um determinado reator biológico e que removam matéria orgânica ou nutrientes (nitrogênio e fósforo). Num processo biológico é possível, através de um processo de adaptação, selecionar o consórcio microbiano para uma melhor depuração do efluente.

3.3.2. Classificações de processos biológicos

O tratamento biológico pode ser subdividido em dois grupos: processos aeróbios e anaeróbios e, podem ser classificados também, em função do tipo de reator, que pode ser de crescimento em suspensão na massa líquida ou de biomassa aderida. Nos reatores de crescimento em suspensão, não há suporte inerte para a aderência dos micro-organismos, que crescem geralmente floculados e em suspensão na massa líquida. No caso dos reatores aeróbios, o próprio sistema de aeração mantém os flocos biológicos em suspensão. Já nos reatores com biomassa aderida, há, por exemplo, os suportes poliméricos que podem ser mantidos fixos ou móveis no reator, garantindo a aderência da biomassa sob a forma de biofilme aderido ao meio inerte. Na Tabela III. 7 observa-se diferentes possibilidades de crescimento de biomassa e o sistema no qual utiliza cada uma destas possibilidades.

Tabela III. 7: Possibilidade de crescimento de biomassa nos sistemas biológicos em função do sistema aplicado (adaptado de VON SPERLING, 1996).

Tipo de crescimento	Biomassa	Sistemas
Disperso (suspensão)	A biomassa cresce de forma dispersa no meio líquido, sem nenhuma estrutura de sustentação	Lagoas de estabilização e variantes, lodos ativados e variantes, reator anaeróbio de fluxo ascendente.
Aderido	Cresce aderida a um meio suporte, formando um biofilme	Filtro biológico, biodisco, biofiltro aerado, filtro anaeróbio, sistemas de disposição no solo, reator anaeróbio de fluxo ascendente e MBBR.

Ainda que o princípio da degradação biológica seja o mesmo para ambas as formas de sustentação e crescimento da biomassa, a cinética do tratamento é influenciada pela interveniência de parâmetros específicos (VON SPERLING, 1996).

Na Figura III.6 é apresentado um esquema com diferentes tipos de crescimento e sustentação da biomassa em suspensão e aderida em suportes fixo e suspensão.

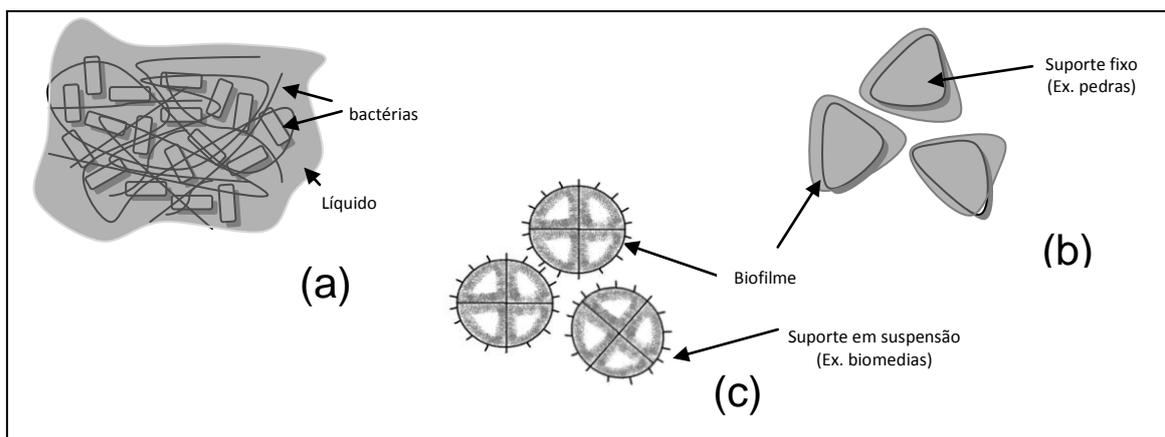


Figura III. 6: Esquema de diferentes tipos de crescimento e sustentação da biomassa: (a) crescimento em suspensão, (b) crescimento em suportes fixo, (c) crescimento em suporte em suspensão (adaptado de VON SPERLING, 1996).

Existe ainda a possibilidade de classificar os processos biológicos em função da retenção ou não de biomassa. Nos processos em que não se pratica retenção de biomassa, o TRH é equivalente ao tempo médio de residência celular, também conhecido por idade do lodo, que representa o tempo de permanência dos micro-organismos no sistema. Assim, se é desejado que os micro-organismos permaneçam durante determinado período no reator, os efluentes deverão ser retidos pelo mesmo período, o que torna as dimensões do sistema relativamente elevadas. É o caso, por exemplo, das lagoas aeradas de mistura completa. Já nos sistemas com retenção de biomassa há duas possibilidades de realizar um mecanismo similar para calcular o tempo de residência das águas residuárias nesses sistemas biológicos. Quando se empregam reatores de crescimento em suspensão na massa líquida, como são os tanques de aeração dos processos de lodos ativados, a retenção de biomassa é feita recirculando o lodo sedimentado nos decantadores posicionados à jusante do reator biológico. Já nos reatores de biomassa aderida, sejam de leito fixo ou móvel, a retenção de biomassa é garantida pela própria aderência dos micro-organismos ao meio suporte formando os biofilmes. Os reatores com retenção de biomassa compõem os chamados sistemas de tratamento compactos que, por permitirem maior concentração de micro-organismos ativos e por isso maior capacidade de recebimento de carga de matéria orgânica quando se compara com mesmo volume de reator sem retenção de biomassa. Na Figura III.8 é apresentado um esquema dos diferentes tipos de reatores com retenção ou não de biomassa para reatores com crescimento em suspensão, com crescimento de biomassa em suportes fixo ou em suspensão e para sistemas sem retenção de biomassa.

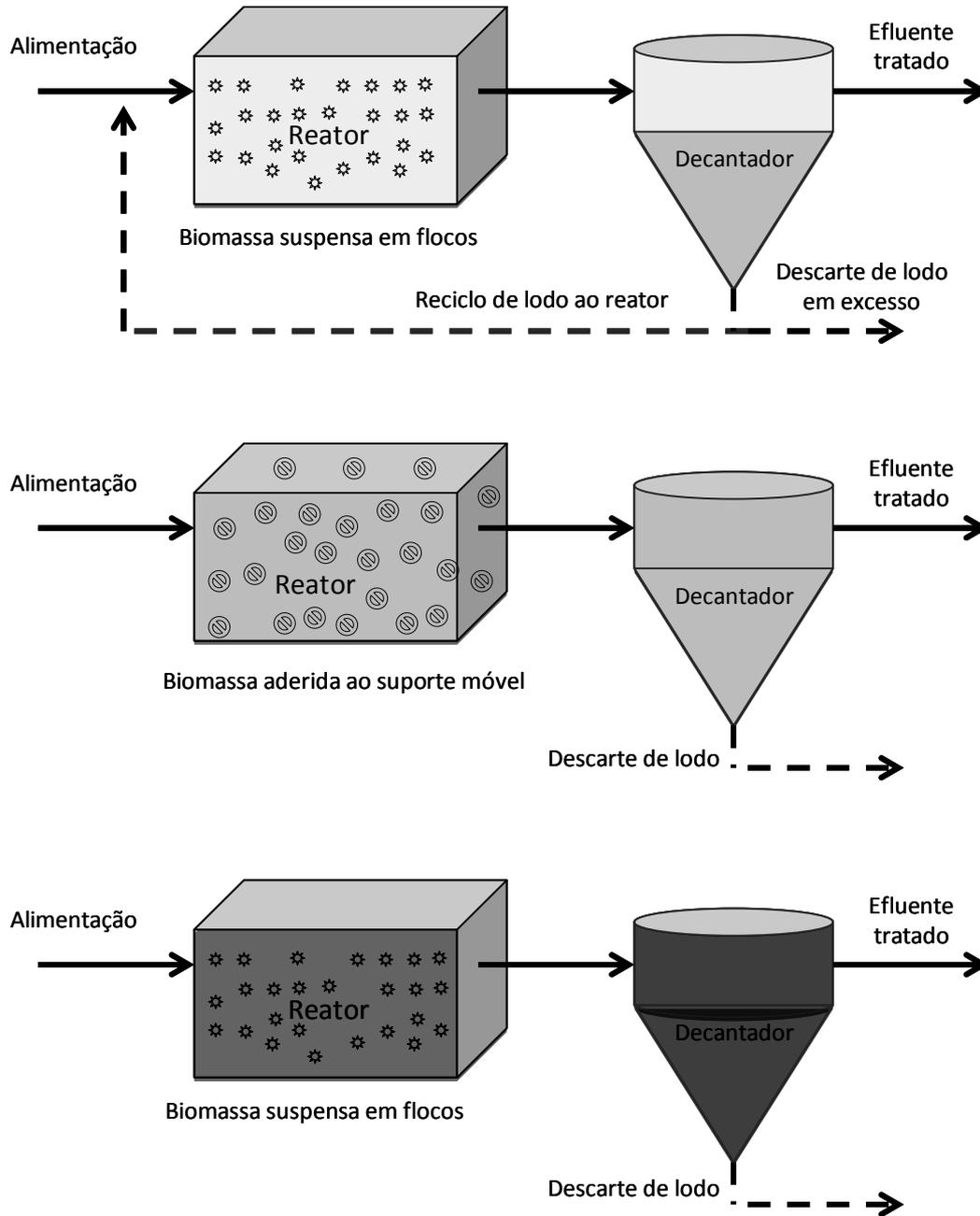


Figura III. 7: Esquema dos diferentes tipos de retenção ou não de biomassa: (a) reator com crescimento em suspensão, (b) reator com crescimento em suportes fixo ou móvel e (c) sem retenção de biomassa.

3.3.3. Características da comunidade microbiana

A compreensão da diversidade da biomassa microbiana presente em um reator biológico contribui na solução de problemas referentes à questão operacional dos reatores. Conseqüentemente, a microscopia ótica para observação da biomassa em

sistemas biológicos pode ajudar na identificação de problemas na eficiência de uma ETDI, pois a composição da comunidade microbiana depende da composição da água residuária, do projeto e do modo de operação da estação de tratamento.

Sabe-se que as águas residuárias industriais diferem das domésticas, visto que o primeiro tipo pode conter inúmeras substâncias nocivas ao desenvolvimento microbiano, podem ser desprovidos de importantes nutrientes, como P, N e outros micronutrientes e, dependendo de sua procedência, as águas residuárias industriais podem conter elevadas concentrações salinas, afetando o ecossistema microbiano. Por sua vez, águas residuárias domésticas apresentam uma relação balanceada para a concentração de orgânicos e nutrientes, além de conter maior número de micro-organismos.

Há poucos estudos descrevendo a composição completa da comunidade de micro-organismos de ETE, alguns utilizaram técnicas genéticas para identificar a presença de grupos e espécies. O trabalho de JURETSCHKO *et al.* (2002), apresenta um estudo do processo de lodos ativados para o tratamento de efluente industrial, no intuito de remover C e N, e estes autores observaram por meio da utilização de técnicas de ciclo completo de r-RNA a composição das bactérias presentes. Foram realizadas a extração de DNA por meio de três métodos diferentes, e estes foram recuperados e analisados filogeneticamente para identificar as espécies presentes. Este estudo fornece de forma abrangente, uma visão de alta resolução para a composição *in situ* da comunidade microbiana presente em uma escala de uma estação de tratamento de águas residuais industriais. O trabalho de KONG *et al.* (2007), vinculado ao estudo de remoção biológica de N e P de uma mistura de água residuária doméstica e industrial que também utilizou uma investigação de ciclo completo de r-RNA, identificou diversas sequências de genes e foram todos identificados e analisado a abundância das bactérias. Estes estudos de identificação genética de micro-organismo atuante no sistema biológico é contribuição importante na análise de remoção microbiológica e quanto mais se compreende sobre a atuação dos micro-organismos no tratamento biológico, pode-se garantir uma boa operação de uma planta de tratamento de efluentes.

3.3.4. Princípios de remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica é um dos passos relevantes de qualquer sequência de tratamento que vise devolver aos corpos receptores a água já utilizada e

tratada com a melhor qualidade possível (SANT'ANNA JR, 2010). A remoção dos poluentes orgânicos se dá por vias metabólicas e, por consequência, ocorre consumo de nutrientes e demais substâncias que serão assimiladas nas etapas sequenciais ao consumo do principal substrato. Na Figura III. 8 são apresentadas as etapas na remoção e na biodegradação de poluentes orgânicos.

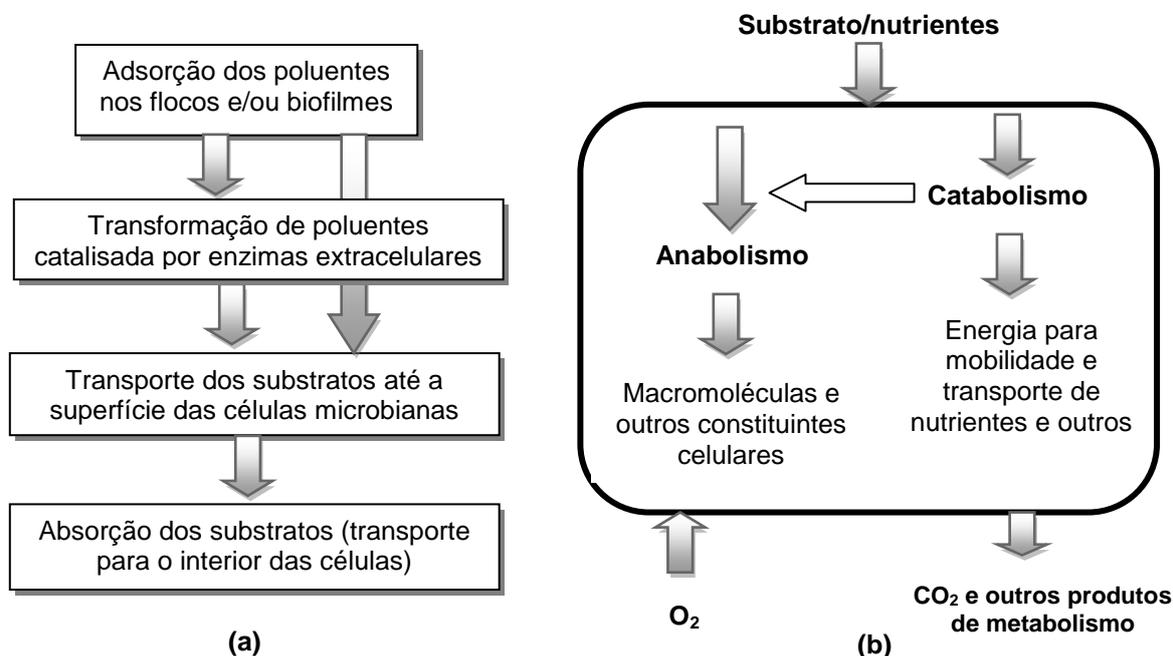


Figura III. 8: Etapas envolvidas na remoção (a) e na biodegradação de poluente (b) (Adaptado de SANT'ANNA JR, 2010).

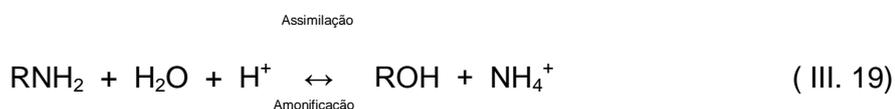
A degradação biológica inicia com a etapa de adsorção dos poluentes nas superfícies dos aglomerados microbianos e, dependendo do tipo de poluente, poderá sofrer hidrólise ou outras transformações catalisadas por enzimas excretadas pelos micro-organismos e que se localizam na matriz constituinte dos aglomerados microbianos (flocos, filmes e/ou grânulos). Após as devidas transformações, essas moléculas são absorvidas pelas células e inseridas nas rotas metabólicas de catabolismo (gerando energia para as atividades celulares) ou anabolismo (responsáveis pela biosíntese das moléculas essenciais ao funcionamento da célula). A energia e as estruturas moleculares aproveitadas permitem a produção de novas células (biomassa), de CO₂ e a ocorrência de concentração de produtos de metabolismo na fase aquosa.

3.3.5. Princípios de remoção e consumo de nutrientes

Os principais nutrientes são o nitrogênio e o fósforo que, se lançados em sistemas aquáticos podem provocar a eutrofização dos sistemas ambientais. A eutrofização é o enriquecimento do meio aquático com nutrientes, causando o crescimento de organismos e plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, que podem atingir níveis tais que sejam causadores de interferências aos usos desejáveis do corpo d'água.

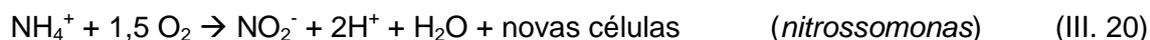
O nitrogênio pode estar presente em águas residuárias domésticas ou industriais sob a forma de nitrogênio orgânico (compostos orgânicos com heteroátomo nitrogênio na cadeia, proteínas e uréias), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), amônia (NH_3), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) ou gás nitrogênio (N_2) dissolvido na fase líquida. Para o controle deste parâmetro há necessidade de garantir que existam micro-organismo-chave responsável pela assimilação deste nutriente. Dependendo do processo de tratamento de efluentes, podem ocorrer várias reações que mudam a forma do material nitrogenado: amonificação (ou a assimilação de amônia); nitrificação e desnitrificação.

Na reação de amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal. Na assimilação, o processo inverso ocorre (a amônia é incorporada à biomassa, estando presente, portanto, na forma de nitrogênio orgânico). Levando-se em consideração que o nitrogênio amoniacal, a um pH perto do valor neutro, estará, predominantemente, a forma ionizada (NH_4^+), conforme apresentado na Equação III.19.



A nitrificação é a oxidação biológica da amônia, tendo como produto final o nitrato. A reação requer a mediação de bactérias específicas e se realiza em dois passos seqüenciais. No primeiro passo, a amônia é oxidada para nitrito (nitritação) através da ação bioquímica de bactérias como as do gênero *Nitrossomonas*. No seguinte passo, a oxidação de nitrito para nitrato (nitratização) é mediada por bactérias como as do gênero *Nitrobacter* (JORDÃO, 2005, METCLAF e EDDY, 1991, RAMALHO, 1983), conforme equação III.20 e III.21 (HENZE *et al.*, 1997, MADIGAN *et*

a.l, 1997). Ambos os gêneros *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* somente desenvolvem atividade bioquímica na presença de oxigênio dissolvido, isto é, são aeróbios estritos.



As bactérias atuantes no processo nitrificante são autotróficas e utilizam carbono inorgânico (CO_2) para a síntese celular. Desta forma, independem de compostos orgânicos como fonte de carbono e são igualmente denominadas quimiolitotróficas, uma vez que oxidam compostos inorgânicos para obtenção de energia (METCALF e EDDY, 1991).

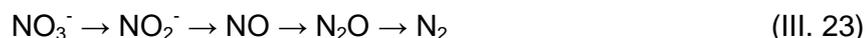
A partir das Equações III.20 e III.21 é possível estimar um consumo aproximado de 4,3 mg O_2 por mg de nitrogênio amoniacal oxidado a nitrato. Uma grande quantidade de alcalinidade também é consumida: 8,64 mg HCO_3^- por mg de nitrogênio amoniacal oxidado, podendo reduzir o pH do meio (METCALF e EDDY, 1991). A reação geral para o processo de nitrificação é apresentada na Equação III.22.



Entretanto, dentre as possíveis bactérias que oxidam amônia (AOB), as mais abundantes são do gênero *Nitrosomonas*, porém *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobus* são também, reconhecidamente, capazes de realizar tal oxidação (AHN, 2006). Estes micro-organismos responsáveis pela conversão de amônia a nitrito são geneticamente diferentes, mas todos são bactérias e estão classificados dentro da mesma subdivisão *b-Proteobacterias* (ETCHEBEHERE, 2007). Existem também algumas espécies identificadas exclusivamente em ambientes marinhos, *Nitrosococcus marina* e *Nitrosococcus halofila*, que são capazes de realizar a oxidação de amônia e são pertencentes ao grupo *g-Proteobacterias* (SCHMIDT *et al.*, 2003).

Há autores que com estudos de águas residuárias observaram a presença e importância de outras espécies de bactérias. Por exemplo, OKABE et al. (1999) verificaram que um reator com biofilme de escala laboratorial para o tratamento de água residuária doméstica era dominado por AOB da espécie *N. europaea*. Já JURETSCHKO et al. (1998) verificaram que as populações de AOB em plantas de escala laboratorial e real, eram dominadas por *N. mobilis*, respectivamente.

A desnitrificação é a redução biológica de nitrato a nitrogênio molecular, tendo o material orgânico como redutor, onde há a transformação de NO_3 para N_2 , passando pelos óxidos gasosos, o estado de oxidação do nitrogênio passa de +5 para 0 conforme apresentado na equação III.23 (ASLAN e CAKICI, 2007, SOUZA e FORESTI, 1999).



De forma mais detalhada, cada uma das reações e as enzimas catalisadoras estão representadas nas Equações III.24 a III.27 (DEZOTTI, 2011).



Nas duas etapas iniciais, nas quais o nitrato é reduzido a nitrito e a redução do nitrito a óxido nitroso ocorre, respectivamente, devido a ação da enzima nitrato redutase e nitrito redutase (SOUZA e FORESTI, 1999). O conhecimento da atividade dessas enzimas é um bom indicativo da taxa de desnitrificação, além de auxiliar no entendimento da regulação do processo que é mediado pelos micro-organismos (NAIR et al., 2007).

Assim como o nitrogênio, o fósforo presente nas águas residuárias domésticas e industriais pode ser um potencial poluente quando do lançamento destas em corpos receptores. O fósforo pode estar em águas residuárias domésticas ou industriais sob a forma inorgânica (fosfato, polifosfatos e ortofosfato) e na forma orgânica (compostos orgânicos com heteroátomo de fósforo na cadeia). Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo. Os polifosfatos se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise. Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo, sem necessidade de conversões a formas mais simples. A forma na qual os ortofosfatos se apresentam na água depende do pH, e incluem PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 .

A remoção biológica do fósforo (BPO), ao contrário da remoção do nitrogênio, enfrenta a concorrência de processos físico-químicos bem estabelecidos, como a precipitação química, que é largamente empregada de modo isolado ou como complemento e a remoção intensificada do fósforo é um dos mais complexos bioprocessos empregados em tecnologia ambiental. Ainda há lacunas no conhecimento referente à microbiologia e à bioquímica do processo (SANT'ANNA JR, 2010).

A presença de nutrientes em efluentes industriais pode constituir um problema nem sempre de fácil solução, uma vez que é necessário atender às exigências de resoluções para o lançamento em corpos d'água. Tratando-se de lançamento de efluentes em corpos receptores há no Brasil a resolução n. 430 do CONAMA (CONAMA, 2011) que estabelece um valor máximo de nitrogênio amoniacal total de 20,0 mg/L e a nível Estadual, no Rio de Janeiro, há a Norma Técnica n. 202 (FEEMA, 1986) que estabelece um valor máximo de nitrogênio total de 10,0 mg/L N e uma concentração de fósforo total de 1,0 mg/L. Em função disso, é necessário que sejam pesquisadas tecnologias de tratamento de efluentes que garantam a qualidade dos efluentes, tanto para reúso como para lançamento em corpos d'água. A compreensão da microbiologia do tratamento dos efluentes é, portanto, essencial para a otimização do projeto e operação dos sistemas de tratamento biológico. Assim, entender as etapas metabólicas envolvidas contribui na engenharia de reatores biológicos para operarem segundo as necessidades de tratamento da água residuária.

3.3.5.1. Parâmetros que influenciam a atividade nitrificante

Devido a complexidade e variabilidade inerente dos efluentes industriais há possibilidade destes possuírem em sua composição substâncias que venham a inibir a remoção biológica de nitrogênio, como por exemplo, várias substâncias orgânicas, algumas em baixíssimas concentrações, já foram reconhecidas como inibidoras da comunidade microbiana nitrificante (ROY e KNOWLES, 1995, BRANDT *et al.*, 2001); substâncias inorgânicas como metais (HU *et al.*, 2002 e 2004, GRUNDITZ *et al.*, 1998); sais (KARGI e DINCER, 2001, KARGI e UYGUR, 2004, UYGUR, 2006) e os próprios substratos da nitrificação (YOO *et al.*, 1999, YANG *et al.*, 2004, ISAKA *et al.*, 2007) também são apontados como interferentes neste processo. Ademais, mesmo efluentes provenientes do tratamento secundário, ou seja, depois de tratados biologicamente, podem apresentar níveis residuais de poluentes que causam inibição da atividade nitrificante (LUOSTARINEN *et al.*, 2006, DOSTA *et al.*, 2007, BASSIN, 2008, VÁZQUEZ-PADÍN *et al.*, 2009).

As bactérias responsáveis pela nitrificação apresentam velocidade de crescimento celular bastante reduzida, fato que pode trazer complicações na operação dos sistemas biológicos de tratamento. Em virtude da biomassa ser produzida em pequenas quantidades, a sensibilidade do processo é maior, o que, de forma subsequente, acarreta no aumento da suscetibilidade à inibição (SORIA e CHAVARRIA, 1978; HÄNEL, 1988). A biomassa autotrófica nitrificante é aproximadamente 10 vezes mais sensível que a biomassa heterotrófica aeróbia (JULIASTUTI *et al.*, 2003). Conforme cita GRUNDITZ e DALHAMMAR (2001), o fato das bactérias responsáveis pela nitrificação serem restritas a poucos gêneros, associado ao seu lento crescimento celular, tornam o processo de nitrificação mais suscetível à inibição.

Entre os principais fatores que exercem influência direta na atividade nitrificante encontram-se: pH, temperatura, alcalinidade, concentração de oxigênio dissolvido e relação C/N. A Tabela III.8 apresenta os valores considerados ideais de alguns parâmetros importantes no processo nitrificante, sistematizado por DEZOTTI *et al.* (2011).

Tabela III. 8: Valores considerados ideais, segundo diversos autores, para alguns parâmetros importantes no processo de nitrificação (DEZOTTI et al., 2011).

Autores	pH	T (°C)	Oxigênio dissolvido
SURAMPALLI <i>et al.</i> (1997)	7,5 - 9,0	25 - 35 °C	> 2mg/L
EPA (1993)	7,5 - 8,5	35 °C p/ <i>Nitrossomonas</i> 35 – 42 °C p/ <i>Nitrobacter</i>	
HENZE <i>et al.</i> (1997)	7,5 - 8,0	30 – 35 °C	3 - 4 mg/L
METCALF & EDDY (1991)	7,5 - 8,0	Acima de 28 °C	

Conforme RUSTEN *et al.* (2006), as taxas de nitrificação são influenciadas pela temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator, concentração de nitrogênio amoniacal, carga orgânica e, segundo YUN *et al.* (2004), é difícil acumular nitrito em condições normais de operação, pois as bactérias que oxidam nitrito são consideradas mais eficientes e dominantes do que as bactérias que oxidam amônia, de modo que o nitrito produzido é rapidamente convertido a nitrato.

O processo de nitrificação pode ocorrer em temperaturas compreendidas entre 4 e 45 °C. Altas temperaturas acarretam em alto consumo de oxigênio e de alcalinidade necessária à nitrificação. Em contrapartida, baixas temperaturas diminuem a atividade nitrificante (DEZOTTI, 2008). Segundo METCALF e EDDY (1991) a faixa de temperatura ótima para as bactérias nitrificantes está entre 30 e 35 °C. Os micro-organismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, com ponto ótimo de operação entre 7,5 e 8,6 (METCALF & EDDY, 1991).

Aparentemente, uma concentração de oxigênio dissolvido de 2,0 a 3,5 mg.L⁻¹ é suficiente para promover a completa nitrificação pelas bactérias nitrificantes, conforme observado em trabalhos da literatura (ØDEGAARD *et al.*, 1994; LUOSTARINEN *et al.*, 2006). Devido aos efeitos difusionais nos biofilmes, as taxas de nitrificação são muito dependentes das concentrações de nitrogênio amoniacal e de OD. Normalmente, o oxigênio será o substrato limitante em altas concentrações de nitrogênio amoniacal, e o nitrogênio amoniacal será o substrato limitante com altas concentrações de oxigênio (RUSTEN *et al.*, 2006).

A relação entre carbono e nitrogênio (C/N) é um dos fatores críticos dos sistemas de nitrificação. A taxa de nitrificação aumenta proporcionalmente à diminuição dos valores da relação C/N. As características e comportamento das comunidades microbianas autotróficas e heterotróficas presentes nos biorreatores é influenciada diretamente pela razão carbono/nitrogênio (C/N). HU *et al.* (2009) observou que altos valores da razão C/N induziram à competição desfavorável das AOB em relação às bactérias heterotróficas no que se referiu ao consumo de oxigênio, com conseqüente redução na conversão de amônia.

Segundo DEZOTTI *et al.* (2011), os principais agentes inibidores da nitrificação são compostos químicos, metais pesados, altas concentrações salinas e os substratos presentes nas águas residuárias que são capazes de exercer efeito inibitório ao processo nitrificante, sobretudo as advindas de indústrias químicas, as quais empregam uma infinidade de substâncias em seus processos. Fatores como pH, concentração e solubilidade do inibidor, concentração de sólidos suspensos, idade do lodo e a concentração de cátions influenciam no grau de inibição.

3.3.6. Reatores biológicos

3.3.6.1. Reator de Lodo ativado

O reator de lodo ativado pode ser enquadrado como um processo aeróbio, de crescimento em suspensão na massa líquida e com retenção de biomassa. A classificação como um processo aeróbio vem da necessidade de introdução de oxigênio e a classificação de crescimento em suspensão se deve ao crescimento biológico na superfície dos sólidos presentes na massa líquida que contribuem na formação de flocos que são mantidos em suspensão pelo sistema de aeração. O resultado da interação entre os micro-organismos e a matéria orgânica nos tanques de aeração de reatores de lodo ativado é a formação dos flocos, que consistem em aglomerados microbianos, nos quais estão presentes diferentes espécies bacterianas, cada qual com sua função na degradação dos diversos poluentes presentes em águas residuárias (LIU *et al.*, 2004). A composição básica dos aglomerados consiste de uma fração inorgânica e fragmentos de orgânicos aderidos (polissacarídeos e micro-organismos mortos) e, principalmente, uma grande variedade de bactérias ativas. A estrutura do floco é subdividida em dois níveis: macroestrutura e microestrutura. A primeira é formada por bactérias filamentosas, sendo considerado o esqueleto do

floco, enquanto a microestrutura é composta por um agregado de células (JORDÃO, 2005).

Estes flocos serão mais densos e resistentes mecanicamente se as principais condições dentro dos reatores forem controladas, como por exemplo: manutenção da neutralidade do meio garantindo um valor de pH em torno de 7,0; consonância da razão C:N:P garantindo a concentração de nutrientes; presença estequiométrica na concentração de OD necessária para a degradação biológica e identificação de compostos inibidores. A sintonia entre os quesitos apresentados garantirá aglomerados floculentos robustos e com diversidade microbiana próxima da idealidade.

Quando a massa líquida possui valor de pH não fora da faixa de neutralidade, o a diversidade de micro-organismos que se desenvolve é menor, dando maior oportunidade para desequilíbrios e predominância de micro-organismos maus formadores de flocos. Outra necessidade no sistema de lodo ativado é a identificação da presença de substâncias tóxicas ou potencialmente inibidoras da degradação biológica. Em relação à presença dos principais nutrientes, sobretudo nitrogênio e fósforo, deve-se analisar a partir de duas possibilidades: excesso ou ausência destes. Quando em falta devem ser adicionados ao efluente e quando em excesso deve-se complementar o processo de lodo ativado com outros processos, biológico ou não, para garantir a sua remoção e o enquadramento na legislação ambiental.

A retenção de biomassa é feita através de recirculação do lodo decantado nos decantadores acoplados aos reatores biológicos, conforme apresentado no esquema simplificado característico para um reator de lodo ativado na Figura III. 9.

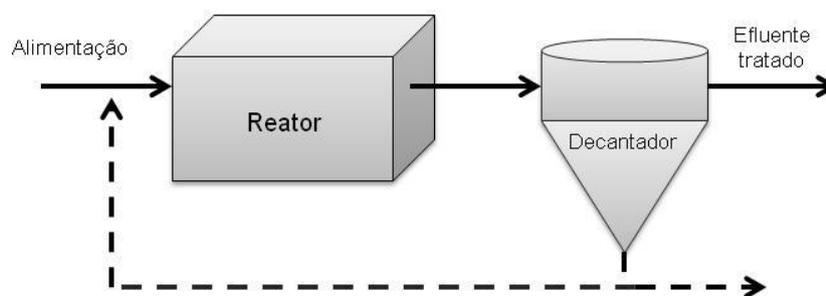


Figura III. 9: Esquema simplificado para um sistema característico de lodo ativado.

Uma boa floculação é necessária para que se tenha recuperação de sólidos no decantador secundário e um efluente final com baixa concentração de sólidos em suspensão. A perda de sólidos em suspensão com o efluente tratado é inevitável, o ajuste operacional do processo de lodos ativados consiste essencialmente em procurar encontrar as condições que levem à melhor floculação possível, reduzindo-se a perda de sólidos com o efluente final e obtendo-se maior eficiência na remoção de matéria orgânica.

O tratamento biológico por lodos ativados é atualmente o mais utilizado para a depuração de efluentes domésticos e industriais, representando um sistema de tratamento com baixo custo de investimento e alta taxa de eficiência (remoção de DBO e DQO).

3.3.6.2. Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

Os reatores de leito móvel com biofilme (*moving-bed biofilm reactor* - MBBR) podem ser classificados como um tratamento aeróbio de crescimento microbiano aderido a um meio suporte móvel na massa líquida e com retenção de biomassa. Os MBBRs têm apresentado bons resultados quando avaliado o seu potencial na remoção de matéria orgânica e nas etapas de nitrificação e desnitrificação, sendo considerado como uma tecnologia promissora para tratamento de despejos domésticos e industriais desde seu desenvolvimento na Noruega pela Kaldnes® no final da década de 80.

O MBBR surgiu da necessidade de desenvolvimento de processos de tratamento de águas residuárias mais compactos e com elevada capacidade de remoção de matéria orgânica e/ou nitrogenada (RUSTEN *et al.*, 1998, MCQUARRIE e BOLTZ, 2011, DEZOTTI, 2011). As principais vantagens do MBBR em relação aos demais sistemas com biomassa aderida são enumeradas por diversos pesquisadores que avaliaram o MBBR (DEZOTTI *et al.*, 2011, RUSTEN *et al.* 2006, SALVETTI *et al.*, 2006 JAHREN *et al.*, 2002; ØDEGAARD, 2006; AYGUN *et al.*, 2008, MCQUARRIE e BOLTZ, 2011), são elas:

- ✓ utilização do volume útil integral do biorreator para o crescimento das comunidades microbianas. O reator requer menor espaço físico se comparado com os sistemas convencionais;

- ✓ alta resistência com possibilidade de aplicar altas cargas volumétricas sem promover perdas da biomassa;
- ✓ menor perda de carga quando comparado aos bioreatores com biofilme em leito fixo;
- ✓ não necessita de retrolavagens e não está sujeito a problemas de entupimento ou colmatação do leito como nos biofiltros;
- ✓ biorreatores já existentes, como de lodos ativados, podem ser adaptados para a configuração dos MBBRs sem necessidade de grandes alterações, resultando em ganhos no desempenho do processo.
- ✓ elevada área interfacial entre biofilme e os substratos e a biomassa aderida pode ser utilizada de uma forma mais especializada;
- ✓ flexibilidade de operação e facilidade no escalonamento do sistema;
- ✓ a eficiência do tratamento é pouco dependente das características de separação do lodo, pois a concentração de biomassa a ser separada é pelo menos 10 vezes menor do que a de sistemas convencionais;
- ✓ pode ser aplicado em estações de tratamento já existentes, sendo muitas vezes utilizado para melhorar o desempenho de processos.
- ✓ Permite a redução de custos de implantação justamente por dispensar etapas existentes nos processos convencionais de tratamento;
- ✓ Menor sensibilidade ao choque de carga orgânica e hidráulica

Entretanto, apesar de diversas vantagens há as desvantagens, que pode estar associada a alto consumo energético com a aeração, que é responsável pelo suprimento de oxigênio e movimentação dos suportes no reator. No caso de um reator mau projetado poderá ocorrer problemas associados a hidrodinâmica, como a formação de regiões estagnadas. Outro ponto é o investimento inicial na aquisição dos suportes móveis patenteados, que muitas vezes dificulta a implementação.

De acordo com RUSTEN *et al.*, (2006) havia, na data de sua publicação, em torno de 400 plantas de tratamento de águas residuárias de grande escala presentes em 22 países, sem contar as estações menores espalhadas pelo mundo. Embora as pesquisas comprovem o seu bom desempenho, tanto na remoção de matéria orgânica

quanto nitrogenada, observa-se que a aplicação do processo ainda é incipiente no Brasil. Este fato vem motivando os pesquisadores brasileiros na avaliação de diferentes efluentes garantindo a comprovação de bons resultados em relação a remoção de matéria orgânica e nitrogenada de águas residuárias quando comparado aos sistemas convencionais.

3.3.7. Princípio de operação e funcionamento do MBBR

O desenvolvimento do processo MBBR sempre foi realizado com o objetivo de congrega, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e as melhores características dos processos com biofilmes, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al.*, 2006).

O processo MBBR é diferente de outros processos com biofilme, pois este utiliza todo o volume útil do reator para o crescimento do consórcio microbiano, a perda de carga é muito reduzida e não necessita de reciclo de lodo, como ocorre em sistemas de lodo ativado, visto que o crescimento da biomassa se dá em suportes que se movem livremente no volume reacional. Além do mais, a eficiência de remoção de poluentes dos sistemas com biomassa imobilizada pode atingir índices mais expressivos do que os obtidos com processos tradicionais. Outra vantagem do MBBR é que necessita de menor área para tratar a mesma carga, quando comparado com lodo ativado. Além disso, reatores já existentes podem ser equipados e adaptados para a configuração MBBR com modificações relativamente pequenas (SALVETTI *et al.*, 2006), facilitando a rápida e eficaz implementação deste reatores em ETDI já existentes e em operação.

Há duas possibilidades de trabalhar com o MBBR: sistemas aeróbios e anóxicos ou anaeróbios. Nos sistemas aeróbios, a própria aeração é responsável pela movimentação dos suportes. Dessa forma, os aeradores desempenham dupla função, isto é, são responsáveis pela oxigenação e pela manutenção dos suportes em movimento no meio reacional. Por conseguinte, maior aporte de ar se faz necessário, o que contribui para o aumento dos custos de operação, notadamente no que tange ao critério de energia. Já em sistemas anóxicos ou anaeróbios, faz-se necessário um dispositivo de agitação mecânica para desempenhar tal função. O projeto adequado dos aeradores, no caso dos sistemas aeróbios, é de fundamental importância para o melhor desempenho do processo MBBR (RUSTEN *et al.*, 2006; ØDEGAARD *et al.*, 1994).

A Figura III. 10 apresenta uma representação esquemática de uma das possíveis configurações de sistemas MBBR.

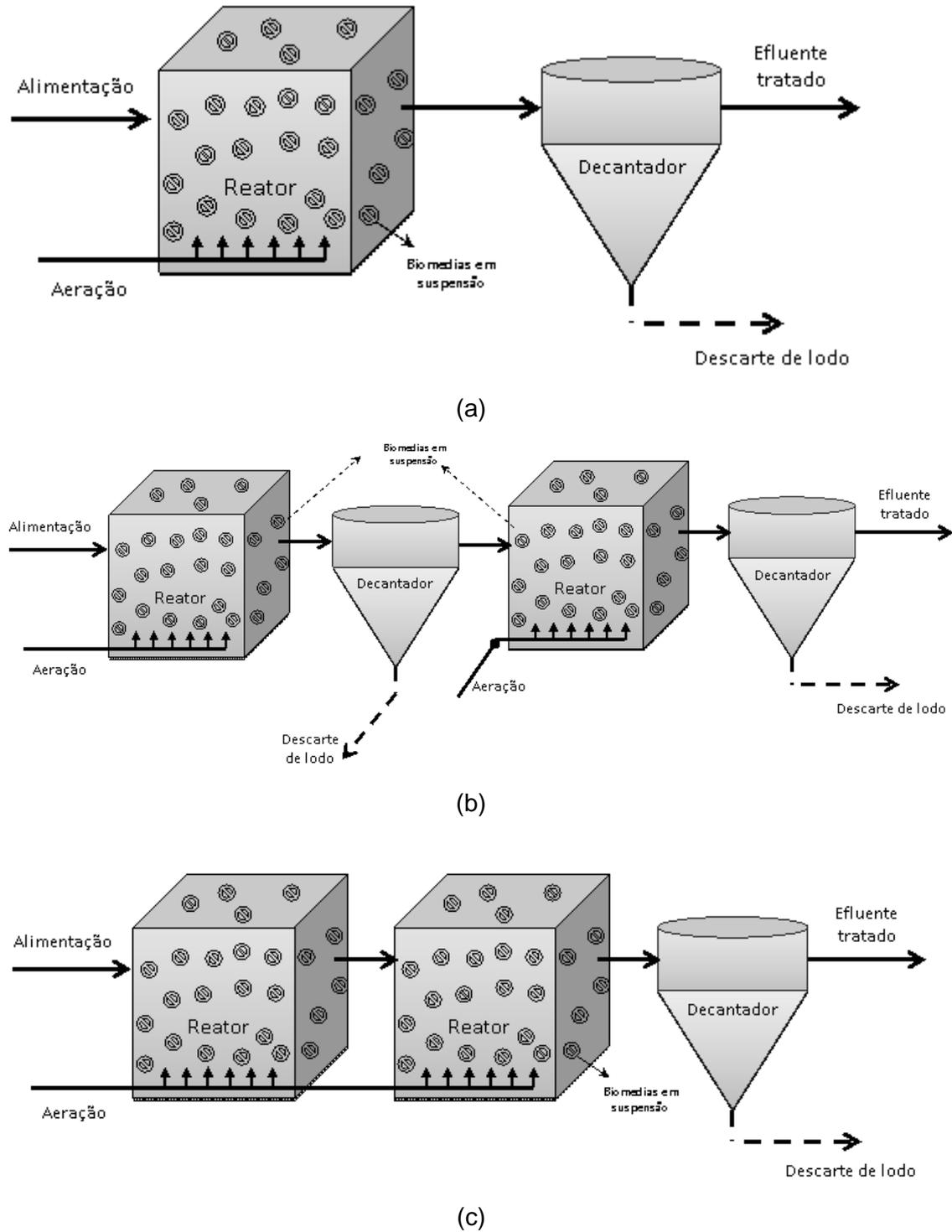


Figura III. 10: Representação esquemática de possíveis configurações de MBBR: (a) único estágio, (b) e (c) possibilidade de dois estágios em série.

A escala laboratorial foi exatamente a configuração utilizada nos reatores desta pesquisa, onde a aeração no centro do reator promovido por meio poroso garantiu o fornecimento de ar e o movimento circular das *biomedias*. Esse tipo de sistema de aeração é também o mais utilizado em reatores operados em escala real, uma vez que, além de propiciar adequada movimentação dos suportes móveis no interior do reator, permite boas condições de transferência de oxigênio para o meio líquido.

Em relação a configuração do MBRR há possibilidade desta possuir um estágio promovido por um único tanque de grande dimensão, com a degradação de matéria orgânica e a possibilidade de nitrificação no MBBR, caso seja respeitado alguns fatores importante que favoreçam estas reações, como a concentração inicial de material orgânico no afluente e o tempo de residência hidráulico (TRH) que será utilizado no reator. No caso de um TRH muito baixo, o desenvolvimento de bactérias nitrificantes fica comprometido, especialmente se a concentração de material orgânico for elevada. Nestas condições, ocorre somente o desenvolvimento de bactérias heterotróficas, as quais apresentam velocidades de crescimento muito superior àquelas apresentadas pelo consórcio autotrófico responsável pela nitrificação. Em contrapartida, sistemas caracterizados com altos valores de TRH, podem propiciar o processo nitrificante, uma vez que se dispõe de tempo suficiente para o desenvolvimento de bactérias quimiolitotróficas atuantes na nitrificação (DEZOTTI *et al.*, 2011).

Nos projetos de sistemas de tratamento com MBBR, para se viabilizar um equilíbrio de remoção de matéria orgânica afluente e TRH, e ainda favorecer a nitrificação, pode se utilizar processos multi-estágios ao invés da configuração com único tanque. A divisão do tanque reacional em seções de modo a criar vários reatores em série proporciona a possibilidade de uso de reatores com TRH e carga orgânica compatível. Nesta configuração, a remoção de matéria orgânica é realizada nos primeiros tanques, onde a concentração de matéria orgânica é maior. Nos últimos tanques da série, pode-se realizar a nitrificação uma vez que grande parte do material orgânico já foi metabolizada nos reatores anteriores.

3.3.8. Suportes utilizados como leito móvel no MBBR

A imobilização é a aderência de micro-organismos a um suporte sólido suspenso no reator biológico e a vantagem é uma elevada concentração de biomassa fique retida no reator por elevados períodos de tempo. Os micro-organismos possuem

o potencial de aderirem a um suporte, através da produção de polímeros extracelulares que possibilitam a aderência físico-química a superfícies.

Os suportes para os reatores MBBR devem garantir a fixação dos microorganismos em sua superfície, possibilitando as transferências e conversões de matéria orgânica. A AnoxKaldnes® possui um dos suportes mais utilizados e são constituídos de polietileno com densidade de 0,95 g/cm³, possuem diferentes diâmetros e alturas, geralmente apresentando uma cruz no interior que os divide em setores circulares e aletas longitudinais na sua superfície externa (SALVETTI et al., 2006; RUSTEN et al., 1998).

Estes suportes são denominados de “*biomedias*” e podem apresentar composições diferentes e são projetados para fornecer uma grande superfície protegida para o biofilme e condições ideais para a cultura de bactérias, quando as biomedias são suspensas na fase líquida.

Um dos fatores importantes que deve ser destacado na comercialização destes suportes é a sua área superficial efetiva para adesão de biofilme, visto que a biomassa cresce majoritariamente na superfície protegida, inserida dentro dos suportes. A área superficial total transcende enormemente a área superficial efetiva de biofilme (RUSTEN et al., 2006; ØDEGAARD *et al.*, 1994).

Na última década, observa-se uma grande variedade de suportes sendo desenvolvidos por diversas empresas no mais diferentes formatos. Alguns modelos não possuem confirmação de sua aplicação e eficiência e muitos ainda demandam uma avaliação crítica para utilização em escala industrial. Segundo DEZOTTI *et al.* (2011), a aquisição do material suporte (biomedias) representa um dos principais entraves na instalação de plantas com a tecnologia MBBR, tendo em vista seu custo consideravelmente elevado, aliado ao fato de que sua fabricação e comercialização sejam realizadas por poucas empresas e por isso que empresas tem o interesse para o desenvolvimento de seus próprios suportes e aplicação dessa tecnologia.

A Tabela III. 9 apresenta informações sobre diferentes tipos de biomedias e algumas especificações importantes referentes aos modelos.

Tabela III. 9: Especificações de alguns suportes para leito móvel em MBBR (SALVETTI et al., 2006; VEOLIA, 2011; BIOWATER, 2011).

Fotografia	Tipo de <i>biomedia</i>	Fabricante	Área Superficial (m ² /m ³)
	K1	AnoxKaldnes	500
	K2	AnoxKaldnes	350
	K3	AnoxKaldnes	500
	<i>BiofilmChip M</i>	AnoxKaldnes [®]	1400
	<i>BiofilmChip P</i>	AnoxKaldnes [®]	990
	F3	AnoxKaldnes [®]	1300
	AGAR	AGAR [®]	192
	BWT15	<i>BioWater</i> [™]	828

3.3.9. Controle operacional do MBBR

3.3.9.1. Razão de recheio (V_S/V_R) ou fração de enchimento (%)

Este parâmetro refere-se a quantidade de suporte inserida no interior do reator como uma fração de enchimento com estes suportes (razão entre o volume ocupado pelos suportes (leito estático) e o volume total do reator - V_S/V_R) e pode ser denominado como razão de recheio em algumas referências. No sistema MBBR esta fração de enchimento pode ser alterada conforme desejado, embora sejam recomendadas frações de enchimento menores que 70% de modo a permitir condições adequadas de mistura e propiciar boa movimentação dos suportes, evitando problemas relacionados à hidrodinâmica, que por sua vez apresenta efeito decisivo na espessura do biofilme e conseqüentemente no desempenho do processo (RUSTEN et al., 2006; SALVETTI et al., 2006). Segundo SOKÓL (2003), a razão V_S/V_R recomendada é de 0,55 e, segundo DEZOTTI *et al.* (2011), os MBBRs podem ser operados com razões de recheio maiores (0,6 e até 0,7).

Para identificar a quantidade adequada de suportes que se deve introduzir no reator, é necessário conhecer a superfície específica disponível para o crescimento microbiano, a qual está condicionada ao tamanho e ao desenho do suporte. Tendo em vista que, tanto a razão de recheio (V_S/V_R), em termos de volume do reator, quanto a superfície específica de cada suporte determinam a área disponível para adesão do biofilme, caso o reator necessite maior capacidade em virtude do aumento da carga, pode-se adicionar mais suportes móveis ao reator, aumentando dessa maneira a área superficial disponível para adesão microbiana (RUSTEN *et al.*, 2004).

3.3.9.2. Hidrodinâmica do MBBR

Para viabilizar o tratamento do efluente deve ocorrer a difusão das substâncias químicas pelo biofilme e sofrer as reações metabólicas nos micro-organismos ou com as enzimas produzidas por esses. Os efeitos difusivos e de transferência de massa nestes biofilmes irão atribuir as características ao crescimento microbiano (RUSTEN et al., 2006, STEWART, 2003).

No MBBR, há nos suportes agregados microbianos presentes nos biofilmes que são ambientes densamente empacotados, onde o fluxo de líquido é limitado (STEWART, 2003), diferentemente dos sistemas com biomassa em suspensão, onde

o transporte de solutos do meio líquido para a célula é um processo relativamente rápido, não consistindo em uma etapa limitante do bioprocesso. Estes agregados microbianos relativamente espessos no biofilme, geram distâncias difusionais que são suficientemente grandes para que o transporte de solutos em direção ao interior das células microbianas se torne lento quando comparado às cinéticas de biodegradação. Diante dessas circunstâncias, a possibilidade de que gradientes de concentração de solutos possam vir a se estabelecer no biofilme é um fato a ser considerado (XAVIER *et al.*, 2003) e a espessura do biofilme deve ser menor que 100 µm para que a penetração de substrato seja completa. O biofilme ideal precisa ter uma espessura fina e estar distribuído uniformemente na superfície do suporte. Para atingir tais características, a turbulência no reator juntamente com a ação das forças de cisalhamento por ela originadas é de fundamental importância, tanto no transporte dos substratos para o biofilme quanto na manutenção de um biofilme pouco espesso (RUSTEN *et al.*, 2006).

A circulação e movimentação das biomedias no MBBR advinda do fluxo de ar que é inserido no reator podem permitir o desprendimento natural do biofilme, fazendo com que ocorra uma renovação na composição da biomassa presente nestes suportes. Portanto, há necessidade de se assegurar boas condições hidrodinâmicas visando evitar a ocorrência de segregação no suporte e o surgimento de zonas estagnadas. Geralmente, a presença de zonas estagnadas podem ser resolvidas com alterações no direcionamento do fluxo de ar. A hidrodinâmica pode ser afetada caso a razão de recheio tenha sido superior aos valores estabelecidos como ideais a estes sistemas, gerando regiões com acúmulo de suportes no reator.

3.3.9.3. Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração de OD consiste em uma variável limitante dos processos biológicos de tratamento e adota-se a concentração de 2 mg/L como sendo a mínima concentração necessária para se operar reatores biológicos destinados à remoção de material orgânico (METCALF e EDDY, 1991). Os sistemas com biofilme, em particular, podem requerer maior concentração de oxigênio dissolvido, justamente devido às questões de limitação difusiva inerente a esses processos.

No caso particular dos reatores de MBBR, o fornecimento de oxigênio por borbulhamento de ar é responsável não somente por fornecer oxigênio para metabolização aeróbia dos poluentes, mas também pela manutenção dos suportes em

suspensão. Desta forma levando em consideração a dupla função da aeração nesses reatores, é bastante freqüente que a taxa de ar empregada nos sistemas MBBR seja muito superior à requerida para a biodegradação aeróbia dos constituintes orgânicos e por conseguinte o projeto dos aeradores deve ser realizado de tal maneira que as bolhas de ar por eles geradas não sejam muitos grandes, o que levaria a uma queda substancial do coeficiente de transferência de oxigênio (kLa), tampouco as bolhas podem ser muito pequenas, uma vez que, embora favoreçam o transporte de oxigênio do meio difusor para o meio líquido, apresentam a desvantagem de não propiciarem boa movimentação dos suportes.

3.3.9.4. Formação do biofilme nos suportes móveis do MBBR

A formação do biofilme nos suportes, geralmente, é iniciada com adição de um inóculo de uma cultura mista de bactérias proveniente de um sistema biológico que tenha um bom desempenho e que não esteja impactado com instabilidades operacionais. Na maioria das vezes, observa-se que o inóculo é proveniente de um sistema de lodo ativado. Esta formação se dá de forma muito lenta, pois os suportes são muito leves e sem biomassa possuem um peso muito baixo que devido a corrente de ar inserida no sistema são movimentados de forma muito veloz dentro do meio o que gera uma alta taxa de cisalhamento que dificulta a fixação do biofilme. A partir dos primeiro micro-organismos que aderem ao suporte, a biomassa vai se adaptando paulatinamente às condições impostas, sobretudo no que se refere a natureza do efluente a ser tratado. Em alguns casos, em virtude da complexidade da composição do afluente ao MBBR, com presença de substâncias recalcitrantes ou inibitórias, o desenvolvimento da biomassa aderida às biomédias pode se tornar ainda mais difícil.

3.3.10. Formação de biofilme pelos Exopolímeros

A adesão dos micro-organismos nos suporte ocorre devido à presença de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) produzidas pelos micro-organismos. Estas substâncias nos sistemas de biomassa em suspensão são responsáveis pela estabilidade mecânica dos flocos (DAVIES ET AL, 1998) e nos processos com biofilmes, a adesão microbiana só ocorre com a intensa participação de EPS, sobretudo os polissacarídeos (CAMMAROTA e SANT'ANNA JR, 1998).

Entretanto, há situações onde a concentração de EPS é tão elevada que pode acarretar problemas operacionais, como interferência no valor da DQO bruta e aumento no valor da turbidez no efluente tratado. Desta forma, há necessidade de tentar encontrar um equilíbrio na produção de EPS nos sistemas biológicos, através das condições operacionais e quando, mesmo assim, ocorrer alta produção de EPS deve-se utilizar etapas físico-químicos seqüenciais ao tratamento biológico para removê-los no efluente tratado.

Quando se verifica na literatura as formas de determinação analítica das substâncias poliméricas extracelulares em sistemas biológicos de tratamento de efluentes, observa-se que há uma variação considerável na composição e da quantidade de EPS e que estão diretamente relacionadas às diferentes respostas obtidas nos métodos de extração dessas substâncias dos flocos microbianos e dos biofilmes e nos métodos analíticos usados para quantificá-los (FRØLUND et al., 1996). Assim, quando se faz comparações entre sistemas diferentes é importante compreender que métodos distintos podem levar a resultados muito diferenciados e muitas vezes impossíveis de compará-los. FRØLUND *et al.* (1996), avaliando diferentes métodos para quantificação de proteínas, obtiveram, pelo método de Lowry (LOWRY et al., 1951), concentração quase cinco vezes superior à determinada pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976). Em geral, o método de Bradford é normalmente mais recomendado do que o método de Lowry, tendo em vista que apresenta maior sensibilidade, além do fato que é menos sujeito à interferências de outros componentes (DANIELS et al., 1994).

Conforme se observa na literatura, há uma alta complexidade nas características dos biofilmes que está vinculada a diversos fatores, desde a natureza dos substratos, passando pela diversidade das espécies microbianas e até as características do material suporte (FLEMMING e WINGLINDER, 2001). Além do mais, há necessidade de serem realizadas novas pesquisas que consolidem o conhecimento sobre este processo de formação do biofilme e no que se refere à composição das substâncias exopoliméricas que são essenciais para a fixação deste biofilme. O estudo da produção de exopolímeros e de suas formas de caracterização dota-se de fundamental importância quando se pretende aprofundar o entendimento dos processos reacionais de degradação biológica que ocorrem no biofilme.

3.3.10.1. Degradação de matéria orgânica e nitrogenada no biofilme

Para que ocorra a degradação das substâncias orgânicas é necessário a difusão de substratos e produtos pela interface entre o biofilme e o efluente (DEZOTTI, 2011, SANT'ANNA JR, 2010, MOTA e VON SPERLING, 2009, VON SPERLING, 2006, JORDÃO, 2005), conforme apresentado na Figura III. 11.

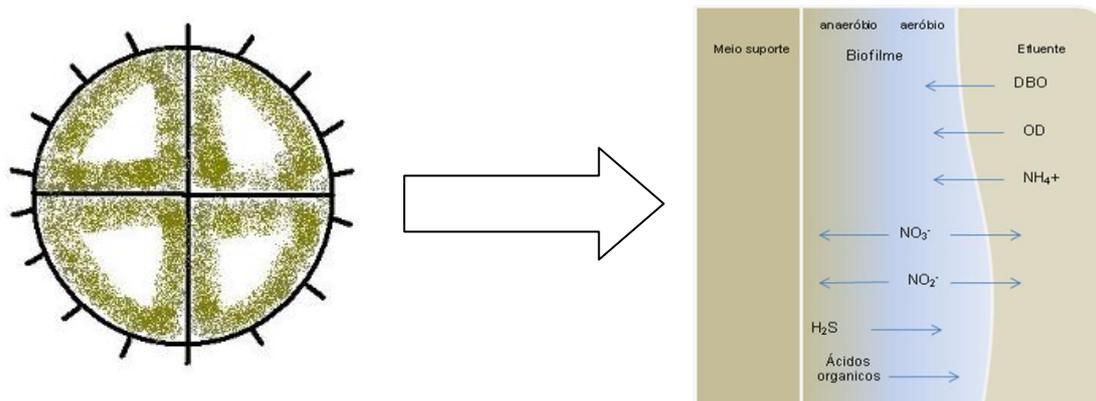


Figura III. 11: Esquema do biofilme no suporte e das reações envolvidas na conversão de substâncias químicas (adaptado de VON SPERLING, 2006)

O biofilme formado nos suportes de MBBR destinados à remoção de matéria orgânica é mais espesso do que o biofilme formado em sistemas voltados para a remoção de nitrogênio (nitrificação/desnitrificação) (DEZOTTI, 2011). Isto ocorre, devido ao fato de que no primeiro a carga de material orgânico é muito superior e quantidade de micro-organismos envolvidos na degradação destes substratos é muito superior em relação ao segundo sistema nitrificantes/desnitrificantes. Além disso, acrescenta-se o fato de que as bactérias autotróficas nitrificantes são bastante sensíveis a alterações do meio e, desse modo, a ocorrência de problemas durante a operação dos sistemas nitrificantes, em particular, pode acarretar em conseqüências irreversíveis, até mesmo com perda substancial do biofilme aderido ao suporte.

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

que esse conjunto microbiano fique localizado nas camadas mais externas do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento da biomassa são maiores, enquanto as bactérias nitrificantes ficam localizadas nas camadas mais profundas do biofilme. Desta forma, uma camada heterotrófica pode se formar sobre a população nitrificante, o que constitui uma desvantagem a essa última, especialmente quando a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio líquido é pequena. Essa limitação de OD, que é resultado do consumo e resistência à transferência de massa através da camada heterotrófica, afeta negativamente o desempenho da nitrificação (DEZOTTI, 2011).

3.3.10.2. Nitrificação biológica e remoção de nitrogênio em biofilmes

A remoção de amônia em biofilmes também pode ocorrer a partir de outros processos biológicos em micronichos em que prevalecem condições limitadas de concentrações de oxigênio dissolvido, como o processo *Anammox* (*Anaerobic Ammonium Oxidation*). Os micro-organismos envolvidos neste processo são capazes de realizar a oxidação de N-amoniaco (doador de elétrons) a nitrogênio gasoso na ausência de oxigênio, sendo o nitrito o aceptor de elétrons (AHN, 2006). Embora não muito abundantes em biofilmes predominantemente aeróbios, é possível observar a presença de colônias de bactérias *Anammox* em microambientes anóxicos de reatores aeróbios de biomassa aderida (LYDMARK *et al.*, 2006). Adicionalmente, é igualmente possível ocorrer desnitrificação heterotrófica em regiões anóxicas do biofilme, onde há disponibilidade de carbono e nitrato. Em reatores de fluxo descendente, como filtros biológicos percoladores, a estratégia operacional de recirculação do efluente final pode induzir ao atendimento dos requisitos para a ocorrência de desnitrificação (PARKER; RICHARDS, 1986). Tal processo pode ocorrer mesmo quando a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida encontra-se superior a $5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (BIESTERFELD *et al.*, 2003).

Através de considerações teóricas sobre o transporte de nutrientes e condições de crescimento da biomassa em um biofilme nitrificante, parâmetros que determinam os nutrientes e especialmente o fluxo de NH_4^+ são identificados e pode ser usados em modelos para nitrificação em sistemas de tratamento terciários. Os numerosos fatores ambientais que afetam a performance dos biofilmes nitrificantes podem ser divididos em dois tipos de parâmetros. O primeiro tipo inclui o transporte e processo de reação dentro do biofilme em um nível microscópico que são, a princípio, independentes do

reator e a Figura III. 12 ilustra simplificadaamente os principais mecanismos envolvidos no transporte e conversão de amônia em biofilmes.

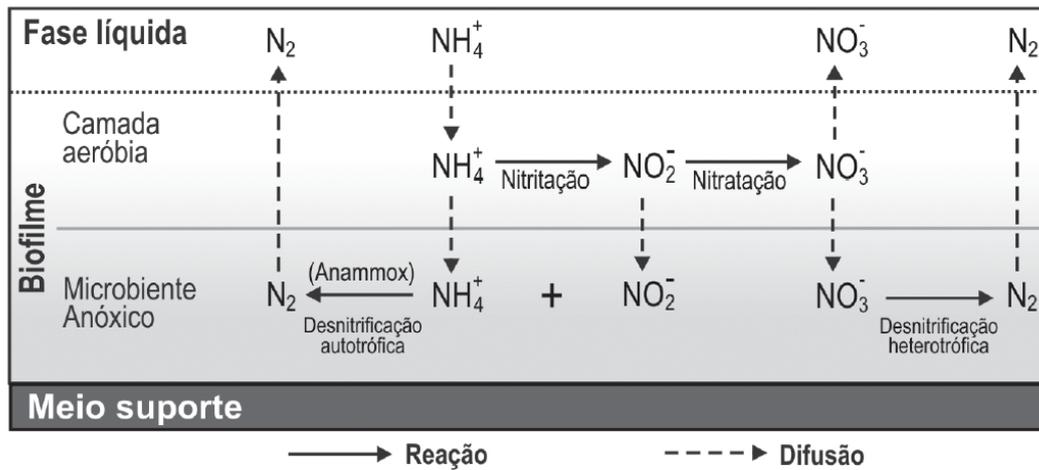


Figura III. 13: principais mecanismos envolvidos no transporte e conversão de amônia em biofilmes (adaptado de HELMER-MADHOK *et al.*, 2002)

Além da compreensão dos mecanismos envolvidos no transporte e conversão das espécies nitrogenadas é importante conhecer as potencialidades e limitações dos reatores com biofilmes na remoção de espécies nitrogenadas, por esta razão, será apresentada na Tabela III.10 alguns pontos importantes em tecnologia que utilizam o micro-organismo em biofilmes.

Tabela III. 10: Potencialidade e limitações da remoção de N-amoniaco em reatores com biofilme. (Adaptado de RITTMANN E MCCARTY, 2001; METCALF E EDDY, 2003).

Remoção de N-NH ₄ ⁺		
Tecnologia	Potencialidades	Possíveis limitações
Filtro biológico percolador	<p>Atendimento aos requisitos de oxigênio sem a necessidade de aeração mecanizada.</p> <p>Controle operacional para a manutenção da biomassa nitrificante pode depender apenas de aspectos operacionais à montante do reator.</p> <p>Estabilidade do processo com um controle efetivo das condições de operação.</p> <p>Pode apresentar eficiências de remoção de amônia.</p>	<p>Depende fortemente da altura do reator.</p> <p>A robustez do sistema ao aporte ocasional de maiores concentrações de matéria orgânica (DBO e SST) pode não ser verificada para reatores de pequena altura (2,50m).</p> <p>As taxas de aplicação superficiais utilizadas em sistemas sem recirculação podem não ser suficientes para o adequado aproveitamento da superfície do material de enchimento.</p>
Filtro biológico aerado submerso	<p>Pode apresentar boa remoção de amônia com menores requisitos energéticos em comparação ao sistema de lodos ativados.</p> <p>Bom aproveitamento da área superficial do meio suporte.</p> <p>Pode apresentar eficiências de remoção de amônia.</p>	<p>A elevada retenção de sólidos em suspensão pode dificultar a nitrificação.</p> <p>O controle das concentrações de sólidos depende de um maior controle operacional.</p> <p>Requer consumo energético para fornecimento de oxigênio ao meio.</p>
Reator de leito fluidizado	<p>Possibilidade de retenção de biomassa em elevadas concentrações.</p> <p>Melhor controle da difusão de oxigênio para o interior do biofilme mediante o controle da velocidade da fase líquida do reator.</p> <p>Notável eficiência de remoção considerando efluentes que apresentam elevadas concentrações de amônia.</p>	<p>Elevado consumo energético decorrente da fluidização do leito e atendimento aos requisitos de oxigênio.</p> <p>A alteração da área superficial do material suporte ao longo do período de operação pode modificar o percentual de biomassa aderida no sistema.</p> <p>Pode não atender a requisitos de viabilidade técnico-econômica para o esgoto doméstico.</p>
Biodisco	<p>Possibilidade de atendimento aos requisitos de oxigênio apenas pela exposição ao ar atmosférico.</p> <p>Boa flexibilidade operacional para solucionar problemas associados com demanda de OD.</p> <p>Consumo energético relativamente baixo.</p> <p>Bom aproveitamento da área superficial do meio suporte.</p>	<p>Requer consumo energético para a movimentação dos discos.</p> <p>Necessidade de compartimentação dos tanques para promover condições adequadas para remoção de amônia.</p> <p>O crescimento excessivo e desprendimento do biofilme podem oferecer limitações em termos de transferência de oxigênio para o biofilme.</p>
Reator de leito móvel (MBBR)	<p>Possibilidade de sistema compacto e adaptação de sistemas já existentes</p> <p>Retenção de biomassa em elevadas concentrações.</p> <p>Aproveitamento da área superficial do meio suporte.</p> <p>Menor sensibilidade a choque de carga, biofilme resistente.</p>	<p>Alto consumo energético para a movimentação dos suportes e garantir a hidrodinâmica ideal.</p> <p>Período de adaptação da biomassa e alta taxa de cisalhamento do biofilme.</p> <p>Investimento inicial é elevado.</p>

3.3.11. Aplicações do MBBR

O MBBR é uma tecnologia recente e que tem sido muito estudada, tanto em relação ao dimensionamento dos reatores, condições de tratamento de diferentes efluentes, quanto ao formato e aplicação de diversas configurações de biomedias e, alguns destes trabalhos, são apresentados na Tabela III. 11.

Tabela III. 11: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de MBBR

Referência	Abordagem	Observações/resultados
CHU et al. (2011)	Avaliaram dois diferentes materiais como suportes: espuma de poliuretano (PU) e polímero biodegradável de policaprolactona (PCL) em MBBR para a remoção de compostos orgânicos e nitrogenados de águas residuárias. O TRH foi de 14 h.	Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do COT e amônio foram maiores no MBBR com PU do que o que com PCL (90 e 65% no primeiro, comparado com 72 e 56% no segundo). O reator com PU apresentou bons resultados na remoção de nitrogênio total.
LI et al. (2011)	Avaliaram um reator MBBR com volume 4L na biodegradação de um efluente de gaseificação de carvão. Experimentos foram realizados para estudar o crescimento da biomassa suspensa e fixa no MBBR.	A eficiência de remoção atingiu 81, 89, 94 e 93% para COD, fenol, SCN ⁻ e NH ₄ ⁺ -N, respectivamente. A remoção de fenol foi afetada quando o TRH diminuiu de 48 para 32 h. A concentração de SCN ⁻ e NH ₄ ⁺ -N aumentaram com a diminuição do TRH e diminuíram gradativamente quando o TRH retornou a 48h.
DIAS (2011)	Avaliou o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo no MBBR com fração de enchimento de 60% e TRH de 9h.	Obteve remoção de DQO de 98%, amônia de 75% e 95% para fenóis totais. Avaliou a utilização de um FLA após o MBBR e o efluente após o processo se tornou apto para reúso em torres de resfriamento, porém para caldeira foi necessário o uso da OI.
SCHNEIDER (2010)	Avaliou o desempenho de um MBBR no tratamento de um efluente de refinaria de petróleo com posterior ozonização seguido de tratamento em coluna de carvão ativado granular com biofilme (CAB). O MBBR teve um TRH de 6 h.	As concentrações médias de DQO e N-NH ₃ no efluente tratado foram de 58 ± 11 mg.L ⁻¹ (remoção de 72-95%) e 4,3 ± 2,6 mg.L ⁻¹ (remoção de 45 – 90%), respectivamente.
FERRAI et al. (2010)	Avaliaram a biocinética em amostras de biofilme de um MBBR em escala piloto para tratamento de esgoto municipal.	Houve predominância de crescimento autotrófico da biomassa com 80% de substrato solúvel convertidos em produtos. A biomassa ativa no filme foi estimada em 39% da fração de DQO particulada.
VENDRAMEL (2009)	Estudou a nitrificação de um efluente da indústria de borracha sintética em um MBBR operado em batelada seqüencial de 12 a 24 horas e fração de enchimento de 40%.	Observou que o efluente com teor de cloreto de 0,005 a 0,6% apresentou eficiência de nitrificação em torno de 90%. A nitrificação apresentou uma queda quando o teor foi maior que 1,2%. Verificou que a presença de matéria orgânica apresentou influência negativa na nitrificação.
KERNANI et al. (2008)	Avaliaram a remoção de nutrientes de um efluente doméstico por uma seqüência de reatores MBBR (anaeróbio, anóxico e aeróbio).	Verificaram que no reator aeróbio a eficiência de remoção de amônia foi de 99,72%, de DQO solúvel foi de 96,9%, nitrogênio total de 84,6% e fósforo de 95,8% considerando todos os reatores.

BASSIN (2008)	Investigou a nitrificação de efluentes salinos (indústria de defensivos agrícolas) em MBBR e reator de batelada seqüencial (RBS) com fração de enchimento de 40% e TRH entre 12 e 48 h	Verificou que a salinidade do efluente não influenciou na nitrificação, entretanto, a presença de compostos orgânicos recalcitrantes provocou inibição deste processo.
AYGUN <i>et al.</i> (2008)	Analisaram a remoção de DQO utilizando efluente sintético, em um MBBR. A fração de enchimento foi de 50% e o suporte o K1 da AnoxKaldness, com TRH de 8h.	Obtiveram eficiência de remoção de DQO variando de 45,2 a 95,1 para diferentes cargas orgânicas de 6 a 96 g DQO/m ² dia.
REIS (2007)	Estudou o tratamento de um efluente sintético utilizando dois MBBR em série. Ambos os reatores operaram com fração de 40 a 50% e, o primeiro, com TRH de 1,95h e carga volumétrica de 4,4 kg DQO/m ³ dia e, o segundo, com 4,1 h e 8,6 kg DQO/m ³ dia	As cargas volumétricas utilizadas não apresentaram influência sobre a eficiência de remoção de DQO, que atingiu valores entre 81 a 90%. Concluiu que a capacidade do sistema MBBR em operar com cargas orgânicas muito maiores que as aplicadas em sistemas convencionais de tratamento biológico.
CHEN <i>et al.</i> (2007)	Avaliaram a remoção de DQO de um efluente contendo pesticidas utilizando Fenton e MBBR em série. O suporte utilizado no MBBR apresentava formato cilíndrico (10 mm de diâmetro e 17 mm de comprimento).	As melhores condições observadas foram com frações de enchimento entre 20 e 50% e TRH de 24 h, para as quais a eficiência de remoção de DQO foi de 85%, com DQO de entrada de 3000 mg.L ⁻¹ .
LUOSTARINEN <i>et al.</i> (2006)	Investigaram a viabilidade de um sistema de tratamento composto por UASB, tanque séptico e MBBR (com suporte K1 e fração de enchimento de 50%) aerado intermitentemente em baixas temperaturas (10 – 20°C) para tratamento de um efluente da indústria leiteira após tratamento anaeróbio.	O sistema apresentou uma eficiência de remoção global de mais de 90% de matéria orgânica e de 65-70% de nitrogênio total, além da remoção de aproximadamente 80% de fósforo total. Especificamente no MBBR, houve uma remoção de DQO de 40-70% e de nitrogênio total de 50-60%. A completa nitrificação foi alcançada, porém a desnitrificação ficou limitada pela deficiência de fonte de carbono.
SALVETTI <i>et al.</i> (2006)	Estudaram o efeito da temperatura na taxa de nitrificação, utilizando oxigênio puro na aeração de um MBBR alimentado com efluente secundário de uma planta de tratamento de esgoto sanitário. As condições operacionais utilizadas foram TRH (entre 0,33 e 0,67 h) e fração de enchimento de 50% do suporte K1.	Observaram que os reatores que operaram sob condições limites de N-NH ₄ ⁺ podem ser projetados sem levar em conta o efeito da temperatura nas taxas de conversão da nitrificação. Já no contrário, se estes reatores forem operados sob condições limites de oxigênio, os efeitos da temperatura devem ser considerados no projeto dos reatores. A remoção de nitrogênio amoniacal alcançada foi de 63 a 92%.
HOSSEINI e BORGHEI (2005)	Estudaram o tratamento de um efluente sintético contendo fenol em um MBBR, variando o tempo de retenção hidráulico (24, 20, 16, 12 e 8 h), com fração de enchimento de 70% e diferentes concentrações de fenol (DQO de 200, 400, 620 e 800 mg.L ⁻¹).	Observaram que a eficiência de remoção de fenol foi afetada tanto pelo TRH quanto pela razão entre DQO _{Fenol} e DQO _{Total} . A máxima remoção de DQO foi observada com uma razão de 0,6, para todos os TRH, atingindo remoções de DQO entre 70 e 98%. Com os experimentos foi possível concluir que o MBBR tem boa resistência a mudanças nas condições operacionais bruscas.
JOU e HUANG (2003)	Utilizando um reator de leito fixo com TRH de 8h investigaram o tratamento de um efluente de refinaria de petróleo.	Obtiveram remoção de DQO entre 85 e 90%, a partir de valores iniciais de 510 ± 402 mg.L ⁻¹ . Observaram uma degradação de aproximadamente 100% de fenol.
RUSTEN <i>et al.</i> (2006)	Estudaram o de efluentes de uma indústria química e investigaram a aplicação do MBBR submetido a cargas orgânicas na faixa de 2-4,5 kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹ . A planta piloto consistia de dois MBBRs em paralelo, em série com um sistema de lodos ativados.	Obtiveram remoção de DQO de 62-70% nos MBBRs. Foram registradas remoções globais de DQO de 96% e de 99% para DQO filtrada (DQO _F). O desempenho dos MBBRs, mesmos submetidos a choques de carga orgânica, foi estável e seguro durante todo o período.

SOKOŁ (2003)	Avaliou a eficiência da remoção de DQO de um efluente de refinaria de petróleo utilizando um reator com leito fluidizado com o suporte K1 da AnoxKaldnes®. Testaram diferentes razões de enchimento, velocidades superficiais de ar (UG) e TRH.	As melhores condições de remoção foram alcançadas com razão de enchimento de 55% e UG de 104,4 m.h ⁻¹ chegando-se a atingir remoções de DQO na ordem de 90% em todos os TRH testados (5 – 55h).
RODGERS e XIN-MIN (2004)	Avaliaram a remoção biológica de nitrogênio empregando um reator de leito móvel vertical com biofilme. Para tal, foi utilizado um efluente sintético com concentrações de N-NH ₄ ⁺ na faixa de 75–136 mg.L ⁻¹ e DQO em cerca de 6000 mg.L ⁻¹ .	A remoção de DQO de 94-96% e a remoção global de nitrogênio foi de 77-88%. A eficiência de nitrificação nos tanques aeróbios ficou acima de 95%, com taxa máxima por unidade de área de suporte na faixa de 1,3–1,8 g.N-NH ₄ .m ⁻² .d ⁻¹ .
LABELLE et al. (2005)	Investigaram a desnitrificação, usando MBBR com suporte esférico de polietileno, variando a relação C/N.	Obtiveram reduções de N-NO ₃ ⁻ de 53 para 1,7 ± 0,7 mg.L ⁻¹ , com taxa de desnitrificação máxima de 17,7 ± 1,4 g.n.m ⁻² .d ⁻¹ quando empregada razão DQO/N de 4,2.

3.4. Processos de Separação por Membranas (PSM)

3.4.1. Considerações Iniciais

No início da década de sessenta surge uma nova classe de processos de separação que utilizam membranas como barreiras seletivas, denominada de processos de separação por membrana (PSM). Estes possuem membranas que são capazes de restringir total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes em uma corrente. Inicialmente utilizados na dessalinização de água, nos últimos 30 anos, o PSM vem se tornando uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes (ABADI *et al.*, 2011).

3.4.2. Fundamentação e princípio teórico do PSM

O PSM é um processo que utiliza um meio filtrante ou barreira seletiva (membrana) que sob a ação de uma força motriz promove a separação de determinados componentes de uma solução ou suspensão.

O líquido que permeia através da membrana é denominado de permeado e a fração retida é denominada de concentrado, como representado esquematicamente na Figura III. 14.

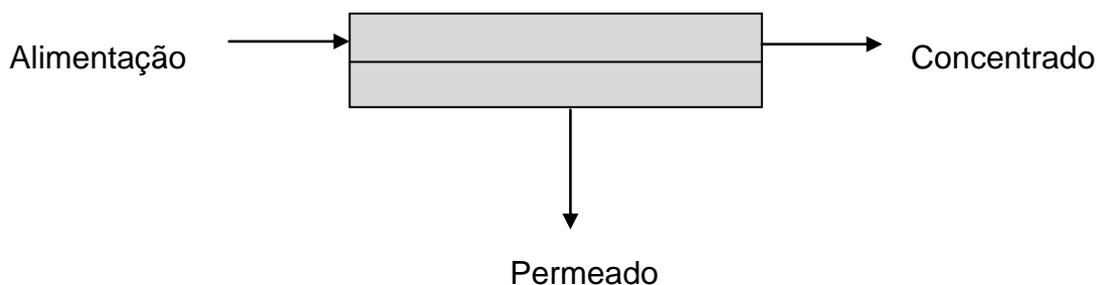


Figura III. 14: Esquema de funcionamento de uma membrana e as correntes inerentes ao PSM

O PSM pode ser classificado de acordo com a força motriz utilizada no processo, conforme é apresentado na Tabela III. 12.

Tabela III. 12: Processos de separação por membranas, força motriz e aplicações (HABERT *et al.*, 2003)

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

Entre as tecnologias de tratamento de águas residuais disponíveis, a filtração por membranas tem sido uma das mais promissoras, pois é altamente eficiente, econômica e fácil de operar (REITH e BIIKENHEAD, 1998). Entretanto, o baixo fluxo permeado foi, no princípio, um fator limitante dos PSM no mercado industrial. Neste sentido, estudos foram realizados a fim de melhorar a seletividade e a resistência ao transporte. Essas melhorias fizeram com que o PSM se tornasse competitivo no mercado na década de setenta.

O PSM apresenta vantagem como economia de energia, alta seletividade, separação de termolábeis e simplicidade operacional (HABERT *et al.*, 2003), incluindo estável qualidade do efluente e exigência de uma pequena área para implantação (HUA *et al.*, 2007; CUI *et al.*, 2008; EBRAHIMI *et al.*, 2010; ABADI *et al.*, 2011). Atualmente, são aplicados para o tratamento de água e efluentes, concentração e purificação de bebidas na indústria alimentícia, purificação de fármacos, hemodiálise e oxigenação do sangue, dentre outras inúmeras aplicações.

A técnica mais comercializada é a que utiliza o gradiente de pressão como força motriz e são empregadas para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas ou dispersões coloidais e, dentro desta classificação, estão a osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Os processos que utilizam como força motriz gradiente de concentração, elétrico ou pressão parcial são, respectivamente, a diálise, eletrodiálise e a pervaporação. A permeação de gases e vapores são processos que também utilizam gradiente de pressão parcial e têm sido progressivamente aplicados na solução de problemas de separações industriais. O tipo de processo a ser empregado dependerá do tipo de soluto, presença ou não de partículas em suspensão, do tipo de membrana e do tamanho e distribuição de poros, caso sejam utilizadas membranas porosas.

3.4.3. Morfologia das membranas e módulos de operação

As características da superfície da membrana é que definem a sua classificação em duas grandes categorias: densas ou porosas e, também podem ser classificadas, como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina, denominada de pele, com a presença ou não de poros em sua estrutura. Essas membranas anisotrópicas podem ser ainda classificadas em integrais, quando essas

duas regiões são compostas pelo mesmo material, ou compostas quando um material diferente da matriz é utilizado para a formação da pele. As membranas sintéticas são obtidas a partir de materiais como polímeros, cerâmicas e metais. As membranas podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas (do tipo tubular, capilar ou de fibra oca). Na forma plana são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral e na forma cilíndrica em módulos de fibra oca ou capilares e módulos tubulares (STRATHMANN, 2001, HABERT *et al.*, 2003).

3.4.4. Escoamento e transporte

A função de uma membrana no PSM é determinada pelas propriedades de transporte dos componentes da alimentação e o fluxo que permeia pela membrana é determinado pela permeabilidade e pela força motriz. A força motriz nos PSM é dada em função do gradiente de pressão, potencial químico, potencial elétrico, resultando em difusão de moléculas individuais, migração de íons e convecção de massa. A permeabilidade de certo componente pela membrana é determinada pela sua afinidade físico-química e mobilidade na matriz polimérica que irá refletir no transporte dos diferentes componentes de uma mistura. Existem três tipos distintos de mecanismos de transporte através da membrana, sendo estes classificados como transporte passivo, facilitado e ativo. O transporte nos processos onde são utilizadas membranas porosas, a seletividade é baseada na exclusão por tamanho das espécies presentes. Para membranas densas, compostas ou não, a seletividade é dependente da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão (mobilidade) destas através da matriz polimérica. No caso de transporte passivo, em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, os diferentes componentes permeiam através da membrana por convecção ou difusão. Para os mecanismos de transporte facilitado e ativo, a permeação ocorre somente por difusão dos componentes através da membrana e a morfologia da membrana define também os princípios em que se baseia a sua capacidade seletiva.

A seguir, serão apresentados os diferentes tipos de membrana de microfiltração (MF) e osmose inversa (OI) e seus modos de operação.

3.4.5. Microfiltração (MF)

O processo de MF é utilizado para a retenção de sólidos em suspensão, bactérias e moléculas com massa molar média superior a 500.000 Dalton, tamanho equivalente a 0,01µm, e permite a passagem de água e sólidos dissolvidos. A força motriz na microfiltração é o gradiente de pressão e o diâmetro de poro na região seletiva da membrana varia de 0,1 a 1 µm, conforme (MULDER, 1996, HABERT *et al.*, 2003).

O fluxo de permeado através das membranas de microfiltração pode ser descrito pela Lei de Darcy, onde esse fluxo é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada através da membrana, conforme ilustrado na Equação III.17.

$$J = A.\Delta P \quad \text{(III. 24)}$$

onde A é denominada permeabilidade da membrana (L/m² h bar) que é influenciada pelas características morfológicas da membrana e pelas características reológicas do fluido que permeia pela membrana e ΔP é a diferença de pressão em ambos os lados da membrana.

A microfiltração é utilizada em diversos processos industriais. Na indústria alimentícia é utilizada para a clarificação e esterilização a frio de sucos, vinhos e cerveja. Na indústria farmacêutica para a concentração e esterilização de fármacos. Este processo é também utilizado para a purificação de água, tratamento de efluente, fermentação contínua, separação de emulsões água e óleo, entre outros (NETA, 2005).

As membranas de microfiltração são caracterizadas quanto ao tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros e resistência ao transporte utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida do ponto de bolha, porosimetria pelo método da intrusão de mercúrio, adsorção e dessorção de gás, permeabilidade, medidas de permeação de gás-líquido (MULDER, 1996, HABERT *et al.*, 2003).

3.4.6. Osmose Inversa (OI)

A osmose inversa (OI) é um PSM empregado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, por exemplo). A retenção das mesmas depende de seu peso molecular, geometria e carga dos solutos.

Dentre os PSM, a osmose inversa (OI) se destaca principalmente para o tratamento de águas, incluindo a dessalinização, e reúso de efluentes líquidos (MADAENI *et al.*, 2010). Hoje em dia, o reúso de águas residuais não só é possível e necessário mas também acessível e a baixo custo com altas taxa de recuperação de água (MADAENI, 2010).

A nomenclatura de “inversa” é proveniente ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado ocorre no sentido contrário ao fluxo osmótico normal. Em outras palavras, o fenômeno da osmose é observado quando duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto e, assim, o solvente permeia a membrana no sentido do meio mais diluído para o meio mais concentrado até ser atingido o equilíbrio termodinâmico, representado pela igualdade dos potenciais químicos (μ_i) de cada componente em cada fase. Nesta condição, a diferença de pressão hidráulica é equivalente à diferença de concentração, mantendo-se um equilíbrio dinâmico para o transporte do solvente através da membrana (HABERT *et al.*, 2005).

No caso das membranas de OI, considera-se que a separação ocorre através do mecanismo de sorção-difusão, ou seja, a membrana não apresenta poros nem escoamento convectivo. Entretanto, o fluxo do solvente também é proporcional ao gradiente de pressão, pois este é o principal parâmetro que influencia o seu potencial químico (HABERT *et al.*, 2005). Encontram-se vários tipos de membranas de osmose inversa disponíveis no mercado, e a seleção para cada projeto depende tanto da qualidade da água a ser tratada, como da que se deseja obter como produto (permeado). Estas podem ser de alta rejeição, baixa pressão, resistentes a incrustações, entre outras.

As membranas de OI podem ser avaliadas em termos de rejeição, fluxo permeado e recuperação. A caracterização das membranas quanto ao fluxo permeado é dada através da relação apresentada na equação III.25.

$$J = L (\Delta p - \Delta \pi) \quad (\text{III. 25})$$

onde, J é o fluxo permeado ($L/m^2 h$), L é a permeabilidade hidráulica ($L/m^2 h \text{ bar}$), Δp é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

3.4.7. Fatores que afetam a eficiência dos PSM

Os PSM são tecnologias relativamente novas, econômicas, seguras e ambientalmente recomendadas e o bom resultado na filtração depende de fatores e condições associados a presença de material suspenso e coloidal na alimentação do sistema (LEE *et al.*, 2005). Alguns dos problemas que podem ocorrer nos PSM são: polarização, incrustações e bioincrustações.

Para minimizá-los podem-se determinar os índices de incrustação antes da operação e fazer pré-tratamentos com outros processos também com membrana, por exemplo, a utilização de microfiltração antes do processo de osmose inversa.

3.4.7.1. Polarização da concentração

Usualmente, nos PSM, observa-se uma queda da permeabilidade com o tempo, que pode ocorrer devido a mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, à polarização de concentração ou à formação de incrustações (HABERT *et al.*, 2005).

A polarização de concentração refere-se ao gradiente de concentração de materiais rejeitados pela membrana e é um fenômeno inerente ao processo de microfiltração e para melhor compreensão está representado de forma esquemática este fenômeno na Figura III. 15.

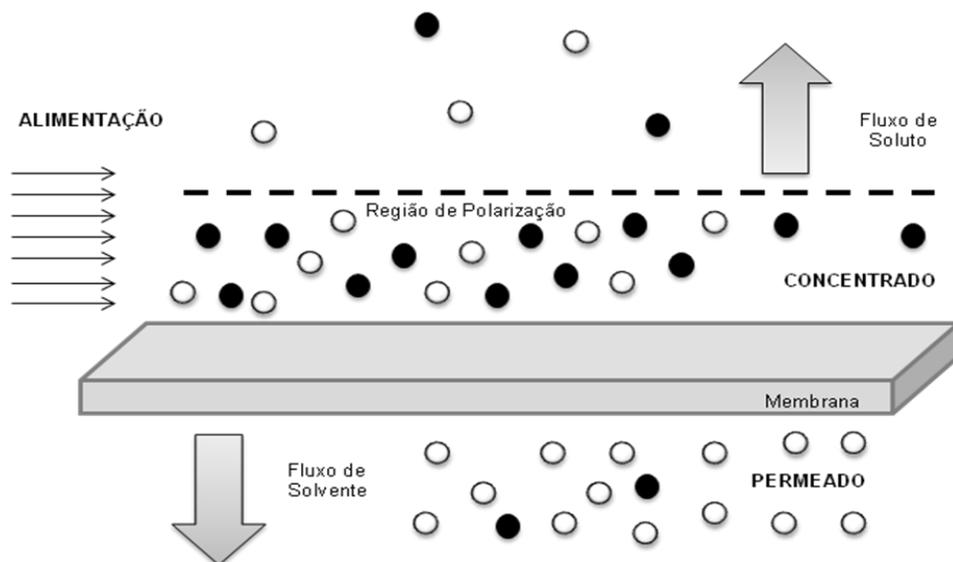


Figura III. 15: Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração em sistema de microfiltração (adaptado de HABERT *et al.*, 2003).

‘Os sistemas de microfiltração podem ser operados de duas formas distintas: a operação com filtração frontal, onde somente há fluxo perpendicular à superfície da membrana (“*dead end filtration*”) e a operação com filtração tangencial, em que a alimentação escoia tangencialmente à superfície da membrana (“*cross flow filtration*”). O fluxo permeado é perpendicular a superfície da membrana em ambos os casos.

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

3.4.7.2. Formação de incrustação

Entre setenta plantas de osmose inversa instaladas nos EUA, 58 apresentaram problemas de bioincrustações. No Sudoeste da Ásia e no norte da África, cerca de 70% das plantas de OI para dessalinização de água sofrem com problemas de incrustações (VROUWENVELDER *et al.*, 2008).

Devido às diferentes fontes de água, geralmente é preciso pré-tratar devidamente a água de alimentação para maximizar a vida útil das membranas e evitar tamponamentos, incrustações ou mesmo degradação. Entre os problemas mais

freqüentes, encontra-se filtração insuficiente, anti-incrustantes pouco efetivos ou mal selecionados, altos conteúdos de matéria orgânica, etc.

Há uma diversidade de tipos de incrustações que podem ocorrer em sistemas de OI, tais como: a incrustação inorgânica, coloidal, orgânica, por sólidos particulados ou aquela produzida por micro-organismos (bioincrustação), sendo que todas afetam diretamente o fluxo e a qualidade do permeado. Desta forma, há necessidade de se prever o comportamento incrustante da alimentação da OI e para isso utiliza-se índices de obstrução que basicamente correlacionam a qualidade da água de alimentação com tendência que ela tem a gerar incrustação.

3.4.7.3. Índices de incrustação

Os índices de incrustação mais usados são o SDI (*Silty Density Index*), $MFI_{0,45}$ (*Membrane Fouling Index*) e MPFI (*Mini plugging Factor Index*). A determinação desses indicadores é importante para o projeto de um sistema de osmose inversa, pois correlaciona qualidade da água a futuras potenciais incrustações e conseqüente diminuição do fluxo (ASANO, 2007, ALHADIDI *et al.*, 2012, KOO *et al.*, 2012).

Os valores recomendados para o SDI, MFI e MPFI para a NF e OI são apresentados na Tabela III.13 Estudos comparativos entre a eficiência do MFI e MPFI indicam que o MFI é utilizado por ser mais sensível que o MPFI na previsão de incrustações em membranas.

Tabela III. 13: Valores recomendados para o SDI, MFI e MPFI em sistemas de NF e OI (adaptado de KOO, 2012).

Índice	Faixa de valores	PSM
SDI	0-3	Nanofiltração
	0-2	Osmose Inversa
MFI (s/L ²)	0-10	Nanofiltração
	0-2	Osmose Inversa
MPFI (L/s ²)	0-1,5x10 ⁻⁴	Nanofiltração
	0-3x10 ⁻⁵	Osmose Inversa

3.4.7.4. Índice de densidade de sedimentos (SDI)

Para minimizar os impactos da incrustação na membrana de OI e avaliar a possibilidade de tratamento de um efluente neste sistema a *The American Society for Testing and Materials* (ASTM) introduziu o índice de densidade de sedimentos (SDI) como um teste padrão para identificar o potencial de incrustações em sistemas de OI e vem sendo aplicado em todo o mundo por pelo menos duas décadas para determinar o potencial de contaminação e incrustações de membranas de OI e, mais recentemente, vem sendo utilizado para avaliar o desempenho de sistemas de micro e ultrafiltração (NAHRSTEDT, 2008, ALHADIDI *et al.*, 2011a e 2011b, ALHADIDI *et al.*, 2012). O teste de SDI é mundialmente utilizado para comparar diferentes métodos de pré-tratamento, design de novas plantas de dessalinização e monitoramento de desempenho de PSM (LUECK, 1999, VIAL *et al.*, 2002, VIAL *et al.*, 2003, BONNELYE *et al.*, 2004, TENG *et al.*, 2003, NAHRSTEDT, 2008)

Conforme relatado pela ASTM (2002) o SDI compara a taxa de filtração inicial na alimentação com a taxa após 5 (SDI₅), 10 (SDI₁₀) ou 15 (SDI₁₅) minutos de filtração utilizando a microfiltração (MF) com membranas com tamanho médio de poro de 0,45 µm, conforme apresentado na Equação III.26.

$$SDI_T = \frac{\%P_{30}}{T} = \frac{\left[1 - \frac{t_i}{t_f}\right] \times 100}{T} \quad (\text{III. 26})$$

Na Equação III.26 %P30 é o valor percentual em relação a 207 kPa (30 psi) de pressão na alimentação, T é o tempo total de fluxo de permeado (minutos) – usualmente 15 minutos, t_i é o tempo inicial requerido para coletar 500mL de amostra (s) e t_f é o tempo requerido para coletar 500mL de amostra depois do tempo T determinado, geralmente 15 minutos.

Segundo BAKER (2004) os diferentes tempos de determinação da taxa de filtração indicará uma faixa de valor do SDI. Assim, o SDI₅ corresponde uma faixa de valor entre 0-20, o SDI₁₀ corresponde a 0-10 e o SDI₁₅ corresponde a 0-6,67. E dentro desta última faixa de valores, indicada para a OI, o autor destaca a necessidade de um maior controle operacional para limpeza do sistema associado aos valores do SDI, conforme apresentado na Tabela III. 14.

Tabela III. 14: Exigência do controle operacional atribuída aos sistemas de OI em função do valor do SDI₁₅ na alimentação (adaptado de NAHRSTEDT, 2008, ALHADIDI *et al.*, 2011a e 2001b, ALHADIDI *et al.*, 2012)

Faixa de valores	Controle operacional
SDI ₁₅ < 1	Sistema em operação durante vários anos sem necessidade de limpeza por incrustações.
SDI ₁₅ < 3	Sistema em operação durante alguns meses sem necessidade de limpeza por incrustações.
SDI ₁₅ 3 – 5	Demanda limpeza freqüente devido ao alto potencial de incrustação.
SDI ₁₅ > 5	Inaceitável e deve possuir um sistema adicional de pré-tratamento da alimentação do sistema.

Na Tabela III. 14 pode-se ter uma indicação da exigência do controle operacional, porém estas exigências também variam de acordo com o projeto do módulo de membrana. Quando em módulos em espiral (nanofiltração) geralmente requerem um SDI <5, enquanto que os módulos de fibra oca são mais susceptíveis à incrustação e requerem um SDI <3.

O SDI é uma medida do potencial de incrustação por sólidos suspensos e não pode ser considerado como a medida da quantidade de material em suspensão, parâmetro esse indicado pela turbidez e não possui nenhuma correlação direta com o SDI. No entanto, em termos práticos, as membranas de OI apresentam baixo potencial de incrustação quando a alimentação do PSM apresenta turbidez menor que 1 NTU, que por sua vez, na maioria das vezes, corresponde a um SDI inferior a 5.

Quando a concentração de sólidos é muito alta, o SDI terá um valor alto, para o qual se deverá aumentar a área efetiva de filtração, com conseqüente aumento do número de módulos da unidade de OI. Desta forma, o SDI também pode utilizado no cálculo do número de módulos do sistema, que dependerá da vazão a se tratar e do SDI. Outra relação direta que o SDI pode ser útil na determinação do decaimento no fluxo a partir do cálculo do fator de incrustação FI (*Plugging Factor- PF*), onde o valor de 100% representa uma membrana totalmente incrustada. O calculo é obtido pela equação

III.

$$\% FI = 100 \times \left(1 - \frac{t_1}{t_2} \right) \times SDI \quad (\text{III. 27})$$

onde t_1/t_2 razão entre taxa e fluxo.

A taxa de incrustação no teste de SDI é afetada pelas propriedades da membrana (tamanho dos poros, porosidade, hidroflicidade e o material de confecção da membrana) e pela composição da água de alimentação (potencial zeta, força iônica, pH, tipos e concentrações dos solutos) e pelas condições hidrodinâmicas (velocidade de escoamento, fluxo de permeado e temperatura do sistema) (ZIEL, 2008, ALHADIDI, 2011a e 2011b, KOO, 2012).

Nos últimos anos, tem havido discussões sobre a confiabilidade do parâmetro SDI e, na prática, vários fabricantes de membranas de micro e ultrafiltração são freqüentemente confrontados com valores determinações de SDI de água filtrada superior a 3. De um ponto de vista teórico, é difícil de explicar que a água filtrada através de membranas com poros menores do que 0,02 μm tenha um valor de SDI maior do que 3. Desta forma, alguns autores utilizam estas observações e atribuem isto a deficiências do teste SDI somados a outros fatores do ensaio, como por exemplo, a não correção das variações de pressão, temperatura, tamanho de poro e resistência da membrana dos módulos utilizados (SCHIPPERS *et al.*, 1981, BOERLAGE *et al.*, 1997, KREMEN *et al.*, 1998, NAHRSTEDT, 2008, ALHADIDI *et al.*, 2011a e 2001b, ALHADIDI *et al.*, 2012).

Segundo SCHIPPERS e VERDOUW (1980) existem outros pontos que afetam a precisão e reprodutibilidade da determinação do SDI, tais como: ausência de um fator de correção para temperatura; ausência de correção para variações na resistência da membrana e ausência de correlação linear com a concentração de partículas coloidais e suspensas na alimentação do sistema. Assim, esses autores propuseram o Índice de Incrustação Modificado (MFIO.45). Para a determinação da MFIO.45, o fluxo através da membrana é medido como uma função do tempo conforme é apresentado na Equação (III. 28).

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \times R_M}{dP \times A} + \frac{\mu \times I}{2 \times \Delta P \times A_M^2} \times V \quad (\text{III. 28})$$

onde V é o volume filtrado acumulado (L ou m³), t é o tempo (s), A_m é a área da membrana, dP é a pressão aplicada (Pa), u é a viscosidade do líquido (Pa s), R_m resistência da membrana, I é o índice de densidade de sedimentos (m⁻²).

3.4.7.5. Pré-tratamento para o sistema de OI

Uma possibilidade de pré-tratamento para alimentação do sistema de OI é a utilização da MF ou UF, garantindo a retenção das espécies maiores que 100 Å (UF) e 1000 Å (MF). Segundo BYRNE (2002), estes PSM removem sólidos suspensos e contaminantes biológicos e como não rejeitam saís dissolvidos e trabalham com baixas pressões, não consomem muita energia e podem render altos graus de recuperação, em torno de 95%.

TENG *et al.* (2003) mostraram que a qualidade da corrente de alimentação proveniente do pré-tratamento com MF e NF é o sucesso da operação do sistema de OI. O potencial de incrustação pode ser reduzido, aumentando o tempo de vida útil das membranas. Este pré-tratamento apresentou vantagens em relação as técnicas convencionais, que são utilizadas há muitos anos e que intensificam o consumo de produtos químicos e apresentam desempenho irregular. Os autores obtiveram valores de SDI tanto com a MF como com a UF abaixo de 3, enquanto que o SDI da corrente de alimentação estava em 6,1 a 6,5. Este trabalho trabalhou com uma unidade de OI para a dessalinização da água do mar para produzir água doce e durante o teste piloto, o SDI das amostras de filtrado foram regularmente medido para quantificar o desempenho do pré-tratamento sistemas de OI. A facilidade de operação dos sistemas de pré-tratamento de membrana foi também observado pelos autores.

3.4.8. Estudos e Aplicações

Muitos pesquisadores têm estudado os processos de separação por membrana, seus princípios e aplicações na área de tratamento de efluentes e reúso. Há pesquisadores que têm focado seus estudos no tratamento avançado de efluentes das estações de tratamento de águas residuais para fins de reúso (QIN *et al.*, 2006, LEE *et al.*, 2007, WANG *et al.*, 2008). Alguns dos principais trabalhos são listados na Tabela III. 15.

Tabela III. 15: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de PSM

Referência	Abordagem	Observações/resultados
DIAS (2011)	Avaliou o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo propondo um filtro lento de areia (FLA) como pré-tratamento do sistema de OI	O FLA removeu entre 15 e 40% de DQO, 30 e 60% de NH_4^+ e removeu significativamente os micro-organismos.
BENITO-ALCÁZAR <i>et al.</i> (2010)	Estudaram diferentes possibilidades de pré-tratamento de um efluente secundário da indústria petroquímica para produzir uma alimentação adequada para OI. Foram avaliados a filtração em carvão ativado granular, UF e NF e filtração com carvão ativado granular acoplado a NF.	Observaram que o processo de NF atingiu o valor mínimo para SDI entre os tratamentos estudados ($\text{SDI}_{15} < 1$), garantindo uma melhor qualidade da alimentação da OI.
MADAENI e ELAMIFORD (2010)	Estudaram a viabilidade de tratamento de um complexo petroquímico usando uma planta piloto de OI. O efluente foi pré-tratado com filtros comuns de cartucho de filtração com uma taxa de 2000-12,000 L/h. A taxa de permeado foi 600-1500 L/h, usando diferentes pressões aplicadas de 5-22 bares.	Os resultados mostraram que a DQO, DBO, Condutividade, sólidos dissolvidos total (TDS), turbidez, cor, SO_4 , NH_4 , Cálcio Dureza, Dureza Total, suspenso sólido e SiO_2 das águas residuais foram removido extensivamente usando membranas de OI, até valores próximos a 98%. A pressão de funcionamento ótimo para a OI foi determinada como 15 bares que conduzem a uma taxa de recuperação de 45%.
IVNITSKY <i>et al.</i> (2010)	Estudaram o tratamento de efluentes terciários utilizando a NF em baixa e alta pressão (5 até 25 bar).	Observaram que, em alta pressão, o depósito de sal foi predominante, enquanto que em baixa pressão foi a bioincrustação após a produção de 20 litros de permeado.

HERZBERG <i>et al.</i> (2010)	Avaliaram os efeitos, sobre as bioincrustações, da MF como pré-tratamento para OI utilizando efluente sanitário apos o tratamento biológico.	Observaram que a MF contribuiu com o aumento do fluxo de permeado de 2 a 3 vezes e houve um aumento da rejeição salina. Verificaram, ainda, que com a MF não houve alteração do biofilme formado na membrana de OI
FAKHURU-RAZI <i>et al.</i> (2010)	Avaliaram o tratamento de água produzida pelo bioreator com membranas e posterior OI. O reator de MBR foi operado em três diferentes TRH (8, 20 e 44h) e a OI foi operada a 60 bar.	Verificaram que para um TRH de 20h, o MBR apresentou maior eficiência de remoção de matéria orgânica. O tratamento com a OI reduziu o teor de sal e das substâncias orgânicas do efluente a níveis aceitáveis para irrigação, além de apresentar potencial de reutilização para fins industriais
JOHIR <i>et al.</i> (2009)	Avaliaram o desempenho de filtro de areia e antracito como pré-tratamento para o processo de OI para a água do mar.	Verificaram que a remoção de turbidez foi alta e os filtros de areia produziram água de qualidade constante e perceberam que no sistema de OI para a água do mar com o pré- tratamento nos filtros de areia a queda do fluxo foi pequena enquanto que, para a água do mar sem pré-tratamento, a queda do fluxo foi acentuada.
ALMEIDA (2007)	Investigou o tratamento de um efluente proveniente da indústria de borracha sintética SBR (<i>Estirene Butadiene Rubber</i>), visando o reúso. O efluente estudado apresentava traços de estireno, sólidos suspensos (látex) e solúveis. Avaliou a aplicação de PSM, como PV, MF, NF e OI para a remoção de contaminantes visando seu reúso.	Os resultados obtidos para a PV mostraram grande potencial para a recuperação e reciclo do estireno praticamente puro. Os experimentos de MF, NF e OI possibilitaram a total remoção da turbidez.
OLIVEIRA (2007)	Estudou de incrustantes no processo de OI (bentonita, sílica, extrato de levedura e sulfato de cálcio), investigando o mecanismo de deposição. Utilizou MF como pré-tratamento e técnicas de limpeza e recuperação das membranas.	Concluiu que a utilização da MF como pré-tratamento da OI minimiza os efeitos dos incrustantes e possibilita aumentar o intervalo entre as limpezas químicas.

3.5. Reúso de água

3.5.1. Considerações Iniciais

Em razão da crescente conscientização da limitação de água e sua inevitável escassez em um futuro próximo, se faz necessário o desenvolvimento de alternativas que tornem o consumo sustentável da água, a fim de que seja preservada para as futuras gerações. O reúso de água reduz a demanda sobre os mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior para fins menos nobres. Esta prática já é utilizada em alguns países, inclusive no Brasil.

A prática do reúso de água é utilizada desde muito tempo, remonta na Roma antiga (97 a.C.) quando os operadores dos aquedutos romanos classificavam as águas transpostas em função de sua qualidade e abundância, atribuindo usos diferenciados para cada uma delas. Já em meados do século XIX, com a evolução dos grandes conglomerados urbanos e de sistemas de esgotamento sanitário que conduziam os esgotos para descarte em corpos de água, foi constatado que comunidades que se instalavam à jusante destes centros urbanos consumiam águas que já teriam sido utilizadas (MANCUSO, 2001, SILVA *et al.*, 2003).

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

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

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

3.5.2. Legislação e resoluções

Apesar do crescente interesse pelo tema, ainda não há no caso brasileiro nenhuma legislação nacional sobre reúso, apenas há resoluções que citam ou tratam de questões específicas da temática do reúso.

Em CONAMA (2011) há uma pequena citação no artigo n.º 27 que cria um incentivo a prática de reúso quando orienta que as fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização. Há ainda neste mesmo artigo o parágrafo único que indica que no caso de efluentes cuja vazão original for reduzida pela prática de reúso, ocasionando aumento de concentração de substâncias presentes no efluente para valores em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos na mesma resolução, o órgão ambiental competente poderá estabelecer condições e padrões específicos de lançamento. Desta forma este estímulo a prática de reúso é essencial para atendimento aos padrões de lançamento de descarte de efluentes quando da escolha pela prática de gestão de efluentes. Se no CONAMA há pouca citação sobre o reúso, no CNRH há apenas mais uma resolução a tratar no tema. A primeira é a resolução n.º 54 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água e a segunda é a resolução n.º 121, que estabelece as diretrizes e critérios para a prática de reúso direto não potável de água na modalidade agrícola e florestal, definida na primeira resolução citada.

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

De acordo com HESPANHOL *et al.* (2007), a norma técnica NBR-13.696 de 1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) foi a primeira norma que tratou do reúso de água no Brasil. Essa norma aborda o reúso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

O Núcleo Integrado para o Reúso de Águas e Efluentes (NIRAE) no Rio de Janeiro e o Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) em São Paulo, foram implantados com a finalidade de propagar ações que instituam e incentivem a prática do reúso de águas no país. Entretanto, no geral são adotados

padrões referenciais internacionais ou orientações técnicas produzidas por instituições de pesquisa ou indústrias. Este é um fator que tem dificultado a aplicação desta prática no país, pois a falta de legislação e normatização específica dificulta o trabalho dos profissionais e ainda pode colocar em risco a saúde da população devido a falta de orientação técnica para a implantação dos sistemas de reúso das águas servidas e a respectiva fiscalização de tais sistemas.

3.5.3. Conceito de reúso de água

Embora o conceito de reúso de água seja conhecido há alguns anos, até pouco tempo, a possibilidade de utilizar uma água de qualidade inferior era mal interpretada por muitos profissionais e pela população de forma geral, que não aceitavam esta prática. Só recentemente é que a filosofia do reúso de água conquistou adeptos e começa a se consolidar no Brasil.

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

Considerando um dos mais importantes trabalhos referentes a abordagem do reúso de água para os riscos à saúde, que desde os últimos 40 anos foi referenciado na definição dos conceitos para a abordagem de reúso, a Organização Mundial de Saúde (OMS) distingue três tipos de reúso (WHO, 1973):

- Reúso indireto, quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente de forma diluída, o que pode ser intencional quando decorrente de descargas planejadas a montante de um rio ou com recargas planejadas em aquíferos subterrâneos;
- Reúso direto, que é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos, obtenção de água potável, etc.; e
- Reúso interno, que é a reutilização de água nas instalações industriais, para economizar água e controlar a poluição.

Segundo CNRH (2005) são adotadas as seguintes definições referentes ao conceito de reúso:

- reúso de água é utilização de água residuária (esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não);
- água de reúso: água residuária, que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas;
- reúso direto de água: uso planejado de água de reúso, conduzida ao local de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos;

O reúso direto é o uso planejado e deliberado de efluentes tratados, que são diretamente encaminhados de seu ponto de descarga até o local do reúso. O reúso direto já vem sendo praticado na irrigação (HAFEEZ *et al.*, 2008), em usos industriais (KANG *et al.*, 2003), recarga de aquíferos (PI & WANG, 2006) e para água potável (PISANI, 2006).

São consideradas cinco modalidades de reúso de água: o reúso para fins urbanos, agrícolas, recreacional, industriais e na aquicultura (EPA, 2004, BRASIL, 2008).

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

3.5.4. Formas de reúso de efluentes

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

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

3.5.4.1. Reúso em Cascata

Para que seja avaliado o potencial de reúso de água em cascata é necessário que se disponha dos dados referentes às características do efluente disponível e dos requisitos de qualidade de água no processo no qual se pretende fazer o reúso (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004). Em uma estimativa inicial, a caracterização completa do efluente seria muito onerosa, de modo que a estratégia a ser utilizada deve considerar, inicialmente, algum parâmetro crítico, como a condutividade elétrica, a concentração de sais dissolvidos, o pH, turbidez ou cor. Assim, para viabilizar o reúso em cascata deve-se realizar uma caracterização individual das diferentes correntes de efluentes, para então avaliar o potencial deste tipo de reúso.

Em algumas situações, a substituição total da água de abastecimento por efluentes tratados pode não ser viável, mas pode-se ter reúso parcial de efluentes ou uma mistura do efluente com água do sistema de abastecimento.

3.5.4.2. Reúso Parcial de Efluentes

O reúso em cascata insere a possibilidade de utilização de apenas uma parte do efluente gerado por alguma atividade produtiva. Pode ser de grande utilidade em processos industriais que decorram com produção de efluente, onde as concentrações dos contaminantes variam em função do tempo.

Em muitos casos, a variação da concentração do contaminante é pequena em função do tempo, como num processo de lavagem no qual a alimentação de água e descarte do efluente é de forma contínua. Geralmente, as indústrias que utilizam a produção em batelada possuem essas características no efluente. A água utilizada na lavagem promove a remoção e transporte de resíduos da produção anterior e, desta forma, ocorre redução nas concentrações de diversos parâmetros em função do tempo de lavagem. Geralmente, a redução num determinado parâmetro é acentuada no início do processo de lavagem até atingir um equilíbrio.

De uma forma geral, o volume de efluente que será utilizado neste caso para reúso pode ser determinado na prática ou por meio de uma modelagem no sistema. Esta deve relacionar os balanços de massa e as vazões do processo.

3.5.4.3. Mistura do Efluente com Água do Sistema de Abastecimento

Em algumas situações, o efluente gerado em um processo pode apresentar características bastante próximas dos requisitos de qualidade da água exigidos para uma determinada aplicação, mas que ainda não são suficientes para possibilitar o reúso, ou então, o volume de efluente não é suficiente para atender à demanda exigida. Para estas condições pode-se promover a mistura do efluente com a água proveniente do sistema de abastecimento, de maneira a adequar as características do efluente aos requisitos do processo (GONÇALVES e HESPANHOL, 2004).

Os principais benefícios e objetivos deste tipo de reúso em cascata de efluente é a possibilidade de redução na captação de água abastecimento e redução no efluente das concentrações de possíveis contaminantes aos processos. Esta técnica também permite a redução no volume de efluente que será produzido em cada processo.

Assim como nas outras técnicas de reúso, o monitoramento de diversos parâmetros importantes aos processos industriais deve ser constantemente realizado para permitir que a água de reúso tenha qualidade constante em função do tempo de operação. Esta qualidade pode estar associada diretamente às variações nos volumes da relação efluente e água de abastecimento, que podem ser alteradas em função do monitoramento.

3.5.4.4. Reúso de Efluentes Tratados

As possibilidades de reutilizar um efluente gerado num processo dentro da própria indústria ou mesmo no próprio processo é uma questão importante na sustentabilidade de uma produção, ainda mais quando o reúso do efluente está associado a nenhum custo com tratamento anterior. Assim, o efluente que pode ser utilizado com suas características físico-químicas, ou seja, sem necessidade de um tratamento adicional, deve ser uma prioridade no setor industrial.

Entretanto, quando não existe a possibilidade de “custo zero” no tratamento devem ser escolhidos os melhores processos para que não sejam inseridos novos contaminantes no efluente ou que o tratamento torne-se oneroso demais.

3.5.4.5. Reúso de efluentes após tratamento adicional

Em algumas situações é necessária apenas a redução de concentração de alguns contaminantes específicos e assim utiliza-se um programa de reúso com sistemas de tratamento complementares em função da eficiência de remoção do contaminante de interesse.

Caso o tratamento utilizado para a eliminação dos contaminantes de interesse possibilite altas remoções, pode-se obter um efluente tratado com características equivalentes à água de entrada no processo industrial. Assim, é possível realizar o reúso de todo o efluente tratado, repondo apenas as perdas ocorridas durante as etapas de tratamento.

3.5.5. O reúso de água no setor industrial

Uma das atividades de grande potencial na reutilização de efluentes de ETE's é o setor industrial, afirma GIORDANI (2002), visto que várias fases dos processos produtivos podem aceitar água de menor qualidade sem comprometer o produto final.

A quantidade e a qualidade de água necessária a realização das diversas atividades consumidoras em uma indústria dependem de seu ramo de atividade e da sua capacidade de produção. O ramo de atividade industrial é que determina as características de qualidade da água a ser empregada (GONÇALVES & HESPANHOL, 2004).

Contudo, numa mesma indústria podem ser usadas águas com diferentes níveis de qualidade, assim como os diferentes volumes necessários para cada uso.

No reúso para fins industriais, HESPANHOL (2003) sugere uma classificação arbitrária, conforme as possibilidades existentes no contexto interno e externo das indústrias:

- Reúso macroexterno: reúso de efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria;
- Reúso macrointerno: uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria.

Dentro da dinâmica de redução na geração de resíduos e captação de água de abastecimento, o manual elaborado por GONÇALVES e HESPANHOL (2004) enfatiza a importância de ser priorizado o reúso em cascata, pois ao mesmo tempo em que o consumo de água é minimizado, o volume de efluente a ser tratado é reduzido.

Independente da estratégia adotada para o reúso é de fundamental importância que esta prática seja devidamente planejada, para obtenção de máximos benefícios e para que seja sustentável ao longo do tempo da unidade industrial.

3.5.6. Reúso industrial em refinarias de petróleo

Segundo a ANP (2011), a composição da água residual nas refinarias de petróleo é muito variável, dependente do tipo e da quantidade de óleos processados e possuem alguns contaminantes específicos. Os contaminantes orgânicos, que podem ser responsáveis por uma alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), Óleos e Graxas (O&G), sulfatos, sólidos em suspensão (SS), compostos fenólicos, metais pesados e substâncias oxidáveis são encontrados nesses efluentes.

As refinarias geram um volume de efluentes líquidos proporcional a quantidade de óleo refinado e os efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias e lançados nos sistemas de esgoto ou em corpos receptores, desde que atendam a legislação ambiental (MARIANO, 2001). Entretanto, há estudos para o reaproveitamento destes efluentes tratados em etapas do processo onde a qualidade de água é compatível àquela obtida no tratamento do efluente. Para tanto, é necessário identificar as possibilidades de reúso nas etapas do refino de petróleo, caracterizar os efluentes gerados e estabelecer os critérios de qualidade necessários para reduzir o desperdício e minimizar o consumo de água (OENNING & PAWLOWSKY, 2007).

Diversas iniciativas para a gestão de efluentes líquidos têm sido promovidas dentro da Petrobras ao longo dos anos e muitas dessas ações fazem parte do programa “Petrobras Ambiental” que visa contribuir para o crescimento sustentável e, há ações em diversas refinarias que utilizam projetos pilotos para o reúso. Dentre as prioridades para o reúso encontra-se a necessidade de reaproveitamento de efluente tratado para uso em torres de resfriamento ou caldeiras, pois o consumo de água nessas etapas, em geral, é alto. Entretanto, pode-se observar ações para outros fins, como construção civil, irrigação de áreas verdes, e lavagens de pisos.

3.5.7. Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras

Dentre as várias etapas do processo produtivo com possibilidade de reúso de efluentes de ETE's, os sistemas de resfriamento se constituem uma opção de grande potencial, pois, independente do produto a ser manufaturado, a qualidade da água requerida para o resfriamento é a mesma (GIORDANI, 2002). Os sistemas de resfriamento, em média, consomem mais de 60% de água de uma indústria. Em refinarias de petróleo, o consumo de água em reposição de caldeiras e torre de resfriamento juntas corresponde a 60%, percentual maior que o consumo de água de processo de refino, que é de 28%, água potável que é de 5% e outros usos que representa em torno de 7% (MONTEIRO *et al.*, 2004).

As águas de reposição devem possuir qualidade compatível com os limites usualmente adotados e fixados por instituições, como a ASME (*American Society of Mechanical Engineers*). A ASME recomenda alguns padrões para água de alimentação de caldeiras industriais, de acordo com as pressões de trabalho. Tratamentos químicos podem ser necessários para a reutilização de águas em caldeiras com o objetivo de impedir a formação de incrustações e minimizar os processos corrosivos.

A Tabela III.16 apresenta alguns valores de concentrações limites para água de alimentação de torres de resfriamento e alguns tipos de caldeiras de baixa, média e alta pressão.

Tabela III. 16: Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007)

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

A não conformidade da água de reposição pode causar problemas no processo, e deve-se ter cuidado com a qualidade da água em operações de reúso, a exemplo, nas torres de resfriamento industrial, onde se registra a ocorrência de vários problemas de corrosão dos equipamentos quando se utiliza a água de pós-tratamento. Dentre esses problemas os quatro mais frequentes citados por DANTAS *apud* GIORDANI (2002) são:

- **Incrustações:** são depósitos salinos decorrentes da precipitação de sais quando sua concentração ultrapassa o limite da solubilidade. O cálcio em forma de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, ou fosfato de cálcio é o principal agente causador. As incrustações reduzem a eficiência das trocas de calor porque funcionam como um isolante térmico;
- **Corrosão metálica:** ocorre em materiais metálicos em contato com a água constituída de impurezas como sais ou gases dissolvidos, sólidos em suspensão ou material biológico. Quanto maior é a condutividade elétrica da água, maior será a velocidade de corrosão. Seu tratamento básico consiste na aplicação de inibidores de corrosão, dispersantes e biocidas;
- **Crescimento biológico:** o ambiente úmido e morno, aliado aos nutrientes orgânicos presentes nos efluentes tratados, principalmente o nitrogênio e fósforo, favorecem o crescimento de micro-organismos como algas, fungos e bactérias, que se instalam na superfície diminuindo ou bloqueando o fluxo da água. Utilizam-se substâncias químicas tóxicas (biocidas e biostáticos) para se evitar ou controlar o crescimento biológico desses micro-organismos;
- **Formação de *fouling*:** é caracterizado pelo acúmulo de material orgânico ou inorgânico (oriundo ou não de crescimento biológico). Controla-se o problema com a adição de dispersantes químicos para evitar a aglomeração das partículas ou através da remoção do material por processos de filtração.

3.5.9. Viabilidade Econômica do Reúso

O estudo de viabilidade técnica e econômica deverá fornecer os subsídios necessários para a consolidação de um Programa de Conservação e Reúso de Água e o planejamento das ações para sua implantação, bem como para a imediata geração de economia, com baixos investimentos e períodos atrativos de retorno do investimento. Diversas possibilidades para suprir a necessidade e reduzir o consumo de água num processo industrial podem ser desenvolvidas, entretanto a escolha da melhor forma muitas vezes pode ser realizada por uma análise crítica na viabilidade técnica e econômica, das quais serão geradas diretrizes, especificações, metodologias a serem respeitadas pelos diversos projetos. Independente da estratégia adotada na

implantação de práticas de conservação, devem ser considerada as adaptações e alterações que irão decorrer em função desta prática ressaltando que a limitação para a aplicação do reúso está diretamente relacionada com os custos envolvidos.

Uma confusão que geralmente se faz quando da avaliação econômica para a implantação da prática de reúso é considerar os custos associados ao sistema de tratamento de efluentes nesta avaliação, quando, na verdade, estes custos devem ser assumidos pela empresa independente da adoção ou não da prática de reúso. O que pode ocorrer é um investimento adicional para a implantação de sistemas avançados de tratamento de efluentes, em função da qualidade da água requerida para determinadas atividades.

Geralmente, a avaliação econômica do reúso é realizada em função do montante de recursos investidos e a futura economia. A decisão depende de uma análise comparativa entre custos e benefícios diretamente relacionados à implantação da atividade ou projeto. Contudo, o reúso de um efluente industrial envolve benefícios ambientais imensuráveis financeiramente, logo esta avaliação de custos e benefícios adquire outra dimensão difícil de ser contabilizada.

Com a crescente disseminação de conceitos sobre a prevenção da poluição, a gestão ambiental e a eco-eficiência, foram desenvolvidas novas ferramentas que visam incorporar os custos e benefícios menos prontamente quantificáveis a avaliação econômica tradicional.

Hernández *et al.* (2006) estudaram a viabilidade de projetos de reúso através de uma abordagem econômica com a realização de cálculos específicos que analisam os aspectos internos como custo e benefícios e os aspectos externos em termos monetários, biofísico e social na definição da viabilidade de um projeto de reúso. Segundo esses autores, diversas análises são realizadas para avaliar a viabilidade de reúso, entretanto são focadas apenas nas boas relações custo-benefício e somente são levados em consideração os custos internos (investimento, operação e manutenção) e omitindo os benefícios e custos externos.

3.5.10. Estudos e Aplicações

Há diferentes estudos e aplicações que avaliaram o reúso de água e efluentes, conforme apresentados na Tabela III. 17.

Tabela III. 17: Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo de reúso.

Referência	Abordagem	Observações/resultados
VERLICCHI <i>et al.</i> (2012)	Avaliaram o reúso de efluente tratado proveniente de uma ETAR de um parque industrial para irrigação de espaços verdes e para uso recreativo. Utilizaram uma planta piloto de tratamento e avaliaram a viabilidade levando em conta os custos (inicial e durante), os benefícios (social e econômico), as exigências técnicas (atualização da ETAR), os requisitos legais (descarga padrões para reutilização) e locais restrições ambientais.	O projeto de reúso de efluente tratado foi satisfeito tecnicamente e economicamente por uma combinação dos tratamentos convencionais (filtração rápida) e natural, cujos elevados custos de construção foram compensados por benefícios agrícolas, ambientais, financeiros e de lazer. No total, a análise do custo-benefício provou ser uma ferramenta útil para avaliar a adequação de uma proposta.
KAJENTHIRA <i>et al.</i> , (2012)	Este estudo foi realizado na Arábia Saudita que é o terceiro maior usuário de água per capita em todo o mundo que possui água própria para uso a partir da dessalinização e captação subterrânea. Os autores avaliaram os custos potenciais desta abordagem nos setores industriais e municipais, explorando econômica, energética, e os custos ambientais (incluindo as emissões de CO ₂ e os possíveis impactos costeiros).	O estudo apresenta que a implementação da conservação da água e reutilização poderia economizar até 29% do total de água industrial a custos recuperados em no intervalo de 0-30 anos, dependendo da melhoria específica. Este trabalho também indicou que o aumento do tratamento de águas residuais e reutilização em seis cidades poderiam economizar mais US\$ 225 milhões e conservar a 2% do consumo da Arábia Saudita anual de eletricidade usada na dessalinização.
BLANCO <i>et al.</i> , (2012)	Os autores avaliaram POA de Fenton e tratamento biológico + Fenton para degradar e reutilizar um efluente têxtil real com um COD de = 465 mg/L, DQO de 2100 mg/L. As variáveis independentes que foram consideradas para a otimização do processo oxidativo foram temperatura, H ₂ O ₂ e Fe (II) as concentrações. Sob as melhores condições de funcionamento do Fenton: T = 25 ° C, pH = 3; [H ₂ O ₂] = 1650 mg L ⁻¹ e [Fe(II)] = 216 mg L ⁻¹ .	Obtiveram 64% de redução de TOC para remoção com Fenton e a combinação de processos foi obtido 92% de remoção de COD. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de ambos os processos para alcançar qualidades de água adequadas para a Reutilização interna, de acordo com as resoluções normativas a união européia.
SOUZA (2011)	Investigou o tratamento terciário de efluente industrial de refinaria utilizando POA acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB) para fins de reúso.	Baixos valores de COT foram alcançados com o tratamento combinado, chegando a [COT] de 5 mg/L, permitindo o reúso de água.
DIAS (2011)	Avaliou o tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo no MBBR seguido de filtro lento de areia (FLA) e osmose inversa, visando o reúso de efluente.	Obteve remoção de DQO de 98%, amônia de 75% e 95% para fenóis totais no MBBR. Avaliou também a utilização de FLA após o MBBR e o efluente após o processo se tornou apto para reúso em torres de

		resfriamento, porém para caldeira foi necessário o uso da OI para redução da condutividade e DQO.
FERSI e DHAHBI (2008)	Realizaram o tratamento de águas residuais têxtil por PSM, utilizando a configuração NF e UF/NF para tratamento do efluente e reúso.	Os resultados experimentais mostraram que a configuração UF/NF apresentou uma melhor qualidade do permeado para o reúso do efluente.
ALMADA (2008)	Avaliou a eficiência de processos físico-químicos, como coagulação, floculação, filtração e adsorção em carvão ativado para tratamento de efluente industrial de uma indústria química (especificamente de uma unidade produtora de CO) para fins de reúso.	Os resultados mostraram a viabilidade do reúso do efluente tratado para fins industriais na mesma unidade utilizando apenas processos físico-químicos acoplados.
ALMEIDA (2007)	Investigou a viabilidade técnica para o tratamento de um efluente proveniente da indústria de borracha sintética SBR (<i>Styrene Butadiene Rubber</i>), visando o reúso. O efluente estudado apresentava traços de estireno, sólidos suspensos (látex) e solúveis. Avaliou a aplicação de PSM, como PV, a MF, a NF e a OI para a remoção de outros contaminantes da água, possibilitando seu reúso.	Os resultados obtidos para cada processo foram satisfatórios quando empregado a combinação PV para remoção dos compostos orgânicos voláteis seguida de uma etapa de oxidação empregando os reagentes de Fenton para a redução da DQO e de COD possibilitando um efluente de reúso.
JUANG <i>et al.</i> (2007)	Avaliaram a utilização de PSM de UF e OI para tratamento de um efluente proveniente de uma estação de tratamento de um parque industrial, onde o efluente era tratado por um processo biológico aeróbio seguido de uma coagulação. Foi avaliada a aplicação do PSM e o reúso deste efluente.	Verificaram que os principais mecanismos de bloqueio do PSM de UF foram entupimento e bloqueio de poros e incrustações. Concluíram que o sistema removeu substâncias orgânicas e material coloidal e que este efluente permeado foi adequado para a reutilização como água de refrigeração e de caldeira de baixa pressão.
HESPANHOL, <i>et al.</i> (2007)	Os autores mostram aspectos legais e institucionais, além de apresentarem planos de conservação e reúso da água.	Fizeram levantamento e compilação de dados, identificação de opções para gestão da demanda e otimização do uso da água, determinaram o potencial de reúso de água e aproveitamento de águas pluviais para uma indústria.
BARBOSA, <i>et al.</i> (2005)	Analysaram a experiência americana no reúso da água em refinarias e apontaram perspectivas para a regulamentação do reúso da água no Brasil, utilizando os atuais instrumentos de gestão de recursos hídricos.	Apresentam a demanda total de água e efluentes líquidos gerados em uma refinaria, cerca de 250 a 350 litros por barril processado, e 0,4 a 1,6 m ³ de efluente/ m ³ de óleo refinado na planta, segundo o autor.
MONTEIRO, <i>et al.</i> (2004)	Analysaram os principais processos produtivos para identificar a demanda de água e avaliar aqueles de maior potencial para uso racional e para reúso. Discutem restrições de ordem legal para gerenciar a água.	Os autores apresentam o uso racional e o reúso da água como ferramentas para o gerenciamento das águas e efluentes da refinaria. Apresentam os principais consumos de água de refinaria e a qualidade dos efluentes.
MANCUSO e SANTOS (2003)	Livro sobre conceitos, potenciais, legislações, tecnologias e custos do reúso de água.	Apresentam os parâmetros importantes para o reúso de efluentes industriais, limites da legislação e informações sobre custos dos processos.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as metodologias e as características dos diferentes efluentes alimentados aos bioreatores e o modo de operação dos reatores biológicos utilizados no estudo. São apresentados os procedimentos utilizados para a realização dos ensaios de biodegradabilidade e biodegradação, aclimação de bioreatores, as metodologias empregadas para caracterização dos efluentes, planejamento dos experimentos do processo oxidativo avançado, determinação de parâmetros operacionais e de qualidade juntamente com sua frequência analítica. Ao final de cada item da metodologia é apresentada a respectiva referência bibliográfica e as especificações dos equipamentos e reagentes utilizados. A maioria das análises foram realizada no Laboratório de Controle de Poluição das Águas do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ, exceto quando especificado.

4.1. Efluentes estudados

4.1.1. Efluentes industriais

Os efluentes estudados foram provenientes da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), mais especificamente de uma unidade do sistema de geração de águas ácidas, localizada no Complexo Petroquímico de Duque de Caxias, município do Estado do Rio de Janeiro. O primeiro efluente estudado neste trabalho este efluente foi denominado Efluente A, seguido do segundo efluente denominado de Efluente B e o terceiro efluente foi denominado Efluente C. As informações referentes às características de cada um dos efluentes podem ser observadas na Tabela IV. 1.

Tabela IV. 1: Informações gerais referentes a caracterização dos diferentes efluentes estudados.

Efluente	Produção/Fonte	Caracterização
A	Segregado da U-1910	alta concentração de matéria orgânica, fenol e nitrogênio amoniacal
B	Água oleosa	Baixa concentração de matéria orgânica, fenol e nitrogênio amoniacal
C	Água ácida e oleosa (efluente B)	intermediária concentração de matéria orgânica, fenol e nitrogênio amoniacal

4.1.2. Efluente doméstico (esgoto)

O efluente doméstico utilizado para inocular os bioreatores foi o efluente de alimentação do reator de lodo ativado da Unidade de Tratamento de Esgotos - UTE localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental – CESA, da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. O CESA/UFRJ recebe 10 L/s de esgoto doméstico resultado da mistura de todas as correntes de esgoto sanitário da Cidade Universitária da UFRJ que convergem para a Estação Elevatória do Fundão, operada pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE, e o restante do esgoto são recalcados para a ETE Penha. A unidade do CESA/UFRJ contempla diferentes tipos de operações e processos de tecnologia de tratamento de esgotos e está dimensionada para o tratamento equivalente a 500 habitantes.

4.2. Amostragem

4.2.1. Efluente doméstico (esgoto)

A amostragem foi realizada através da coleta de amostras individuais ou discretas em bombonas de polipropileno de 25L, devidamente preservadas pelo armazenamento em temperatura de 4° C no Laboratório de Controle e Poluição das Águas na COPPE-UFRJ.

4.2.2. Lodo aeróbio para inoculação nos bioensaios

O lodo utilizado para inocular os bioreatores MBBR e para os ensaios de biodegradabilidade foi proveniente de um reator biológico de lodo ativado localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental – CESA, da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

O processo de Lodos Ativados do CESA Poli/UFRJ é dotado de um tanque de aeração de seção retangular, em concreto armado, com extensão de 4,5 m, largura de 1,5 m e profundidade de 3,0 m. O sistema de aeração é dotado de um compressor de ar (potência de 1,0 cv) e uma malha difusora de bolhas finas (20 difusores) instalada no fundo do tanque. A decantação secundária ocorre em um módulo de características idênticas aos decantadores primários.

4.2.3. Efluentes industriais

A amostragem foi realizada através da coleta de amostras individuais ou discretas (“grab samples”) em bombonas de polipropileno de 25L ou em containers de 1000 L, dependendo da necessidade de volume do efluente. No caso dos efluentes A, B e C, estes eram coletados em containers de 1000 L na refinaria e rearmazenados em bombonas de 25L no Laboratório de Controle e Poluição das Águas na COPPE-UFRJ, facilitando a preservação e alimentação do reator. Os recipientes utilizados na amostragem dos efluentes são apresentados na Figura IV.1.



Figura IV. 1: Containers e bombonas utilizadas na amostragem dos efluentes industriais A, B e C da REDUC.

O volume de amostra e a frequência da amostragem foram variáveis, em decorrência das necessidades dos efluentes domésticos e industriais e do lodo biológico conforme o cronograma de estudo.

Os parâmetros de qualidade utilizados para caracterização dos efluentes industriais foram: turbidez, pH, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal, fenol, carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais, voláteis totais e em suspensão fixos, condutividade e demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅).

4.3. O processo oxidativo avançado

O POA avaliado foi o processo Fenton com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade dos efluentes. Inicialmente, foi realizado o POA com o efluente A. Os demais efluentes, B e C, em função dos resultados obtidos para o efluente A não demandaram a necessidade de realização destes experimentos para aumentar a biodegradabilidade.

4.3.1. Fenton

Nos ensaios de Fenton foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) fornecido pela Merck com concentração de 30% v/v e o sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) foi fornecido pela VETEC QUÍMICA FINA LTDA com pureza de 99%.

A padronização da solução de peróxido de hidrogênio foi realizada em meio ácido com solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$) previamente padronizada com solução padrão de oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$), conforme MORITA (1993).

O valor do pH do meio reacional foi mantido em torno de 3,0 após ajuste com adição de solução de ácido sulfúrico 1 mol/L.

As reações foram realizadas à temperatura de 25°C, valores de pH corrigido para 3,0 em um becher de 1000 mL contendo 500,0 mL do efluente A e diferentes quantidade dos reagentes (H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Para facilitar a homogeneização e realização dos experimentos simultaneamente nos reatores foi utilizado o equipamento de teste de jarro. Durante os ensaios foi promovida a homogeneização dos reatores através da agitação mecânica, com uso de pás de inox mantidas numa rotação em torno de 60 rpm. Como há influência da luminosidade ao processo, os ensaios foram realizados em ausência de luz favorecida por um ambiente com baixa luminosidade e pela utilização de papel alumínio cobrindo os becheres onde foram desenvolvidas as reações, ilustrado na fotografia na Figura IV. 22.



Figura IV. 2: Fotografia do equipamento de teste de jarro utilizado para os ensaios de Fenton.

Foi utilizado um planejamento experimental fatorial simplificado, com os extremos dos níveis, com variações dos parâmetros de concentração de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, conforme representado na Tabela IV. 2.

Tabela IV. 2: Planejamento experimental fatorial simplificado com variações dos parâmetros de concentração de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Experimentos	Valores extremos dos níveis			
	C	H_2O_2	Fe	pH
1	0	-1	1	0
2	0	-1	0	0
3	0	-1	-1	0
4	0	0	1	0
5	0	1	1	0
6	0	0	-1	0
7	0	1	-1	0
8	0	1	0	0
9	0	0	0	0

Com base nos resultados do planejamento experimental foram realizados 5 experimentos variando as concentrações de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e fixando as concentrações iniciais de carbono e o valor do pH, conforme descrito na Tabela IV. 3.

Tabela IV. 3: Proporção molar inicial para os reagentes e tempo reacional para o processo Fenton

Experimentos	Proporção estequiométrica molar			Tempo reacional (min)
	C (mol)	H_2O_2 (mol)	Fe (mol)	
1	1	0,10	0,10	30
2	1	0,10	0,01	30
3	1	1,00	0,10	30
4	1	1,00	0,01	30
5	1	0,50	0,05	30

As determinações das concentrações finais de matéria orgânica no efluente tratado pelo reagente de fenton foram realizadas pela determinação da concentração de COD e DQO na amostra tratada submetida ao ensaio de fenton. Os ensaios foram realizados em triplicata e as condições experimentais foram baseadas em CASTRO, (2004) e COELHO (2004). O efluente tratado por Fenton foi utilizado para alimentar um reator de lodo ativado para estudo sobre a influência do POA na biodegradabilidade do Efluente A.

4.4. Reatores biológicos

4.4.1. Ensaio de biodegradabilidade/biodegradação

Os ensaios foram realizados para os efluentes A, B e C, com o intuito de avaliar a biodegradabilidade. Para o efluente A foi avaliado a possibilidade de aumento da biodegradabilidade utilizando o reagente de Fenton. Para o efluente B e C somente foi avaliado a biodegradabilidade sem prévio tratamento com POA.

O experimento inicial de biodegradabilidade durou 3 dias, sendo no primeiro dia adicionado 200,0 mL de lodo aeróbio proveniente do reator de lodo ativado do CESA Poli/UFRJ, 300,0 mL de efluente industrial (A, B ou C) e 500 mL de esgoto doméstico. Deixou-se aerando por um período de 24 horas. No segundo dia, interrompeu-se a aeração e o lodo foi sedimentado durante um período de 30 minutos e anotou-se o volume final de lodo. Drenou-se o sobrenadante e adicionou-se 600 mL de efluente industrial (A, B ou C) e 200 mL de esgoto doméstico. Deixou-se aerando por um período de 24 horas. Já no terceiro dia, foi seguido o mesmo procedimento do anterior de medida do volume do lodo e drenagem do sobrenadante e adicionou-se 800 mL de efluente industrial (A, B ou C). Deixou-se novamente aerando por um período de 24 horas. Para fins de ensaio controle foi realizado um ensaio seguindo o mesmo procedimento experimental substituindo o volume de efluente industrial por esgoto doméstico.

O experimento de biodegradação foi realizado a partir do quarto dia, no qual foi interrompido a aeração e sedimentou-se o lodo durante um período de 30 minutos e anotou-se o volume final de lodo. Drenou-se o sobrenadante e adicionou-se 800 mL de efluente A, B ou C, de acordo com o efluente que estava sendo avaliado. Deixou-se aerando durante um período de 20 minutos e, em seguida, retirou-se uma alíquota do sobrenadante, filtrou-se em membrana de 0,45 μm e determinou-se a demanda

química de oxigênio (DQO) da mistura. Considerou-se esta determinação no tempo zero (t_0). Após um período de três horas, retirou-se uma alíquota do meio, filtrou-se em membrana de 0,45 μm e determinou-se a DQO da mistura. Considerou-se esta determinação no tempo (t_3). Repetiu-se este procedimento no período de 6, 9 e 24 horas, realizando a determinação da DQO e considerando, respectivamente, os valores ao tempo t_6 , t_9 , t_{24} .

4.4.2. Reator de lodo ativado operado em batelada - LA_{bat}

Para fins de avaliação da influência do processo Fenton na biodegradabilidade do efluente A foi realizado um ensaio utilizando-se uma proveta de 2000 mL, onde foi adicionado um volume de 200 mL de lodo aeróbio proveniente do lodo ativado do CESA/UFRJ e um volume de efluente A e outro volume de esgoto doméstico afluente ao reator de lodo ativado do CESA/UFRJ, conforme estabelecido na proporção de adição de efluente descrito na Figura IV. 3.

Figura IV. 3: Volume de efluente em função da adição percentual no reator biológico de lodo ativado (LA_{bat}).

Tempo (dias)	Efluente Industrial		Efluente Doméstico	
	Percentual (%)	Volume (mL)	Percentual (%)	Volume (mL)
1	0	0	100	800
2	10	80	90	710
3	20	160	80	720
4	30	240	70	730
5	40	320	60	740
6	50	400	50	750
7	60	480	40	760
8	70	560	30	770
9	80	640	20	780
10	90	720	10	790
11	100	800	0	800
12	100	800	0	800
13	100	800	0	800
14	100	800	0	800
15	100	800	0	800
16	100	800	0	800
17	100	800	0	800
18	100	800	0	800
19	100	800	0	800
20	100	800	0	800

Para fins de comparação foram acompanhados dois reatores com o efluente industrial sendo um alimentado com Efluente A bruto, denominado LA_{bat} e outro com o efluente A após Fenton, denominado $LA_{bat \text{ pós Fenton}}$. Os reatores operaram de forma descontínuas (batelada) e a aeração do sistema foi realizada por difusores de ar acoplados em bombas de compressão de ar, utilizadas em aquários. Na Figura IV. 4 é apresentado uma fotografia e um esquema do reator utilizado.

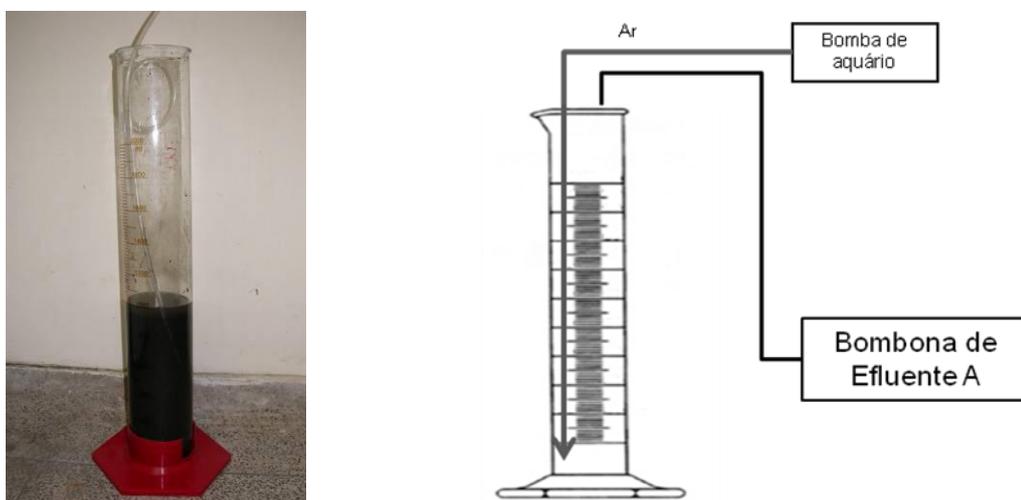


Figura IV. 4: Fotografia do sistema (a) e esquema operacional (b) do reator de lodo ativado operado em batelada utilizado no ensaio de biodegradabilidade/biodegradação alimentado com o efluente A.

4.4.4. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua (batelada) - $MBBR_{bat}$

O reator $MBBR_{bat}$ utilizado foi confeccionado em acrílico com dimensões externas de 42,0 x 24,0 x 12,0 cm (altura, largura e profundidade) e com volume útil de 7L. A fração de enchimento do suporte K1 da Kaldnes® foi mantida fixa ao longo do estudo em 60% do volume total de líquido totalizando 4,2 L de *biomedias*.

O efluente foi mantido sob refrigeração à 4°C até alimentação no reator. O reator foi operado em batelada. A aeração do sistema foi realizada por borbulhamento de ar comprimido via um difusor poroso tubular com dimensões de 2,5 x 8,5 cm (diâmetro e comprimento), sendo a vazão de ar ajustada em função da medida por um rotâmetro. O difusor foi instalado no centro da base do reator para conferir uma boa distribuição das bolhas, assegurando a adequada transferência de oxigênio, bem como a movimentação dos suportes por todo o reator.

O esquema operacional e a fotografia do reator de MBBR utilizado nesta etapa do estudo são apresentados na Figura IV. 5.

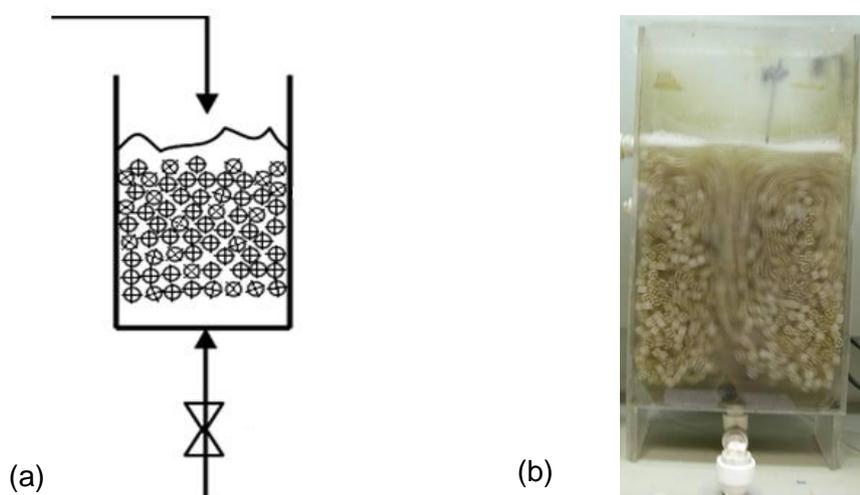


Figura IV. 5: Esquema operacional (a) e fotografia de biomedias em movimento (b) do reator de MBBR_{bat}

O MBBR_{bat} foi utilizado inicialmente para crescimento do biofilme nas *biomedias* utilizando-se esgoto doméstico do CESA/UFRJ e, posteriormente, foi realizada a adição proporcional de esgoto doméstico e efluente industrial. A primeira etapa foi o desenvolvimento do biofilme nas *biomedias* e a segunda etapa, já com a adição de efluente industrial, teve como objetivo a aclimação do biofilme ao efluente industrial.

O MBBR_{bat} operou durante um período de 20 dias, considerando o período total destas duas etapas (com esgoto doméstico e adaptação com efluente industrial), e o tempo de detenção hidráulica no reator foi de 24 horas.



Figura IV. 6: Fotografia do reator operado de forma contínua $MBBR_{cont}$.

4.4.6. Reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua ($MBBR_{serie}$)

O sistema de MBBR em série, denominado $MBBR_{serie}$, foi realizado pelo acoplamento de dois reatores denominados, respectivamente, $MBBR_{serie1}$ e $MBBR_{serie2}$.

O $MBBR_{serie1}$ utilizado foi feito em acrílico com dimensões externas de 50,0 x 24,0 x 12 cm (altura, largura e profundidade), com volume útil de 5L. A fração de enchimento do suporte K1 da Kaldnes® foi mantida fixa ao longo do estudo em 60% do volume total de líquido. Na tubulação de saída do MBBR foi fixada uma tela de metal para impedir a saída dos suportes do reator.

O efluente foi mantido sob refrigeração à 4° C até pouco antes da sua utilização, quando então era armazenado à temperatura ambiente num tanque com agitação, para evitar que os sólidos presentes no efluente decantassem. O reator foi operado como um sistema de fluxo contínuo utilizando uma bomba de diafragma da Dosivac, modelo Milênio 130.

O $MBBR_{serie2}$ utilizado foi confeccionado em acrílico com dimensões externas de 50,0 x 24,0 x 10,3 cm (altura, largura e profundidade), com volume útil de 7L. A fração de enchimento do suporte K1 da Kaldnes® foi mantida fixa ao longo do estudo em 60% do volume total de líquido. Na tubulação de saída do MBBR foi fixada uma tela de metal para impedir a saída dos suportes do reator. Este reator era alimentado com o efluente de saída do $MBBR_{serie1}$ após uma etapa de decantação. O reator foi

operado como um sistema de fluxo contínuo utilizando uma bomba peristáltica da *Cole Parmer Instrument Company* modelo 7553-75 e com um medidor de vazão da Master flex.

A aeração do sistema foi realizada por borbulhamento de ar comprimido via um difusor poroso tubular com dimensões de 2,5 x 8,5 cm (diâmetro e comprimento), sendo a vazão ajustada por um rotâmetro. O difusor foi instalado no centro da base do reator para conferir uma boa distribuição das bolhas, assegurando a adequada transferência de oxigênio, bem como a movimentação dos suportes por todo o reator.

A jusante do MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}, foi instalado um decantador retangular de acrílico com dimensões de 17 x 22 x 5 cm (altura, largura e profundidade) e com um dreno na parte inferior para descarte do excesso de lodo retido, o qual não era recirculado. O decantador foi utilizado para coleta do efluente de saída e avaliação da quantidade de sólidos proveniente do efluente tratado pelo MBBR_{serie}. Após a passagem pelo decantador, o efluente seguia para o descarte ou era armazenado para posteriores determinações de parâmetros de qualidade.

O MBBR_{serie} foi submetido a 3 (três) diferentes condições operacionais (regimes). No regime 1 o MBBR_{serie} foi alimentado com o *Efluente A*; no Regime 2 com o *Efluente B* e no Regime 3 com o *Efluente C*. As alterações de regimes foram realizadas com alimentação de proporções graduais crescentes de 10 até 100% de volume do efluente correspondente ao próximo regime.

No Regime 1 o MBBR_{serie} ficou em operação durante um período de 141 dias, já no Regime 2 o MBBR_{serie} ficou em operação durante um período de 138 dias e no Regime 3 o MBBR_{serie} ficou em operação durante um período de 260 dias e o tempo de detenção hidráulica do efluente foi de 9 horas no MBBR_{serie1} e de 24 horas no MBBR_{serie2}.

O MBBR_{serie} e demais equipamentos associados ao sistema são apresentados esquematicamente na Figura IV. 7 e por fotografia na Figura IV. 8.

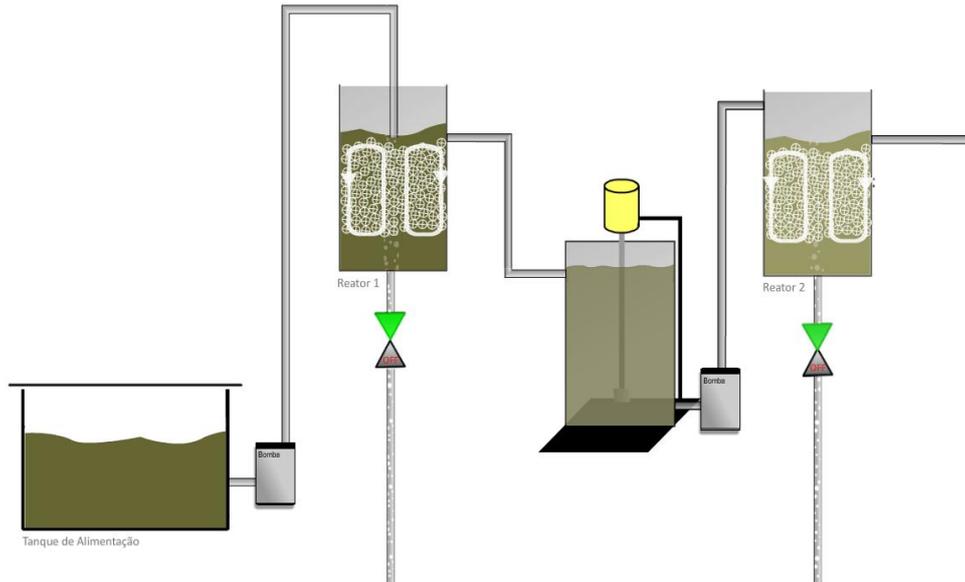


Figura IV. 7: Esquema operacional Reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua (MBBR_{serie}).

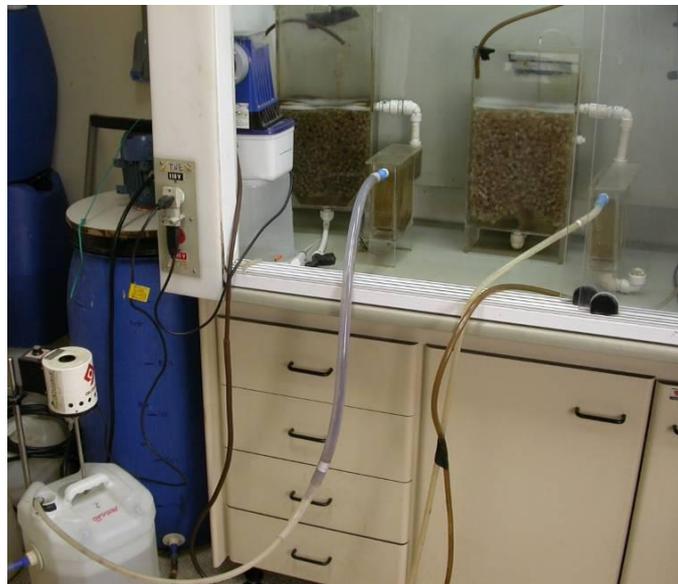


Figura IV. 8: Fotografia dos Reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua (MBBR_{serie}).

A carga orgânica volumétrica aplicada ao MBBR_{serie1} foi determinada pela eficiência de remoção ocorrida na entrada e saída no MBBR_{serie1} para os diferentes regimes. Já no MBBR_{serie2} foi determinada pela eficiência de remoção ocorrida na entrada no MBBR_{serie2} e saída no MBBR_{serie1}.

O tempo de operação e de retenção hidráulica (TRH) relacionados aos regimes de operação nos reatores MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2} estão resumidas na Tabela IV. 4.

Tabela IV. 4: Condições experimentais de operação para o em função do regime operacional dos MBBR em série operado de forma contínua (MBBR_{serie}).

Regimes	Tempo de Op. (dias)	V _S /V _R	MBBR _{serie1}		MBBR _{serie2}	
			Cv (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	TRH (h)	Cv (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	TRH (h)
1	141	0,6	6,76	9	2,54	24
2	138	0,6	1,63	9	0,61	24
3	259	0,6	3,70	9	1,39	24

4.4.7. Parâmetros de controle e monitoramento nos reatores de leito móvel com biofilme em série operado de forma contínua (MBBR_{serie})

Durante o período de operação dos diferentes reatores MBBR (MBBR_{bat}, MBBR_{cont} e MBBR_{serie}) foram realizadas as determinações analíticas de parâmetros de qualidade, conforme descrito na Tabela IV.5 com suas respectivas frequência de análise e local de amostragem.

Tabela IV. 5: Parâmetros de controle e monitoramento da fase líquida e biofilme nos diferentes reatores de MBBR (MBBR_{bat}, MBBR_{cont} e MBBR_{serie}).

Parâmetro de Qualidade	Local de amostragem	Frequência da análise
Cloreto	Entrada e saída	Aleatória
Condutividade	Entrada e saída	3 vezes/semana
COD	Entrada e saída	3 vezes/semana
DQO Bruta	Entrada e saída	3 vezes/semana
DQO filtrada	Entrada e saída	3 vezes/semana
Alcalinidade	Entrada	aleatória
Fenol	Entrada e saída	Aleatória
Massa seca de biomassa	<i>Biomedias</i>	Aleatória
microscopia	<i>Biomedias</i>	Aleatória
Nitrato	Entrada e saída	Aleatória
Nitrito	Entrada e saída	Aleatória
pH	Entrada e saída	3 vezes/semana
Polissacarídeos	<i>Biomedias</i>	1 vez/semana
Proteínas totais	<i>Biomedias</i>	2 vezes/semana
SST	Entrada e saída	3 vezes/semana
SVT	Entrada e saída	3 vezes/semana
Turbidez	Entrada e saída	3 vezes/semana

As amostras coletadas na entrada e saída dos diferentes reatores de MBBR (MBBR_{bat}, MBBR_{cont} e MBBR_{serie}) foram pontuais e analisadas diretamente logo após

a amostragem, garantindo a preservação. Para análise de proteínas, polissacarídeos e COD as amostras eram preservadas por congelamento térmico.

4.5. Processo de Separação com membranas (PSM)

Para polimento do efluente proveniente do sistema biológico e redução na concentração de parâmetros de qualidade do efluente e obtenção de um efluente tratado com característica específicas para viabilizar o reúso, o efluente a jusante ao reator de MBBR_{serie2} foi permeado por membranas poliméricas com porosidade e características diferentes garantindo a utilização do processo de separação por membranas de microfiltração e osmose inversa.

4.5.1. Microfiltração (MF)

Utilizou-se um sistema microfiltração em escala de bancada, conforme Figura IV. 9 e Figura IV. 10, respectivamente, representam o esquema e uma fotografia do sistema utilizado.

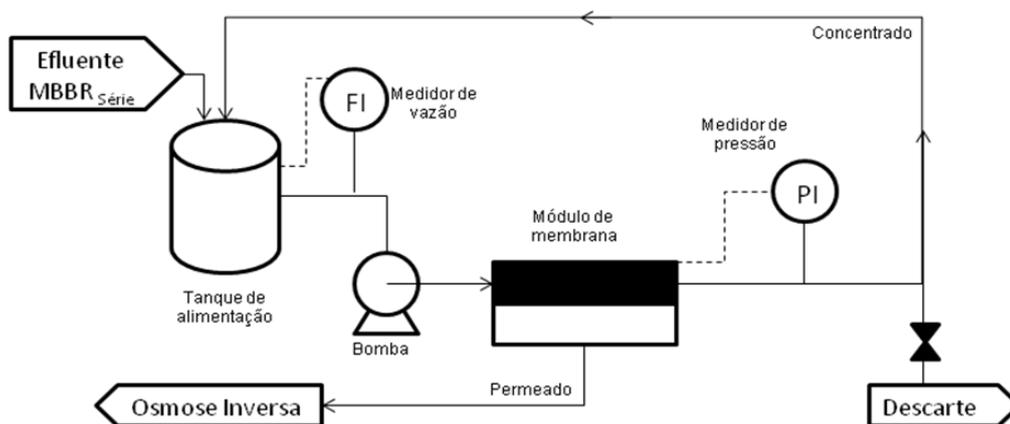


Figura IV. 9: Esquema operacional do sistema de MF em escala de bancada utilizado no tratamento do efluente de saída do MBBR_{serie2}.

Para este ensaio foi utilizado um volume 750,0 mL do efluente C tratado e membrana polimérica de 0,45 μm , na célula de permeação. O sistema utilizado é o mesmo utilizado para a determinação do SDI.



Figura IV. 10: Fotografia do sistema de MF em escala de bancada utilizado no tratamento do efluente de saída do MBRR_{serie2}.

Trabalhou-se com uma pressão no processo de MF em torno de 2 bar. Durante a primeira meia hora, as correntes de concentrado e de permeado retornaram ao tanque de alimentação. No restante do tempo, o concentrado retornou ao tanque de alimentação e o permeado foi removido. Ao final do teste, alíquotas das amostras de permeado e de alimentação foram retiradas para as determinações analíticas do efluente de alimentação, do concentrado produzido e do permeado.

O sistema de MF foi uma alternativa para o tratamento do efluente de saída do MBRR_{serie2} previamente a alimentação do sistema de OI.

Foi realizada amostragem do permeado e o do concentrado da MF e analisado os parâmetros: DQO (total), turbidez, COD, nitrogênio amoniacal e sólidos.

4.5.2. Osmose Inversa (OI)

Utilizou-se um sistema de osmose inversa em escala de bancada. As Figura IV. 11 e Figura IV. 12, respectivamente, representam o esquema e uma fotografia do sistema utilizado.

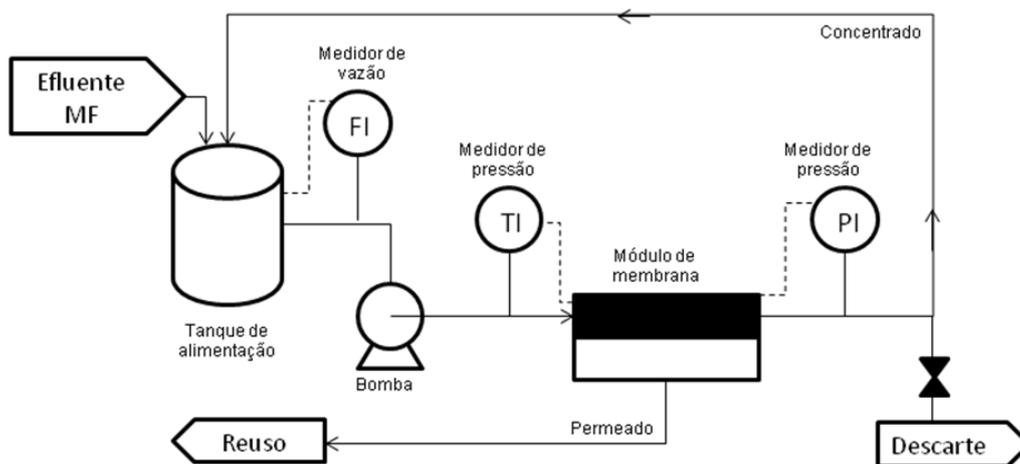


Figura IV. 11: Fluxograma esquemático do sistema de osmose inversa.



Figura IV. 12: Fotografia do Sistema de osmose inversa de escala de bancada

O efluente utilizado foi proveniente do processo de MF previamente armazenado em um tanque de polipropileno de capacidade de 10 litros, que em seguida foi bombeado para o sistema por meio de uma bomba diafragma de alta pressão (limite máximo de 70 bar) da *Hydra-cell*. Utilizou-se um acumulador de pressão após a bomba, do tipo de membrana com bexiga, da ES metal, modelo HY-AV-A1-21N, para evitar oscilações e permitir a manutenção de pressão do fluido estável.

A membrana utilizada no ensaio de osmose inversa foi a FILMTEC BW30-2540, fabricada pela *Dow Chemical Company*. Essas Membranas são de poliamida e apresentam as seguintes condições operacionais de trabalho, apresentadas na Tabela IV. 6, que foram fornecidas pelo próprio fabricante.

Tabela IV. 6: Condições operacionais de trabalho da membrana de osmose inversa

Condições operacionais	
Temperatura máxima de operação (T_{max})	45° C
Pressão máxima de operação (P_{max})	41 bar
pH	2-11
SDI máximo	5
Tolerância ao cloro livre	< 0,1 mg/L
Rejeição salina	99,5%
Pressão de operação (P_{op})	30 psi

4.5.3. Ensaio de longa duração de OI

Utilizou-se o sistema osmose inversa em escala de bancada alimentado com um volume de 5L de efluente de saída do MBRR_{serie2} a uma pressão de 30 psi. O efluente utilizado foi o permeado proveniente do processo de microfiltração descrito anteriormente. A membrana utilizada no ensaio de osmose inversa foi a FILMTEC BW30-2540, fabricada pela *Dow Chemical Company*.

A análise da formação de bioincrustação foi realizada através de microscopia de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura após o período de 150h de utilização do módulo de osmose inversa. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Controle de Poluição das Águas do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ.

4.5.4. Determinação do Grau de recuperação

Assim como os demais ensaios de PSM de OI, utilizou-se o sistema osmose inversa em escala de bancada alimentado com um volume de 3L de efluente C tratado de saída do MBRR_{serie2} permeado pelo sistema de MF a uma pressão de 30 bar.

O volume de efluente tratado (permeado) gerado a partir do grau de recuperação de permeado do processo de OI foi calculado utilizando-se o volume de permeado do processo de MF. A amostragem para as determinações analíticas foi realizada para os graus de recuperação: 5, 10, 15, 20, 25 e 50%, logo após o volume referente ao percentual de recuperação. As amostras foram monitoradas pelos seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, pH, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total (COT) e turbidez.

O Grau de recuperação é definido pela Equação IV.1.

$$GR(\%) = \frac{V_P}{V_A} \times 100 \quad (IV. 1)$$

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

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Controle de Poluição das Águas do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ.

4.5.5. Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

Previamente a operação do sistema de osmose inversa, realizou-se a determinação do índice de densidade de sedimentos (SDI) do efluente a jusante ao Reator MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}.

Conforme já relatado no capítulo de Revisão bibliográfica, o SDI possui o objetivo de avaliar a tendência de bloqueio das membranas durante o processo de osmose inversa.

Para o ensaio para determinação do SDI utilizou-se um sistema de filtração pressurizada, composto por uma bomba, um regulador de vazão, uma válvula para regular a pressão, um manômetro e uma célula de permeação de inox onde foi acoplada uma membrana de 0,45 μm . O mesmo sistema já apresentado na Figura IV.10 e Figura IV.11.

O ensaio de determinação do SDI consiste na medida do tempo necessário para filtrar um volume fixo de efluente por uma célula de permeação com uma

membrana de 0,45 µm por um período de tempo determinado. Depois, mede-se novamente o tempo necessário para filtrar o mesmo volume. A deposição de material em suspensão sobre a membrana está relacionada à razão entre os tempos de filtração e fornece um indicativo sobre a quantidade de sedimentos no efluente que alimentará o sistema de osmose inversa.

O volume de efluente utilizado no ensaio foi em torno de 1L e a pressão de 2,0 bar. Inicialmente é utilizada água ultra pura para limpeza do sistema e após o procedimento de rinsagem, foi inserida uma membrana de 0,47 µm de porosidade na célula de permeação e aumentou-se a pressão na válvula reguladora de pressão até 2,0 bar durante um minuto. Após um minuto com a vazão estabilizada, sem parar o cronômetro, introduziu-se a mangueira em uma proveta para coleta do volume desejado de análise imediatamente.

Após coletado o volume desejado de análise, retirou-se a mangueira do permeado e introduzir novamente no recipiente de descarte até o cronômetro contando registrar o tempo necessário para coleta (SDI 5, SDI 10 ou SDI 15). Transcorrido o tempo, imediatamente introduziu-se em uma proveta e registrou o tempo necessário para coletar o mesmo volume coletado inicialmente. O SDI foi calculado através da equação IV.2.

$$SDI_{15} = \frac{\left[1 - \frac{t_i}{t_f} \right] \times 100}{T} \quad \text{IV. 2}$$

Onde T é o tempo do SDI, T_i é o tempo inicial requerido para coletar 500mL de amostra e t_f o tempo requerido para coletar 500 mL de amostra depois o tempo T.

Esta análise está de acordo com o método D 4180-95 (ASTM, 2002) e foi realizada no Laboratório de Controle de Poluição das Águas do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ.

4.6. Metodologia analítica

4.6.1. Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada no turbidímetro Nefelométrico AP2000 da PoliControl, previamente calibrado conforme padrões de formazina. A turbidez é expressa em UTN (unidade de turbidez nefelométrica). O método é baseado na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão padrão de referência. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior a turbidez da amostra. A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Utilizando soluções padrão de formazina os resultados são expressos em NTU. Esta análise está de acordo com o método 2130 B (APHA, 2005).

4.6.2. pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH-Quimis, previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0. A membrana do eletrodo de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons H⁺; desenvolve-se entre os lados da membrana um potencial proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, que é medido em relação a um potencial de referência (dado por um eletrodo de calomelano saturado).

4.6.3. Demanda Química de oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada através da metodologia que utiliza um oxidante químico (dicromato de potássio) em meio ácido (H₂SO₄) em tubos de vidros. A Demanda Química de Oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente, por dicromato de potássio em solução ácida, os compostos presentes numa amostra. A oxidação é conduzida por duas horas em placas digestoras à temperatura de 150°C. Após esse período e a amostra chegar a temperatura ambiente é feita a leitura colorimétrica da solução.

As amostras coletadas foram previamente filtradas em membranas de éster celulose da Milipore (diâmetro de poro médio de 0,45 µm), para então proceder a determinação da DQO solúvel.

A DQO solúvel foi determinada por refluxo fechado, com base no método colorimétrico (APHA, 2005). Utilizou-se um termodigestor da Policontrol e um

espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2800. A DQO é expressa em mg de O₂/L. A curva de calibração foi feita com soluções de biftalato de potássio. As determinações deste parâmetro sempre foram feitas em triplicata. Esta análise está de acordo com o método 2350 (APHA, 2005).

4.6.4. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O teor de carbono orgânico dissolvido das amostras foi medido no Analisador de COT Shimadzu modelo 5000 A e no modelo TOC-V_{CPN}. O método é baseado na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO₂ formado por um detector de infravermelho. Essa determinação fornece o CT (carbono total). No mesmo equipamento, empregando-se um outro sistema de oxidação, procede-se à oxidação do carbono inorgânico (CI). Por diferença (CT - CI) se obtém o teor de carbono orgânico (COT) da amostra. O COT é expresso, geralmente, em mg de C/L (APHA, 2005). As amostras coletadas foram previamente filtradas em membranas de éster celulose da Milipore (diâmetro de poro médio de 0,45 µm), para então proceder a determinação do COD. Esta análise está de acordo com o método 5310 B (APHA, 2005).

4.6.5. Determinação da alcalinidade

A alcalinidade das amostras de efluentes, oriunda da presença de íons hidróxido, carbonato e bicarbonato, foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se dois indicadores, cujos pontos de viragem são função das diversas formas de alcalinidade. Para quantificação dos íons OH⁻ e CO₃⁻, utilizou-se o indicador fenolftaleína, atuante na faixa de pH compreendida entre 8,3 e 9,8. Para a quantificação dos íons HCO₃⁻, utilizou-se o indicador metilorange, que atua na faixa de pH entre 3,1 e 4,6. Esta análise está de acordo com o método 2320B (APHA, 2005).

4.6.6. Sólidos em Suspensão Totais e Voláteis (SST e SSV)

Filtrou-se a amostra em membrana de borosilicato, por meio de bomba de vácuo, Marca J/B modelo DV-42, deixando-se a membrana com amostra secar dentro de cadinho em estufa *Fabbe-Primar* modelo 219, por um período de 12 horas à temperatura de 105°C. Após este período, pesou-se o cadinho com a membrana em balança analítica Ohaus modelo AS 200 e anotou a massa obtida. Inseriu-se o cadinho com a membrana em mufla marca Pyromatic por um período de 2 horas à temperatura de 550°C. As determinações foram feitas em triplicata. Esta análise está de acordo com o método 2540 D e E (APHA, 2005).

4.6.7. Condutividade

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

4.6.8. Cloreto (Cl^-)

O íon cloreto pode ser determinado em solução neutra ou alcalina pelo método titulométrico conhecido como método de Mohr. A padronização do nitrato de prata (AgNO_3) foi realizada por titulação com solução-padrão de cloreto de sódio, usando solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador, mesmo procedimento seguido para determinação de cloreto nas amostras, onde estas foram tituladas com a solução padronizada de AgNO_3 , na presença de K_2CrO_4 como indicador. Esta análise está de acordo com o método 4500- Cl^- B (APHA, 2005).

4.6.9. Sulfato (SO_4^{2-})

A determinação de sulfato foi realizada pelo método turbidimétrico que consiste na precipitação de íons sulfato como cristais de sulfato de bário (BaSO_4) em ácido acético com cloreto de bário (BaCl_2). A luz absorvida pela suspensão de sulfato de bário foi medida em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2000 e a concentração de sulfato determinada por correspondência com uma curva padrão previamente realizada com solução padrão. Esta análise está de acordo com o método 4500- SO_4^{2-} E (APHA, 2005).

4.6.10. Fenol

A determinação de fenol foi realizada por colorimetria através do método que emprega a 4-amino-antipirina. Utilizou-se para leitura da absorvância um

espectrofotômetro HACH, modelo DR/2800. A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções padrão de fenol. O princípio do método baseia-se na reação do grupamento hidroxila ligado a um anel aromático com a 4-amino-antipirina em presença de ferricianeto de potássio, seguida de leitura da absorvância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 500 nm. Esta análise está de acordo com o método 5530 D (APHA, 2005).

4.6.11. Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO)

A DBO foi realizada através do método de refluxo fechado com determinação da concentração de oxigênio dissolvido pelo método de winkler. A DBO é uma determinação indireta da matéria orgânica pela quantificação de oxigênio necessário para estabilizar a matéria orgânica presente na amostra, através de micro-organismos, após 5 dias de incubação a 20° C. Essa análise está de acordo com o método 5210 D (APHA, 2005) e foi realizada no Laboratório de Engenharia Sanitária do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente (DESMA) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro- UERJ.

4.6.12. Oxigênio dissolvido (OD)

A determinação da concentração de oxigênio dissolvido foi realizada pelo método de winkler modificado pela adição de iodeto alcalino de azida. Essa análise está de acordo com o método 4500-O C (APHA, 2005) e foi realizada no Laboratório de engenharia sanitária do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente (DESMA) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro- UERJ.

4.6.13. Polissacarídeos

A dosagem de polissacarídeos foi realizada segundo o método colorimétrico de DUBOIS (1956), que envolve o aquecimento da amostra com ácido sulfúrico em adição de fenol 5% para o desenvolvimento da cor. O princípio deste método é que os polissacarídeos são hidrolisados a monossacarídeos pela base e, estes em contato com os reagentes geram coloração possível de leitura em espectrofotômetro na região do visível.

Os polissacarídeos presentes na biomassa aderida ao suporte foram determinados após a lise completa das células aderidas na *biomedia* do reator. Para cada determinação foram retiradas duas *biomedias* com biofilme e estas foram lavadas com 5 mL de NaOH 1 eq-g/L em um tubo de centrífuga de plástico,

adicionadas em um banho-maria a 100°C, por 5 minutos. As amostras foram centrifugadas e posteriormente filtradas com uma membrana de éster celulose (diâmetro médio de poro de 0,22 µm) antes da geração de cor.

A leitura da absorbância foi em comprimento de onda de 500 nm no espectrofotômetro visível HACH, modelo DR/2800. As análises foram realizadas em triplicata e utilizou-se uma curva de calibração com padrões de glicose.

Para avaliar o teor de polissacarídeos solúveis na fase aquosa na entrada e na saída dos reatores, as amostras foram previamente filtradas com membranas Millipore, com diâmetro de poro de 0,45 µm.

Para a determinação dos polissacarídeos totais (solúveis + particulado) na fase aquosa, as amostras da entrada e saída dos reatores não foram filtradas. Para determinar o teor de polissacarídeos referente à biomassa em suspensão (particulado), a amostra foi tratada com NaOH (1 M), na proporção de 50%, por 10 minutos a 90 °C.

4.6.14. Proteínas

O método é baseado na interação do reagente Coomassie Brilliant Blue G-250 e as macromoléculas de proteínas que contém aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas e desta forma é possível a quantificação de proteínas totais. A interação entre a proteína de alto peso molecular e o corante BG-250 provoca o deslocamento do equilíbrio do corante para a forma aniônica, que absorve fortemente em 595 nm (ZAIA, 1998). Essa análise está de acordo com o método de Bradford (1976).

4.6.15. Determinação da massa seca de biomassa

Para quantificar a biomassa aderida nos suportes do reator de MBBR ao longo deste trabalho, determinou-se a variação da massa seca de biomassa aderida. O procedimento proposto foi realizado pela secagem de uma biomedial em estufa a 105°C por 12h. Posteriormente ao resfriamento, a biomedial foi pesada, e este valor foi descontado do peso da *biomedial* limpa. Sabendo-se o número de *biomedias* presentes no MBBR, pode-se ter uma boa estimativa da massa seca de biomassa aderida.

4.7. Microscopia da biomassa

4.7.1. Microscopia óptica da biomassa aderida ao biofilme

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

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

4.7.2. Microscopia de epifluorescência (EPI) da biomassa aderida a membrana da OI

O biofilme aderido à membrana foi analisado utilizando-se a microscopia de epifluorescência e os reagentes presentes no kit BacLight L 7012 Live/Dead (Molecular Probes Inc., EUA) de viabilidade bacteriana. Esse *kit* permite com confiabilidade a distinção de bactérias vivas e mortas quantitativamente, mesmo em uma população mista contendo uma gama de tipos de bactérias.

Utilizou-se o sistema de osmose inversa em escala de bancada alimentado com um volume de 5L de efluente de saída do MBRR_{serie2} a uma pressão de 30 bar durante um período em torno de 150h. Após este período a membrana foi recortada em pequenos quadrados de aresta de 1 cm, que foram preservados em solução salina de tampão fosfato, preparada pela mistura de hidrogenofosfato de sódio, dihidrogenofosfato de sódio e cloreto de sódio em solução aquosa. O ensaio foi repetido seguindo o mesmo procedimento alterando apenas a alimentação do sistema de OI com o efluente de saída do MBRR_{serie2} pré-tratado com MF.

Antes de realizar a observação no microscópio, as membranas foram inseridas em um banho contendo solução aquosa com o 60µL de corante. O corante foi produzido a partir de mistura do SYTO e iodeto de propídeo em solução salina de tampão fosfato e armazenado em frasco ao abrigo da luz. A adição do corante se faz em um período de 15 minutos anterior a leitura em microscópio para garantir a fluorescência necessária a identificação microbiológica. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ultraestrutura de Procariotos do CCS/UFRJ.

4.7.3. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da biomassa aderida a membrana da OI

O biofilme aderido à membrana foi analisado utilizando-se a microscopia de eletrônica de varredura para verificar a presença de micro-organismos e avaliar a estrutura do biofilme formado na bioincrustação da membrana utilizada no sistema de Osmose Inversa. Para esta análise utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Company Quanta 200 com micro análise Oxford Instruments-Penta FETx3.

Utilizou-se o sistema de osmose inversa em escala de bancada alimentado com um volume de 5L de efluente de saída do MBRR_{serie2} a uma pressão de 30 bar durante um período em torno de 150h. Após este período a membrana foi recortada em pequenas quadrados de aresta de 1 cm, que foram preservados no concentrado da OI e em seguida desidratadas pela imersão da membranas em solução de etanol absoluto de concentração crescente, na seqüência 10, 15, 25, 50, 75 até 100%, ficando as amostra de membrana em torno de 20 minutos em cada solução.

As amostra de membrana que foram desidratadas e secas foram submetidas a metalização por uma fina camada de ouro e encaminhadas para visualização em alto vácuo.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

4.8. Procedimento de cálculos

4.8.1. Eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade

A eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade do efluente a montante e a jusante aos reatores biológicos e dos reatores com membranas foi calculada utilizando-se a Equação IV.3.

$$\eta = \frac{C_i \times C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{IV. 3})$$

Onde C_i e C_f representam os valores dos parâmetros na entrada (concentração inicial) e saída (concentração final) do respectivo reator. No caso específico dos reatores em batelada, C_i representa os valores dos parâmetros de alimentação e C_f representa os

valores dos parâmetros do sobrenadante, após o tempo de detenção hidráulica do reator.

4.8.2. Carga orgânica volumétrica (Cv)

A carga orgânica volumétrica refere-se à quantidade de matéria orgânica aplicada diariamente ao MBBR pela área superficial específica meio suporte e foi calculada a partir da Equação IV.4.

$$C_v = \frac{V_R \times [DQO_{dissolvida}]}{TDH \times V_S} \quad (IV. 4)$$

Onde temos: C_v é a carga orgânica volumétrica (kg DBO/m³.d), V_R é o volume do reator (m³), V_S é o volume do suporte no reator (m³) e [DQO dissolvida] é a concentração de DQO dissolvida do afluente ao MBBR (kg DBO/m³)

4.8.3. Procedimentos estatísticos aplicados ao estudo

Como os sistemas estudados apresentaram diversas determinações analíticas e medidas que estava sujeitas a flutuações, foram utilizados princípios da estatística para fornecer um valor que representasse o conjunto de medidas de forma conveniente. Inicialmente utilizou-se procedimentos clássicos de planejamento de experimentos para os ensaios oxidativos avançados para reduzir a quantidade de procedimentos experimentais e reduzir o custo da informação e agilizar o processo de obtenção da aplicação do ensaio aos efluentes. Para os valores experimentais, foram utilizados procedimentos de cálculos de médias aritméticas, desvios-padrão e variâncias e, para algumas determinações analíticas, foi utilizado o teste F para verificar se duas populações independentes tem a mesma variância, para isso é utilizada a estatística da relação das variâncias das amostras retiradas de duas populações. O teste F é um teste de hipótese utilizado para essa análise, além de verificar qual das duas populações tem mais variabilidade. Para esses testes considerou-se, ainda, um intervalo de confiança de 95%, ou seja, todo resultado com probabilidade igual ou inferior a 0,05 foi considerado significativo. Esses testes foram realizados utilizando ferramentas do Microsoft Excel.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes industriais e doméstico, os ensaios de biodegradabilidade para estes diferentes efluentes e as discussões referentes aos processos biológicos desenvolvidos. Em seguida, os resultados para os ensaios com o reagente de Fenton e os resultados e discussões dos ensaios de biodegradabilidade utilizando o POA como pré-tratamento. Na sequência deste capítulo são apresentadas as considerações referentes ao monitoramento do reator de MBBR alimentado com diferentes efluentes provenientes da refinaria.

Os resultados serão apresentados separadamente para os reatores operados em batelada, contínuos e contínuos em série e, para melhor análise dos destes resultados, os mesmos foram organizados na seqüência: MBBR_{bat}, MBBR_{cont}, MBBR_{serie}, respectivamente, referindo-se ao reator de leito móvel com biofilme operado em batelada, ao MBBR operado de forma contínua e aos MBBRs em série operados de forma contínua e lembrando que o sistema de MBBR em série (MBBR_{serie}) foi realizado pelo acoplamento de dois reatores de MBBR denominados respectivamente, MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}.

Na sequência são apresentados os resultados obtidos para a aplicação da MF e OI no efluente tratado pelo processo biológico na saída do MBBR_{serie}, para o ensaio de determinação do SDI, para a determinação do grau de recuperação, para o ensaio de longa duração e para as técnicas de microscopia eletrônica e epifluorescência. E, para finalizar o capítulo, são apresentadas as discussões finais com a sistematização dos resultados obtidos com todos os sistemas avaliados neste trabalho.

Dentro do contexto das discussões dos resultados foi privilegiado a ampla análise dos resultados dos parâmetros de qualidade do efluente de entrada e saída nas principais tecnologias de tratamento aplicadas e uma análise críticas sobre a influências dos diferentes tipos de efluentes nos reatores biológicos e as diversas possibilidade de reuso para fins industrial do efluente tratado.

5.1. Efluentes estudados

Como já mencionado nos capítulos anteriores, os diferentes efluentes industriais avaliados foram provenientes da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC). A REDUC foi escolhida por ser uma das refinarias mais completas em termos de diversidade de produtos do refino e pelas questões logísticas de proximidade com o Laboratório de Controle de Poluição das Águas - LabPol, facilitando na redução do tempo de amostragem e preservação das amostras de efluentes. Já os efluentes foram escolhidos com base nas possibilidades de aplicação das tecnologias aqui avaliadas em diferentes tipos de efluentes produzidos por refinarias de petróleo visando o reúso para fins industriais.

Uma dificuldade encontrada durante a pesquisa foi a necessidade de preservação da amostra, pois alguns resultados comprovaram que ocorria a degradação do efluente industrial, que principalmente ocorreu com o efluente B, o que contribuiu na alteração de alguns procedimentos metodológicos no decorrer do trabalho e as decisões em relação ao cronograma de trabalho. Acredita-se que estes problemas foram sanados e os resultados são representativos dos parâmetros de qualidade destes efluentes em relação às referências da literatura condizentes com preservação e conservação da amostra, conforme APHA (2005).

5.2. Caracterização dos efluentes

5.2.1. Efluentes industriais

Uma das etapas mais importantes de um estudo para tratamento de efluentes é a etapa de caracterização do mesmo, visto a necessidade inicial e permanente de conhecer as características e quais parâmetros de qualidade que irão nortear os objetivos do tratamento. Além do mais, há necessidade deste acompanhamento ser realizado por um período de tempo longo e não apenas com resultados pontuais, dado o fato dos efluentes industriais apresentarem uma composição química com grande variabilidade e complexidade.

Na Tabela V.1 é apresentado os valores médios de alguns parâmetros de qualidade referente ao efluente A.

Tabela V. 1: Caracterização do efluente A proveniente da unidade U1910 da REDUC.

Parâmetros de qualidade	Unidade	Valores
pH	-	8,24 ± 0,40
Turbidez Nefelométrica	NTU	46,02 ± 8,38
SST	mg/L	15,25 ± 3,04
SVT	mg/L	7,89 ± 1,53
DQO dissolvida	mg O ₂ /L	1028 ± 181
DQO total	mg O ₂ /L	1521 ± 267
DBO	mg O ₂ /L	555 ± 42
COD	mg C/L	471,8 ± 13,45
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	270,0 ± 54,2
Condutividade	µS/cm	261,64 ± 50,36
Cloreto	mg/L	30,1 ± 6,18
Fenol	mg/L	381,45 ± 57,60
N-NH ₄ ⁺	mg N/L	36,9 ± 5,0

Observa-se para o efluente A uma alta concentração de matéria orgânica e, conforme expresso pelo valor de DBO uma considerável concentração de matéria orgânica biodegradável e baixa concentração de sólidos voláteis.

A razão DQO/DBO₅, que é um indicativo de biodegradabilidade, para este efluente tem um valor médio de 2,40 para a DQO dissolvida e 2,49 para a total. Valores na faixa de 1,5 a 2,5 sugerem que os poluentes presentes no efluente são majoritariamente biodegradáveis. Valores superiores a 5,0 sugerem que a presença de poluentes não biodegradáveis é bastante acentuada (SANT'ANNA JUNIOR, 2010). Desta forma, observa-se que o efluente A possui um valor DQO/DBO₅ dentro da faixa considerada ideal para degradação biológica e o processo biológico pode ser utilizado com grande possibilidade de sucesso.

Na Tabela V.2 é apresentado os valores médios de alguns parâmetros de qualidade determinados para o efluente B.

Tabela V. 2: Caracterização do efluente B, água oleosa proveniente da REDUC.

Parâmetros de qualidade	Unidade	Valor médio
pH	-	7,52 ± 0,59
Turbidez Nefelométrica	NTU	34,8 ± 5,82
SST	mg/L	35,8±20,63
SVT	mg/L	24,13 ± 4,93
DQO dissolvida	mg O ₂ /L	248 ± 93
DQO total	mg O ₂ /L	367 ± 137
COD	Mg C/L	95,6 ±5,67
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	40 ±13
Condutividade	µS/cm	434,67 ± 36,31
Fenol	mg/L	92,5 ± 14,44
N-NH ₄ ⁺	mg/L	17,3 ± 4,92

Observa-se para o Efluente B que há valores considerados baixos para concentração de matéria orgânica e concentração de sólidos, inferiores aos valores encontrados para o efluente A.

O Efluente B foi coletado e armazenado em *container de 1 m³*, que foi disposto em uma área aberta próximo ao Laboratório de Controle de Poluição das águas – LabPol e esteve todo o período sob ação de intempéries climáticas. Foi observado que este tipo de armazenamento causou alterações no efluente B, como a redução nos principais parâmetros de qualidade, ainda no interior do *container*. Desta forma, uma solução foi a estocagem do efluente do *container* em bombonas de 20 litros que foram armazenadas no interior do LabPol, permitindo principalmente um melhor controle de temperatura e garantindo menor variabilidade nas concentrações dos parâmetros de qualidade.

O terceiro efluente produzido na REDUC e objeto deste estudo foi o efluente produzido pela mistura de segregados em uma proporção entre a água ácida e água oleosa, que atualmente é direcionada para estação de tratamento de despejo industrial (ETDI) a partir de uma mistura destas correntes. Assim, o Efluente C foi desenvolvido pela proporção 1:4 da água ácida e da água oleosa com a finalidade de obter o que denominamos de efluente C.

Na Tabela V. 3 são apresentados os valores médios de alguns parâmetros de qualidade determinados para o efluente C.

Tabela V. 3: Caracterização do efluente C, que é a mistura de segregados em uma proporção entre a água ácida e água oleosa

Parâmetros de qualidade	Unidade	Valor médio
pH	-	7,39 ± 0,93
Turbidez Nefelométrica	NTU	52,11 ± 19,41
SST	mg/L	263,29 ± 192,89
SVT	mg/L	215,97 ± 179,65
DQO dissolvida	mg O ₂ /L	280 ± 109
DQO total	mg O ₂ /L	833 ± 243
COD	mg/L	29,86 ± 9,78
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	98 ± 21
Condutividade	µS/cm	1372,5 ±
Fenol	mg/L	23,07 ± 12,03
N-NH ₄ ⁺	mg/L	42,9 ± 16,70

Observa-se na que o efluente C apresenta valores de concentração de matéria orgânica intermediária entre os efluentes A e B.

5.2.2. Efluente doméstico (esgoto)

O efluente doméstico utilizado foi o afluente do reator de lodo ativado da Unidade de Tratamento de Esgotos – UTE, localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental – CESA da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. A Tabela V.4 apresenta os valores médios de alguns parâmetros de qualidade determinados para o efluente doméstico.

Tabela V. 4: Caracterização do efluente doméstico afluente a UTE-CESA/UFRJ

Parâmetros de qualidade	Unidade	Valor médio
pH	-	6,66 ±0,34
Turbidez Nefelométrica	NTU	13,22 ±4,5
SST	mg/L	22,0 ±5,4
SVT	mg/L	16,0 ±3,7
DQO	mg O ₂ /L	70 ±22
DBO	mg O ₂ /L	52 ±36
COD	mg/L	32,1 ±12,9
Condutividade	µS/cm	667,4 ±36,5
Fenol	mg/L	0,86 ±0,5

Analisando a Tabela V.4 observa-se que os valores dos parâmetros de qualidade para o efluente doméstico afluente a UTE-CESA/UFRJ apresenta características de um esgoto considerado fraco, conforme JORDÃO (2005) e VON SPERLING (2006), ou seja, o efluente doméstico apresenta concentração de matéria orgânica inferior a 225 mg O₂/L. Vale ressaltar que mesmo considerado fraco, o efluente doméstico foi excelente para inocular o crescimento de biomassa nos ensaios de biodegradabilidade, reatores de lodo ativado e nos reatores de MBBR contribuindo com a formação de biofilme na superfície das *biomédias*. Isso se deve ao fato de que além da matéria orgânica presente no esgoto doméstico há necessidade de existir uma biomassa diversificada e ativa proveniente de um reator em plenas condições de funcionamento como acontecia com a unidade de lodo ativado do CESA/UFRJ.

5.3. Processo oxidativo avançado

Inicialmente, foi realizado o POA com o efluente A, para verificar a sua influência no aumento da biodegradabilidade. Os demais efluentes, B e C, em função dos resultados apresentados para o efluente A, não foi avaliado pelo processo oxidativo.

5.3.1. Fenton

O valor inicial de concentração dos reagentes utilizados nos ensaios de oxidação por Fenton foi escolhido em função dos valores de concentração de trabalhos anteriores já desenvolvido no LabPol, como o desenvolvido por COELHO (2004) que trabalhou com Fenton aplicado em águas ácidas de refinaria de petróleo. A partir destes valores foi realizado um planejamento de experimentos fatorial simplificado com os extremos dos níveis com variações de parâmetros concentração de H_2O_2 e de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para verificar a influência dos parâmetros variáveis e escolha dos ensaios a serem realizados. Este planejamento foi apresentado no Capítulo IV desta Tese e os resultados obtidos são apresentados na Figura V. 1 para o tempo de 30 e 60 minutos .

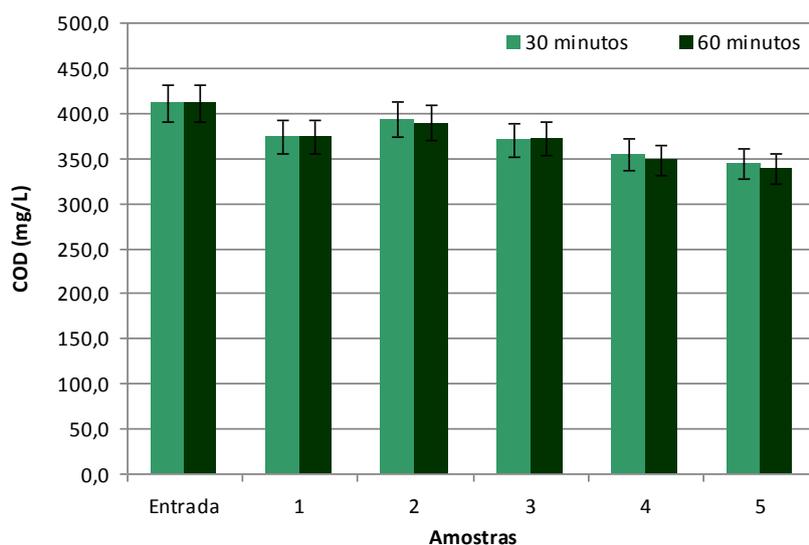


Figura V. 1: Remoção de COD nos ensaios com Fenton para o tempo de reação de 30 e 60 minutos.

Na Figura V. 1, o gráfico apresenta para cada amostra os resultados referentes a concentração de COD no início e após 30 e 60 minutos de reação (representado pela numeração de 1 até 5). Observa-se que o tempo reacional de 30 minutos gera baixa redução na concentração de COD quando comparado com o mesmo experimento em 60 minutos. A eficiência de remoção de COD antes e após o Fenton em função do tempo de reação encontra-se apresentada na Tabela V. 5.

Tabela V. 5: Eficiência de remoção de COD pelo processo Fenton em função do tempo de reação.

Amostras	Amostragem do efluente	Eficiência de remoção (%)	
		30 (minutos)	60 (minutos)
Efluente A	Bruto	-	-
1	Após Fenton	9,14	8,86
2	Saída após Fenton	4,36	5,33
3	Saída após Fenton	9,88	9,42
4	Saída após Fenton	13,87	15,35
5	Saída após Fenton	16,28	17,71

O parâmetro COD foi escolhido para avaliação da eficiência do Fenton porque o H_2O_2 é interferente na determinação de DQO e conforme é observado na Tabela V. 5, a eficiência de remoção de COD percentual foi inferior a 20% e foram realizados os demais ensaios visando avaliar se houve um aumento na biodegradabilidade do efluente. Há autores, como PARILTI (2010), que trabalhou com efluente de refinaria de petróleo só que utilizou-se a aplicação do foto-fenton (fenton com inserção de energia solar) e obteve remoções em torno de 50% para COD. Contudo esta tecnologia de Foto-Fenton não foi avaliada para não agregar maior valor de investimento na implementação da tecnologia de tratamento proposta. Caso os resultados de Fenton fossem satisfatórios na redução de COD, o que não foi o caso, poderia ter avaliado esta aplicação de Foto-fenton inclusive utilizando a possibilidade de uso de energia solar no sistema.

5.4. Reatores Biológicos

5.4.1. Ensaio de biodegradabilidade

Para avaliar a viabilidade de um processo biológico para tratamento de um efluente industrial, é importante conhecer a sua biodegradabilidade. Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados com os efluentes A, B e C e os resultados são apresentados na Tabela V. 6.

Tabela V. 6: DQO total em função do tempo de operação do reator biológico alimentado com os efluentes A, B e C.

Tempo (horas)	DQO total (mg O ₂ /L)		
	Efluente A	Efluente B	Efluente C
0	775	285	580
2	670	255	470
4	630	250	415
6	575	210	320
24	210	165	290

Observa-se na Tabela V. 6 que a redução da DQO em função de tempo indica que estes efluentes podem ser tratados por um processo biológico com redução na concentração de matéria orgânica. As remoções de DQO total para os três efluentes (A, B e C) foram superiores a 60% indicando que estes efluentes são biodegradáveis.

A variação no volume de lodo biológico durante o ensaio de biodegradabilidade indica a evolução da biomassa e pode fornecer informações sobre a toxicidade de um efluente. Os resultados obtidos de variação do volume de lodo durante o ensaio de biodegradabilidade são apresentados na Tabela V.7.

Tabela V. 7: Volume de lodo biológico durante o ensaio de biodegradabilidade dos efluentes A, B e C e do esgoto doméstico em função do tempo.

Tempo (dias)	Volume de lodo biológico (mL)			
	Efluente A	Efluente B	Efluente C	Esgoto Doméstico
0	200	200	200	200
1	300	250	220	220
2	280	230	210	220
3	340	210	205	230

Observa-se que o volume de lodo biológico aumentou proporcionado pelo crescimento de biomassa resultante da metabolização da matéria orgânica para os diferentes efluentes e para o ensaio controle, portanto não houve inibição ao crescimento dos micro-organismos.

5.4.2. Reator de lodo ativado para o ensaio de biodegradabilidade (LA_{bat})

5.4.2.1. Efluente A após tratamento por Fenton

É importante salientar que os resultados dos ensaios de biodegradabilidade indicaram a possibilidade de utilização de um processo biológico, entretanto, visto a complexidade inerente aos efluentes industriais foi avaliada a influência do Fenton a montante de um processo biológico e sua contribuição na biodegradabilidade destes efluentes. Para esses ensaios utilizou-se as melhores concentrações de reagentes associadas as maiores eficiências de remoção de COD nos ensaios de Fenton. Os resultados de remoção de DQO para o efluente A bruto e após o prévio tratamento com Fenton, são apresentados na Tabela V.8.

Tabela V. 8: DQO_{total} para o efluente A bruto e após prévio tratamento com Fenton.

Tempo (dias)	DQO (mgO_2/L) do Efluente A			
	Efluente bruto		Após Fenton	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
1	805	110	200	30
2	860	140	145	20
3	860	140	200	70
4	900	130	305	95
5	865	160	335	165
6	895	125	400	130
7	820	145	385	180
8	855	140	425	235
9	840	150	515	280
10	855	170	550	345
11	825	145	560	310
12	890	190	570	380
13	900	160	585	355
14	875	160	565	300

A Tabela V. 8 apresenta as eficiências de remoção de DQO no reator de lodo ativado alimentado com o Efluente A bruto e tratado previamente por Fenton.

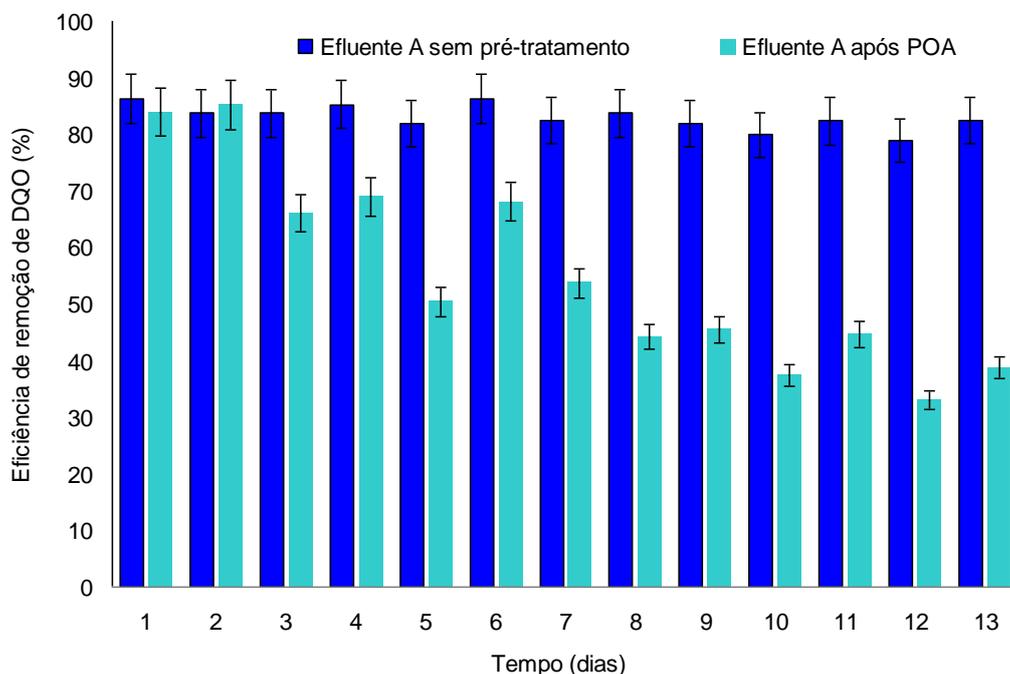


Figura V. 2: Eficiência de remoção de DQO no reator de lodo ativado alimentado com o Efluente A tratado previamente por Fenton e efluente A bruto.

Sabe-se que o excesso de íons de ferro ou peróxido de hidrogênio, utilizados como reagentes no Fenton, atuam como interferentes na determinação de DQO. Assim, seria mais adequado a determinação da concentração de COD ao invés de concentração de DQO, como foi realizado para os ensaios de Fenton (item 4.3.1). Entretanto, problemas no equipamento impossibilitaram a análise sendo necessário readequar a avaliação do processo biológico, conforme também apresentado no Capítulo IV no item 4.3.1.

Observa-se na Figura V. 2 que a aplicação do pré-tratamento com Fenton no efluente A, que é dentre os efluentes estudados aquele que possui maior concentração de matéria orgânica, não contribuiu com o aumento na eficiência de degradação pelo processo biológico, inclusive com reduções nestes valores quando comparado ao efluente sem o prévio tratamento. Assim, optou-se por não aplicar o Fenton para os efluentes B e C.

Os resultados de remoção de DQO encontrados são superiores aos encontrados por TONY *et al* (2012) que desenvolveu um trabalho similar com três tipos de águas residuárias da indústria de petróleo porém utilizou concentrações superior ao utilizada neste trabalho e investigou a aplicação de Fenton, foto-fenton e para completar tratamentos convencionais físico-químicos. Estes autores obtiveram para o tratamento remoção de DQO cerca de 50% e, quando precedido por um tratamento físico-químicas, a percentagem de remoção foi aumentada para cerca de 75%.

WANG *et al*, (2012) que apesar de não ter utilizado um efluente similar ao nosso estudo, fez uso da mesma tecnologia para aumentar a biodegradabilidade do efluente de uma indústria de produção de ácido cítrico. Os Autores, por exemplo, verificaram que diminuindo a estequiometria de H_2O_2 a 0,42 referente a dosagem de 30% de H_2O_2 por litro de águas residuais resultou em uma remoção de DQO de 33% por oxidação de Fenton. Após a oxidação, os processos biológicos pode diminuir ainda mais os poluentes orgânicos para níveis muito baixos. O estudo fornece uma maneira tecnicamente viável a utilização de processos oxidativos avançados em combinação com processos biológicos para o tratamento avançado de águas residuárias industriais.

5.4.2.2. Avaliação da microbiologia do lodo para os reatores LA_{bat}

O reator de lodo ativado operado de forma descontínua (LA_{bat}) é um sistema que tem o crescimento microbiano na forma de flocos em suspensão e a caracterização dos flocos foi feita por microscopia óptica, conforme metodologia apresentada no Capítulo IV no item 4.7.1.

5.4.2.3. Microbiologia da biomassa em suspensão no reator LA_{bat}

Foi realizada a análise de microscopia óptica para identificar alguns micro-organismos presentes no sistema de lodo ativado, visto que é uma ferramenta que vem sendo utilizada com crescente frequência como controle operacional em estações de tratamento de efluentes (ETEs) com biomassa em suspensão por conta da presença de protozoários e metazoários nos processos biológicos aeróbios.

Neste contexto, estudos da interação entre protozoários, metazoários e flocos microbianos estão praticamente consolidados (JENKINS *et al.*, 1993), podendo ser diretamente relacionados ao desempenho das ETEs e à qualidade dos efluentes tratados. Na Figura V. 3 são apresentadas as fotomicrografias da biomassa suspensa no LA_{bat} , em um aumento de 400X para o efluente A e os mesmos micro-organismos presentes neste efluente foram observados para os efluentes B e C e a presença desses protozoários é um indicativo da boa operação do reator. Não foram observados micro-organismos filamentosos em excesso e a biomassa ficou adaptada ao efluente.



Figura V. 3: Fotomicrografia da biomassa em suspensão no LA_{bat} , em um aumento de 400X para e efluente A.

Observa-se nos flocos suspenso no LA_{bat} uma diversidade microbiana com presença de micro-organismos característicos de sistemas de lodo ativado com alta concentração de rotíferos, que são metazoários que participam nestes tipos de processos biológicos.

5.4.3. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua (batelada) - $MBBR_{bat}$

O $MBBR_{bat}$ foi operado por 20 dias com tempo de detenção hidráulica de 24 horas. O objetivo deste regime de operação foi a aclimação e crescimento de biofilme nas *biomedias*, que é uma das etapas primordiais para os MBBRs.

Para o crescimento de biomassa utilizou-se uma amostra de lodo biológico proveniente da ETE do CESA/UFRJ que foi inoculada no reator MBBR, sendo o reator operado por um período de 10 (dez) dias. Após esse período procedeu-se a adaptação do biofilme por mais 10 (dez) dias aumentando-se de 10 em 10% a proporção do efluente industrial, até chegar a 100% do efluente industrial. Durante

esses 20 dias não foram realizadas determinações analíticas, Houve somente a observação visual de crescimento de biofilme nas biomedias e observações microscópicas da comunidade microbiana presente no biofilme.

Para o reator MBBR_{bat} como seu objetivo principal era avaliar o crescimento do biofilme nos suportes, esta análise foi importante para averiguar se a comunidade microbiana apresentava rotíferos, ciliados, entre outros e que são importantes na avaliação do desempenho do processo. Na Figura V. 4 são apresentados as fotomicrografias da biomassa aderida nos suporte no reator MBBR_{bat}.

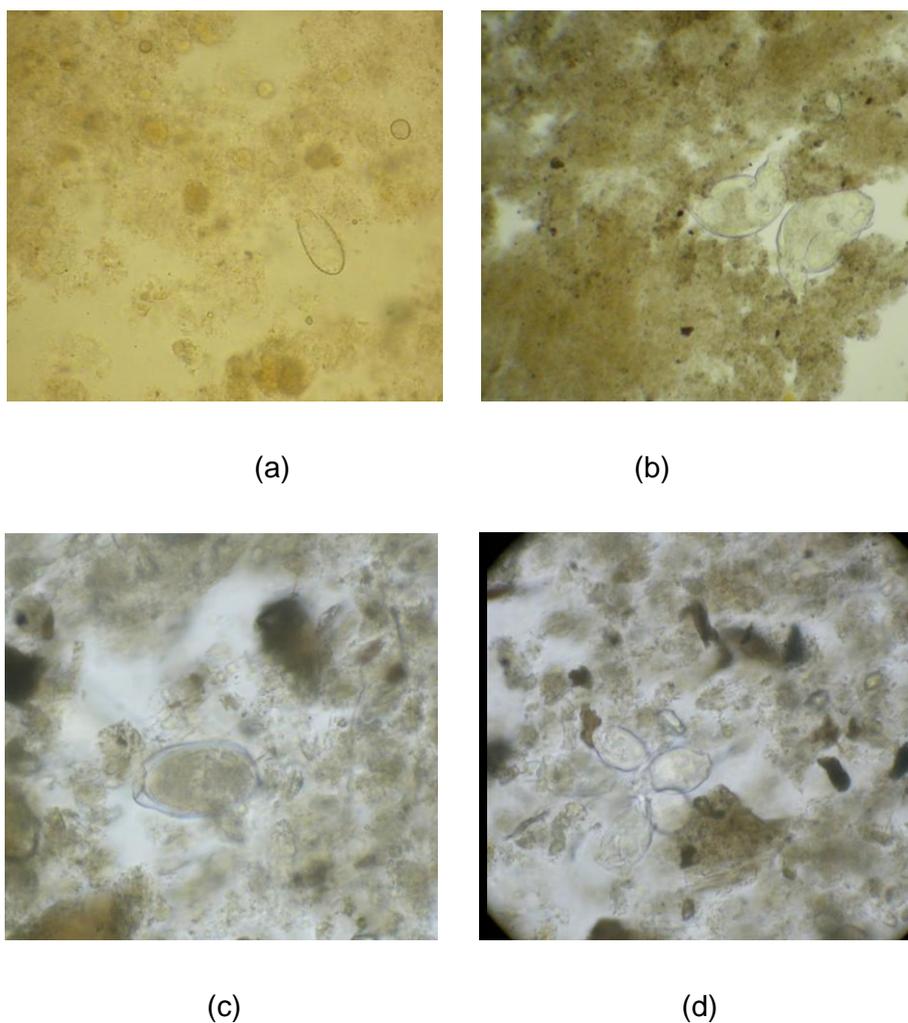


Figura V. 4: Fotomicrografia da biomassa em suspensão no MBBR_{bat}, em um aumento de 400X para o efluente A: (a) ciliado livre-natante da espécie *Paramecium sp.*; (b) rotíferos, (c) ameba com teca; (d) (A) ciliado.

As fotomicrografias da Figura V. 4 mostram que a biomassa desenvolvida até então apresentou grande variedade de microrganismos, como rotíferos da classe *Bdelloida* e protozoários livres nadantes. O micro-organismo identificados nestes reatores apresentaram reprodutibilidade em ambos os três efluentes estudados.

5.4.4. Reator de leito móvel com biofilme operado de forma contínua (MBBR_{cont})

O MBBR_{cont} teve sua operação iniciada a partir da alteração do modo de operação do MBBR_{bat} alimentado com o Efluente A. Desta forma, o biofilme formado já estava adaptado ao efluente A. O MBBR_{cont} foi operado por 127 dias (01 de fevereiro de 2010 a 07 de junho de 2010) com alimentação contínua do Efluente A e os resultados analíticos da concentração de DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal a montante e jusante ao MBBR_{cont} com alimentação do efluente A são apresentados na seqüência de gráficos da Figura V. 5.

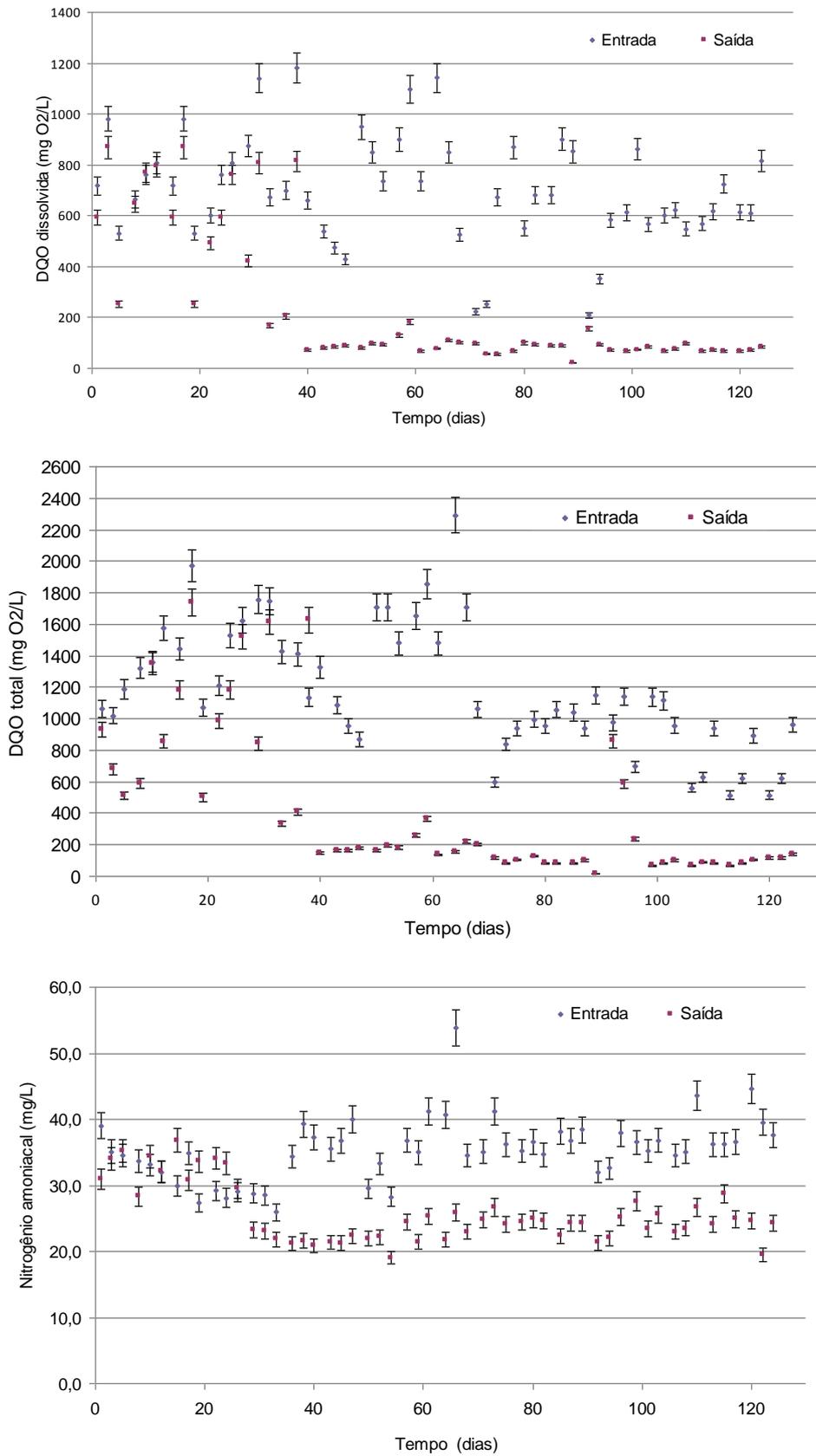


Figura V. 5: Concentração de DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal a montante e jusante ao MBBR_{cont} alimentado com o efluente A.

Observa-se na Figura V. 5 que a concentração de DQO na entrada do reator, em função da inerente característica de efluentes industriais, possui grande variabilidade, enquanto que, na saída o valor da DQO para o MBBR_{cont} apresenta-se constante considerando a margem de erro analítico na determinação da DQO. Os valores de DQO total e dissolvida na saída do reator apresentaram-se instáveis até o 40º dia de operação e após esse período inferiores a 200 mg/L. Os valores para a DQO total e dissolvida no efluente tratado foram semelhantes. Esse resultado já era esperado, uma vez que o efluente tratado apresenta pequena concentração de sólidos, que contribui para a DQO total. Os três dias, nos quais a DQO total se apresentou acima de 200 mg/L (do 90º ao 100º dia) provavelmente foi devido a um desprendimento do biofilme. A pequena concentração de sólidos no efluente tratado é uma característica deste tipo de reator, sendo uma vantagem do processo.

A remoção de nitrogênio amoniacal foi instável nos primeiros 30 dias operação e as concentrações de N-NH₄⁺ do efluente variaram entre 35 até 55 mg/L, enquanto que a concentração no efluente tratado se manteve constante. Este valor não atende ao padrão requerido para lançamento de efluentes em corpos receptores, que é de 20 mg/L, não atendendo a resolução n.º 357 e n.º 430 do CONAMA (CONAMA, 2005 e CONAMA 2011). A Petrobras através de procedimentos interno de controle de poluição estabelece um valor de concentração de nitrogênio inferiores a 5 mg/L

Os valores de eficiência de remoção dos parâmetros de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal para o MBBR_{cont} quando alimentado com o efluente A são apresentados na Figura V. 6.

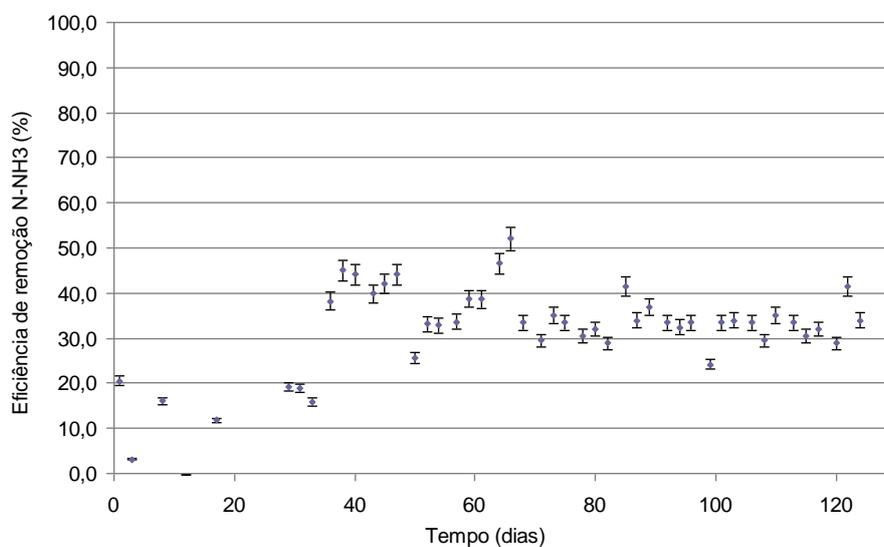
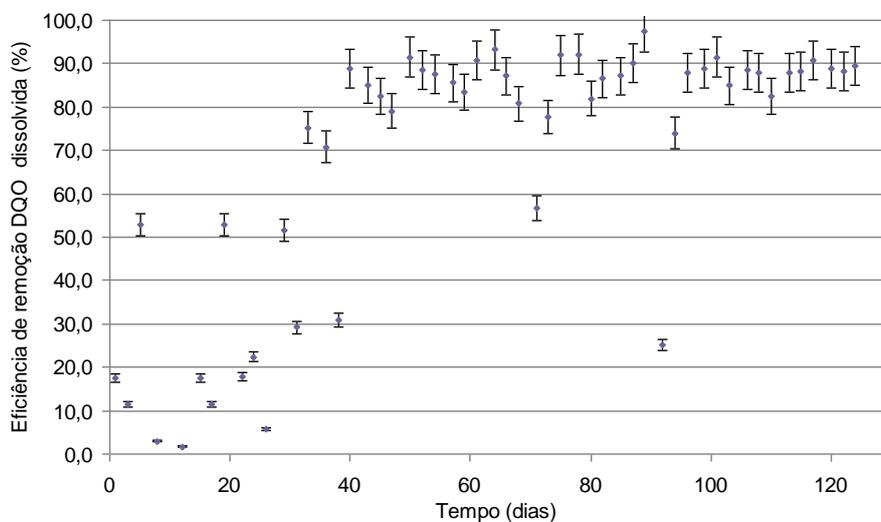
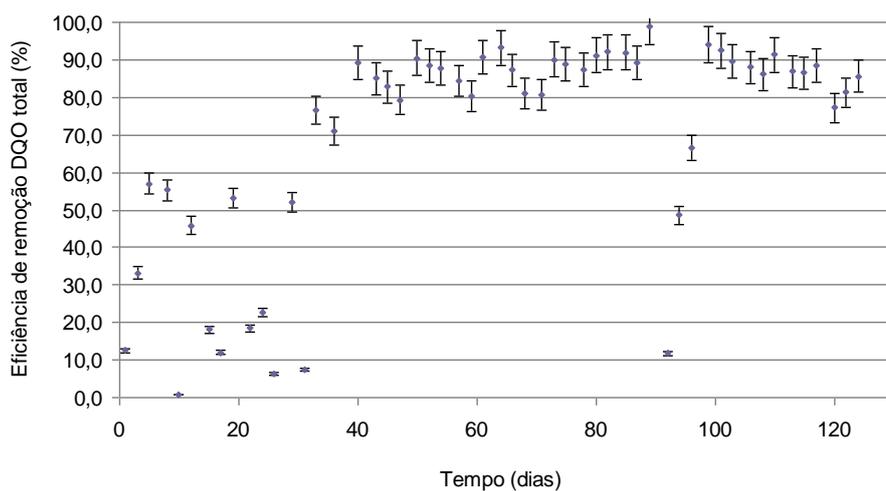


Figura V. 6: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal para o MBBR_{cont} quando alimentado com o efluente A.

Na Figura V. 6 observa-se que a eficiência de remoção de DQO dissolvida apresentou valores inferiores a 70% até o 30° dia e que a partir deste a eficiência foi maior 80%, o mesmo comportamento foi observado para DQO total. A DQO na alimentação do reator apresentou grande variabilidade, enquanto que a DQO do efluente tratado a partir do 50° dia de operação apresentou-se pouco variável, com exceção em alguns pontos. Esses resultados mostram a robustez deste processo na remoção de DQO. Já para o parâmetro nitrogênio amoniacal, observa-se que até o 30° dia de operação o percentual de remoção foi inferior a 20% e a partir do 40° dia obteve-se eficiências de remoção na faixa de 30 a 50%.

Este período inicial existe baixa remoção dos parâmetros é similar ao mesmo tempo em que foi necessário para a adesão e crescimento do biofilme nos suportes no trabalho de AYGUN et al. (2008) que avaliaram a eficiência de remoção de DQO de um efluente sintético contendo altas cargas orgânicas. Os resultados obtidos por YUN et al. (2004) sugerem que a nitrificação conjunta com a remoção de matéria orgânica requer um período longo de partida do reator para aclimatação do biofilme, que também foi aplicado no presente trabalho.

Deve-se ressaltar que esses resultados foram obtidos sem qualquer alteração da alcalinidade do efluente A, visto que na caracterização do Efluente A o mesmo apresentou um valor de 270 mg CaCO₃/L. Provavelmente, se a alcalinidade tivesse sido ajustada, poderia ter-se obtido uma maior remoção de N-NH₄⁺. Outro ponto a ser considerado é que a concentração de nitrogênio total no efluente é alta, o que pode sugerir que o nitrogênio amoniacal está sendo liberado para o meio aquoso através da metabolização da matéria carbonácea.

Os resultados apresentados para o MBBR_{cont} mostram que a concentração de nitrogênio no efluente tratado ficou na faixa de 19,0-36,8 mg/L e estes resultados na maioria das vezes não atendem a resolução n.º 357 e n.º 430 do CONAMA (CONAMA, 2005 e CONAMA 2011) e optou-se por trabalhar com dois reatores em série, com diferentes tempos de residência com o objetivo de no primeiro reator favorecer a remoção de matéria carbonácea e o segundo reator de MBBR para remoção de nitrogênio amoniacal.

5.4.5. Reatores de leito móvel com biofilme em série operados de forma contínua (MBBR_{serie})

O MBBR_{serie} foi alimentado com os três diferentes tipos de efluente da REDUC, denominados efluente A, B e C. No regime 1 o MBBR_{serie} foi alimentado com o Efluente A; no Regime 2 com o Efluente B e no Regime 3 com o Efluente C. Na Tabela V. 9 são apresentados os períodos de tratamento no MBBR_{serie} dos efluentes A, B e C.

Tabela V. 9: Datas referentes ao período de operação do MBBR_{serie} para os diferentes regimes com alimentação dos efluentes A, B e C.

Regime	Efluente industrial	Data de operação do MBBR _{serie}		Tempo (dias)
		Início	Término	
1	Efluente A	07/06/2010	25/10/2010	141
2	Efluente B	03/11/2010	21/03/2011	138
3	Efluente C	31/03/2011	15/12/2011	260

Para fins de padronização e compreensão o MBBR_{serie} foi designado em MBBR_{serie1} para o primeiro reator (remoção de matéria carbonácea) e MBBR_{serie2} para o segundo reator (remoção de matéria nitrogenada).

Observa-se que os diferentes regimes operaram com cargas orgânicas diferenciadas e estes sistemas foram avaliados nestas condições para observa a influência da carga orgânica volumétrica nas condições operacionais e biológicas da biomassa do sistema. Pode-se verificar estas condições dos três regimes de trabalho na Figura V. 11 que apresenta a comparação das condições experimentais de operação do MBBR_{serie}.

Tabela V. 10: Comparação das condições experimentais de operação do MBBR_{serie} para os diferentes regimes de operação.

Regime	V _S /V _R	MBBR _{serie1}			MBBR _{serie2}		
		DQO total (mg/L)	Cv (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	TRH (h)	DQO total (mg/L)	Cv (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	TRH (h)
1	0,6	1521 ± 267	6,76	9	396 ± 168	2,54	24
2	0,6	367 ± 137	1,63	9	186 ± 93	0,61	24
3	0,6	833 ± 243	3,70	9	177 ± 153	1,39	24

5.4.5.1. MBBR_{serie} alimentado com efluente A

O 1º regime foi iniciado a partir do MBBR_{cont} alimentado com efluente A, não sendo necessário uma adaptação do biofilme. Já para os demais efluentes um período de aclimatação foi necessário, visto que há diferenças expressivas nos parâmetros de qualidade destes efluentes. Desta forma a inserção de outro reator de MBBR foi uma etapa de adaptação operacional do sistema.

No MBBR_{cont} a remoção de DQO foi em torno de 90% e a remoção de nitrogênio amoniacal foi inferior a 40% apresentando concentrações superiores aos valores máximos permitidos pelas resoluções n.º 357/2005 e n.º 430/2011 do CONAMA. Assim, a inserção de outro MBBR em série foi avaliada para aumentar a remoção de N-NH₄⁺. A Figura V. 7 apresenta as concentrações de DQO, bruta e filtrada, e N-NH₄⁺ a montante e jusante do MBBR_{serie1} e jusante do MBBR_{serie2} durante o período de operação deste reatores com o efluente A.

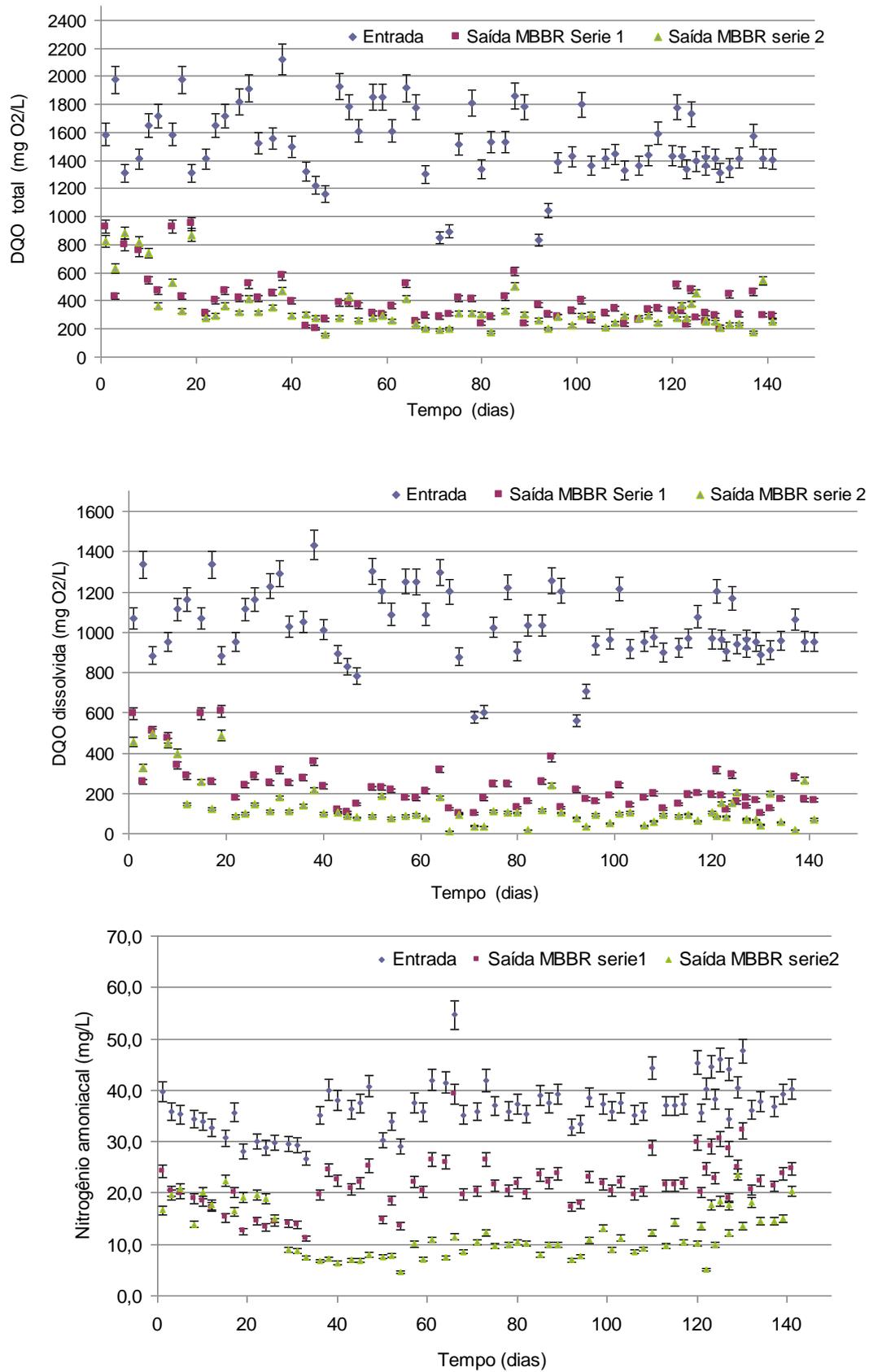


Figura V. 7: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) montante e jusante ao MBBR_{serie} alimentado com o efluente A

Observa-se na Figura V. 7 que o MBBR_{serie} alimentado com o efluente A apresentou um resultado superior de remoção de DQO dissolvida e total e nitrogênio N-NH₄⁺ após o MBBR_{serie2} se comparado com o MBBR_{cont.} (resultados apresentados no item 5.4.4.). Este resultado mostra que a utilização de reatores em série é adequado para que a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada seja realizada em reatores distintos.

Observa-se que houve um período inicial de 25 dias para a adaptação do reator MBBR_{serie2} para que então ele se diferenciasse do desempenho do reator MBBR_{serie1}.

A DQO do efluente A bruto apresentou grande variabilidade, esperada para efluentes industriais. A DQO do efluente A tratado a partir do 20º dia ficou estável, permanecendo inferior 300 mgO₂/L para a DQO total e 200 mgO₂/L para a DQO dissolvida. Outro fator importante é que o MBBR_{serie1} apresentou valores elevados de remoção de DQO, porém identificou-se uma remoção de DQO também no MBBR_{serie2}, além da remoção de N-NH₄⁺.

A remoção de N-NH₄⁺ do efluente A na saída do MBBR_{serie1} e do MBBR_{serie2} foi variável até o 30º dia e depois se manteve dentro de um intervalo de 10 e 30 mg/L para o MBBR_{serie1} e abaixo de 20 mg/L para o MBBR_{serie2}. Em ambos os reatores há remoção de N-NH₄⁺, porém no segundo reator, que tem uma alimentação com pequena concentração de matéria orgânica, observou-se maior remoção de N-NH₄⁺.

Neste sistema os valores a jusante da concentração N-NH₄⁺ são inferiores aos valores máximos permitidos pela resolução n.º 357/2005 e n.º 430/2011 do CONAMA, porém superiores aos estabelecidos pela Petrobras.

Observa-se que a eficiência global de remoção foi maior quando foi utilizado os reatores em série com diferentes tempos de retenção. Com o MBBR_{serie} foi possível o enquadramento do parâmetro nitrogênio amoniacal para o efluente A conforme resoluções n.º 357/2005 e n.º 430/2011 do CONAMA. Na Figura V.7 são apresentados os gráficos de eficiência total de remoção para o sistema MBBR_{serie}.

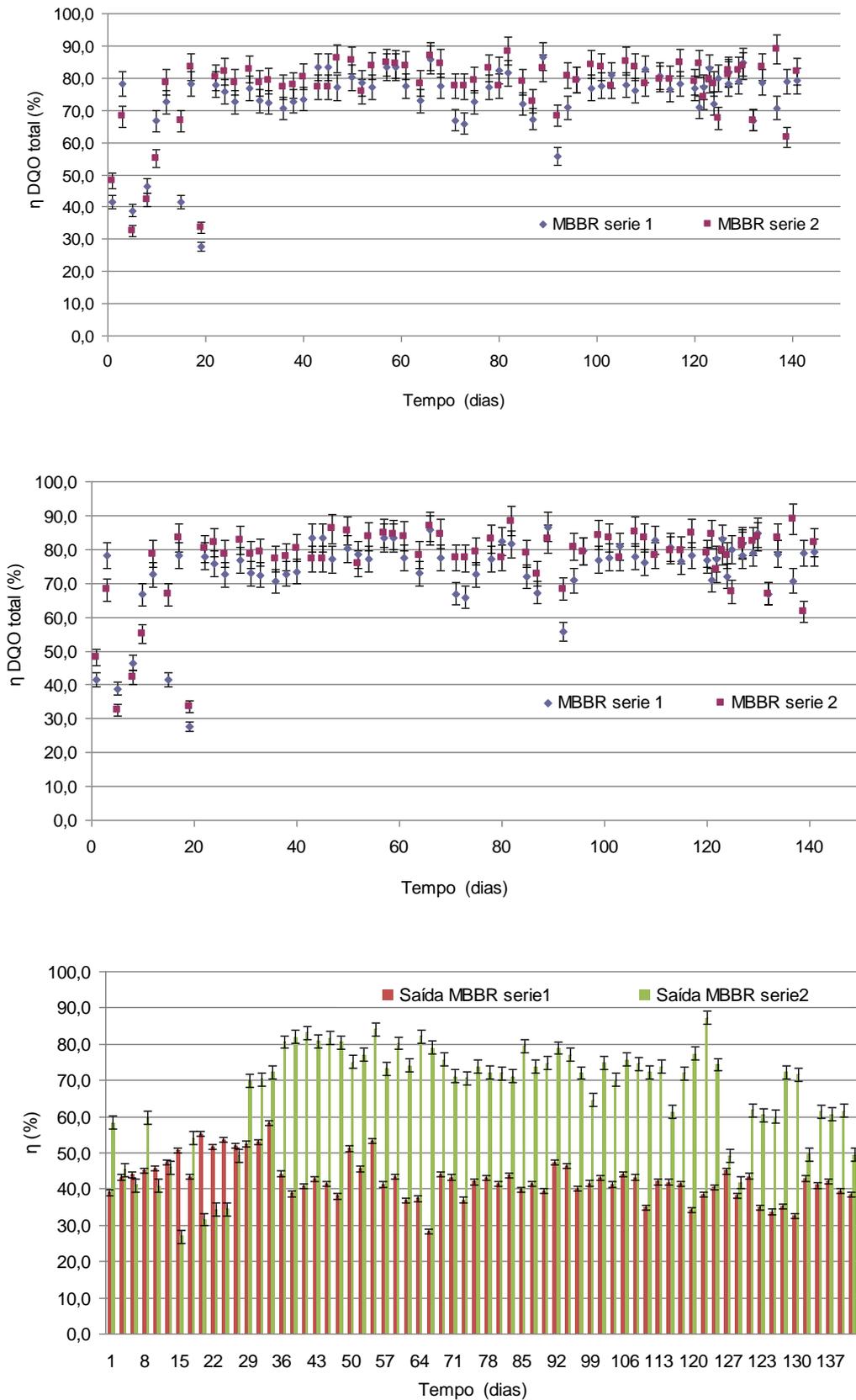


Figura V. 8: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal do MBBR_{serie} alimentado com o efluente A.

A partir da análise dos dados de eficiência de remoção de DQO a montante e jusante aos MBBR_{serie} com o efluente A, plotados no gráfico da

Figura V. 8, pode-se observar as variações na eficiência de remoção da DQO, que apresenta inicialmente valores inferiores a 50% e a partir do 20º dia de operação a remoção foi na majoritariamente superior a 70%. Outro resultado importante é que o efluente A bruto apresenta uma DQO muito variável, enquanto que a DQO do efluente tratado apresenta muito menor variabilidade. As eficiências de remoção ficaram em torno de 75% para a DQO total e 85% para a DQO dissolvida, o que comprova a robustez e eficiência do processo.

Observa-se que o MBBR_{serie} apresentou uma instabilidade até o 30º dia de operação com eficiência de remoção de N-NH₄⁺ inferiores a 60% em relação a efluente A bruto. Já do 30º ao 120º dia observa-se um comportamento regular de remoção na faixa de 70 a 80%. Após o 120º dia de operação o sistema apresentou novamente uma instabilidade decorrente principalmente de alterações na qualidade do efluente proveniente de uma nova amostragem.

Se compararmos os resultados da eficiência de remoção de N-NH₄⁺ no MBBR_{serie} com o MBBR_{cont} observa-se que o sistema com os reatores em série proporcionou um aumento de 40% no valor médio de remoção de nitrogênio amoniacal, novamente comprovando que a degradação biológica nos reatores em série pode contribuir para o enquadramento na legislação ambiental.

5.4.5.2. MBBR_{serie} alimentado com efluente B

O segundo regime foi iniciado a partir do MBBR_{serie} alimentado com efluente A, adaptando-se lentamente ao efluente B. O reator alimentado com o efluente B operou por 138 dias. E os resultados da concentração de DQO bruta (a) e filtrada (b) e nitrogênio amoniacal (c) a montante e jusante ao MBBR_{serie} quando alimentado com o efluente B são apresentados na Figura V. 9.

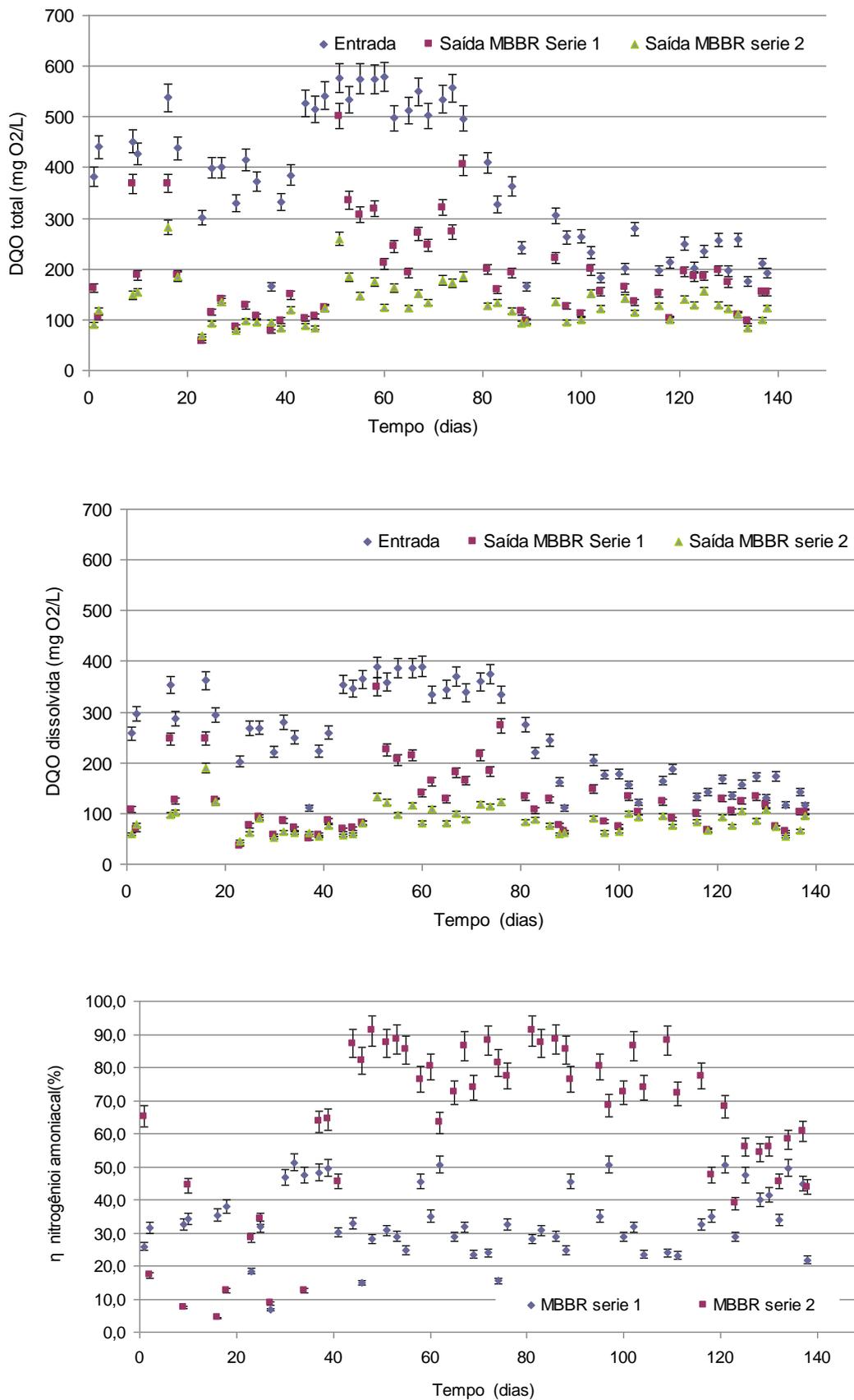


Figura V. 9: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) a montante e jusante ao MBBRserie quando alimentado com o efluente B.

Observa-se na Figura V. 9 que a concentração de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada apresentaram grande variabilidade durante a operação do MBBR_{serie}, por exemplo, a DQO dissolvida do efluente B bruto variou entre 100 e 400 mgO₂/L e a DQO total na faixa de 150 a 600 mgO₂/L. Durante o tempo de operação dos reatores a DQO apresentou um valor decrescente. Da mesma forma, uma variabilidade foi observada na saída do MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2} que se deve, provavelmente a baixa concentração de DQO e auto-decomposição observada no efluente B.

Os valores variáveis para DQO podem ser explicados, principalmente, pelo excesso de óleo dissolvido presente no efluente B e que em função do tempo armazenamento havia a formação de películas de óleo na superfície do efluente.

Outra observação importante é que o efluente não era estável e havia a sua degradação durante o armazenamento, reduzindo expressivamente no valor de DQO. Observa-se na Figura V. 9 que a redução na DQO do efluente B bruto ocorreu de forma significativa a partir do 70° dia de operação, onde a carga de entrada foi muito baixa chegando a valores inferiores a 200 mgO₂/L.

Analisando-se os resultados para o nitrogênio amoniacal observa-se que a concentração no efluente B bruto apresentou um valor médio de 17,2 mg N-NH₄⁺/L, reduzindo para o valor de 11,6 mg N-NH₄⁺/L após o MBBR_{serie1} e após o MBBR_{serie2} em torno de 6,5 mg N-NH₄⁺/L (na média). Observa-se uma instabilidade dos reatores nos primeiros 30 dias de operação e após este período as concentrações de DQO e N-NH₄⁺ na saída dos reatores ficaram um pouco mais estáveis. Esta instabilidade foi devida a mudança da alimentação para o efluente B.

Entre o 30° ao 120° dia observa-se um comportamento regular de remoção de N-NH₄⁺, apresentando uma concentração na faixa de 10 a 20 mg/L após o MBBR_{serie1} e de 1 a 10 mg/L após o MBBR_{serie2}, na Figura V. 10 são apresentados os gráficos de eficiência de remoção para o sistema MBBR_{serie} alimentado com o efluente B.

Na Figura V.10 são apresentados os gráficos de eficiência de remoção para o sistema MBBR_{serie} alimentado com o efluente B.

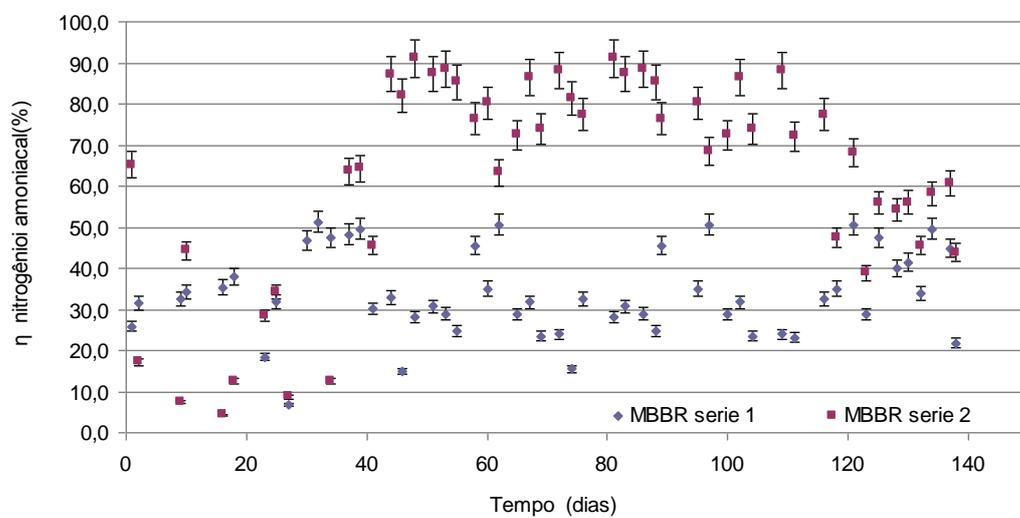
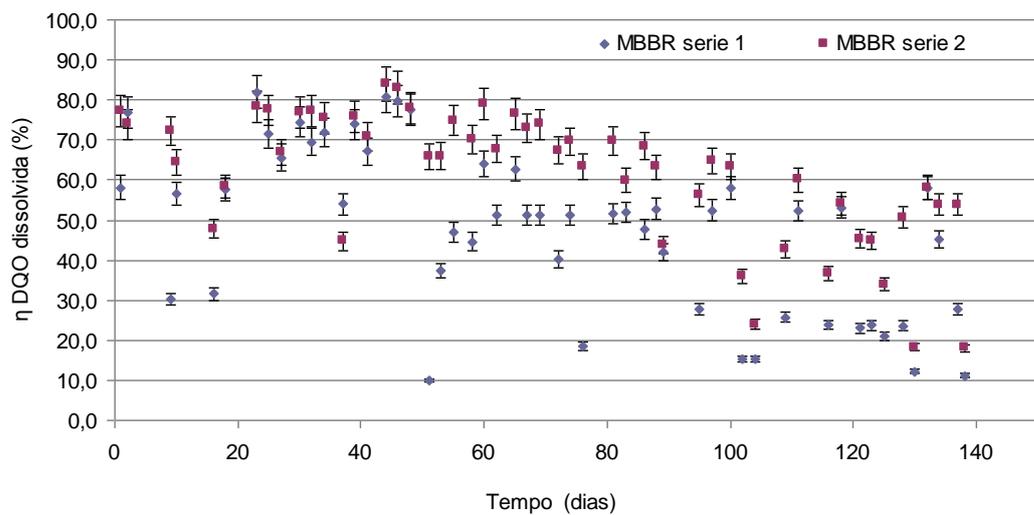
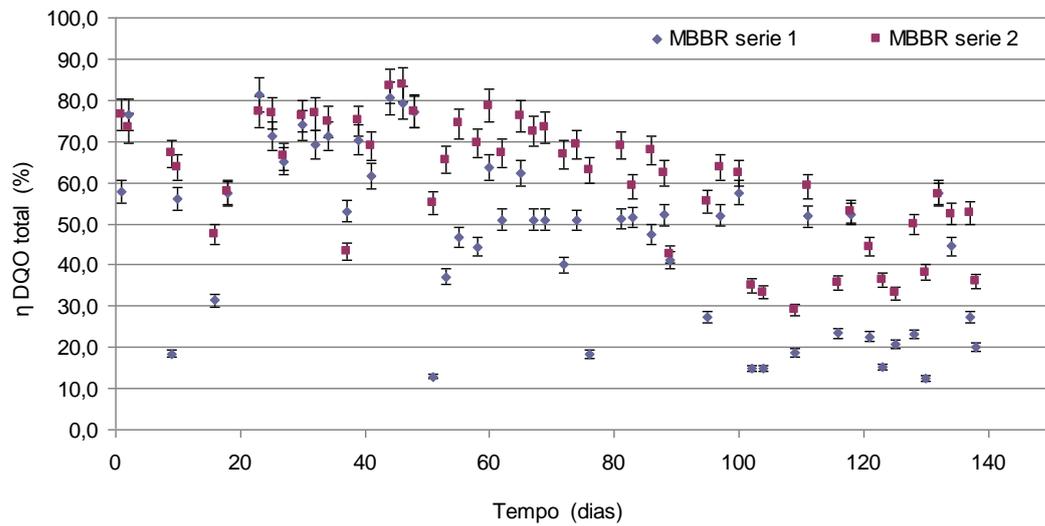


Figura V. 10: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal pelos MBBR_{serie} quando alimentado com o efluente B.

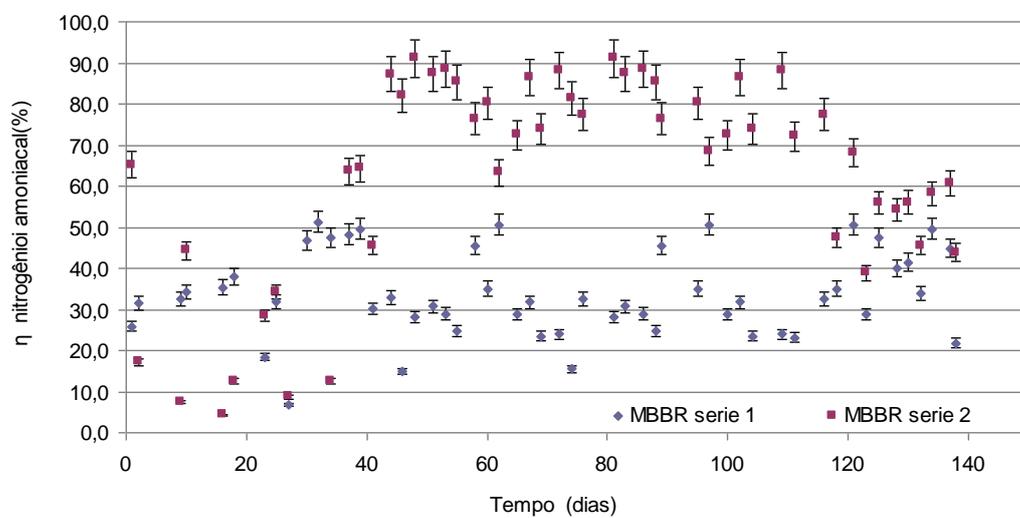
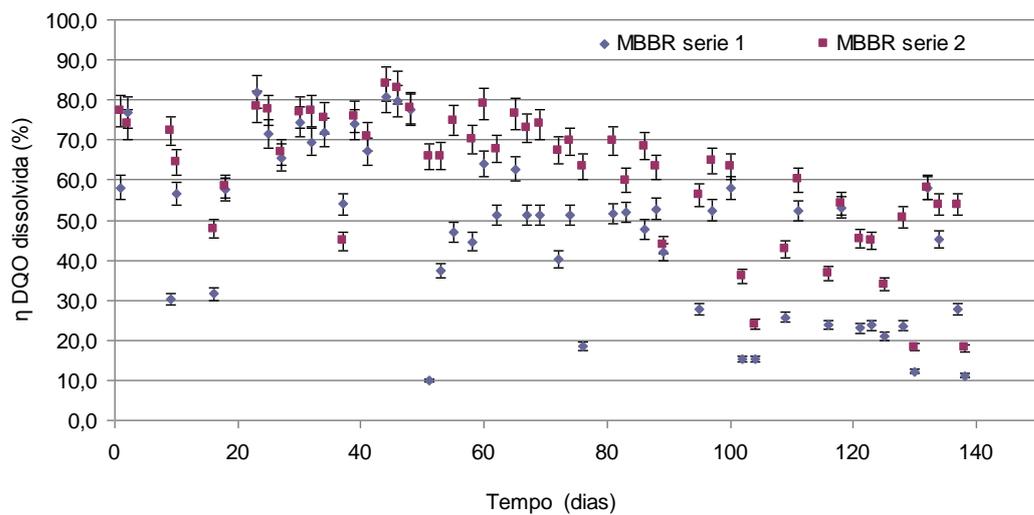
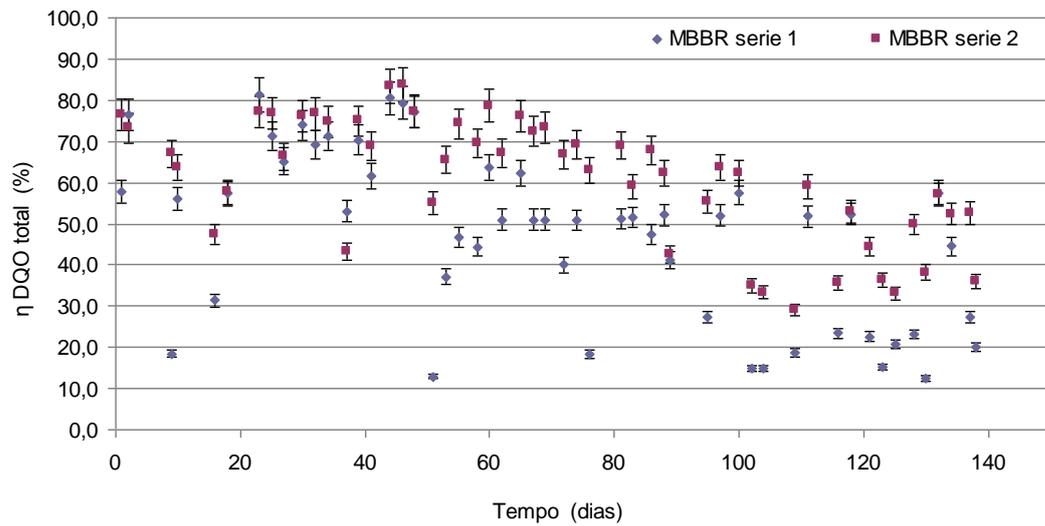


Figura V.10: Eficiência de remoção de DQO, total e dissolvida, e nitrogênio amoniacal pelos MBBR_{serie} quando alimentado com o efluente B.

A partir da análise dos dados apresentados na Figura V.10, verifica-se uma variação na eficiência de remoção da DQO, que apresenta inicialmente valores inferiores a 80% e que vai reduzindo com o tempo chegando a eficiências inferiores a 60%.

Os valores de eficiência de remoção de N-NH₄⁺ até o 20° dia mostra claramente a adaptação da biomassa as condições dos sistemas de MBRR com eficiência inferior a 60% na eficiência de remoção em ambos os reatores e entre o 21 a 40° dia valores crescente de eficiência de remoção são apresentada, entre o 41 ao 118° dia valores em torno de 80% e após o 119° dia ocorreu um decréscimo expressivo chegando no limite de 40%. Entretanto, mesmo com a queda brusca nos valores de eficiência de remoção, os valores na saída do MBBR_{serie2} foram inferiores a 20 mg N-NH₄⁺/L e desta forma o efluente está enquadrado nos padrões de qualidade segundo as resoluções n.º 357 e n.º 430 do CONAMA (CONAMA, 2005 e CONAMA, 2011).

Esta variação acentuada se deve as características de degradação do efluente observada durante o seu armazenamento, conseqüentemente, pode-se considerar que a operação em uma planta piloto pode fornecer resultados confiáveis.

5.4.5.3. MBBR_{serie} alimentado com efluente C

O terceiro e ultimo regime foi iniciado a partir do MBBR_{serie} alimentado com efluente B, adaptando-se lentamente ao efluente C. O reator alimentado com o efluente C esteve em operação durante um período de 260 dias.

As concentrações de DQO, bruta e filtrada, e nitrogênio amoniacal a montante e jusante ao MBBR_{serie} quando alimentado com o efluente C são apresentados na Figura V. 11.

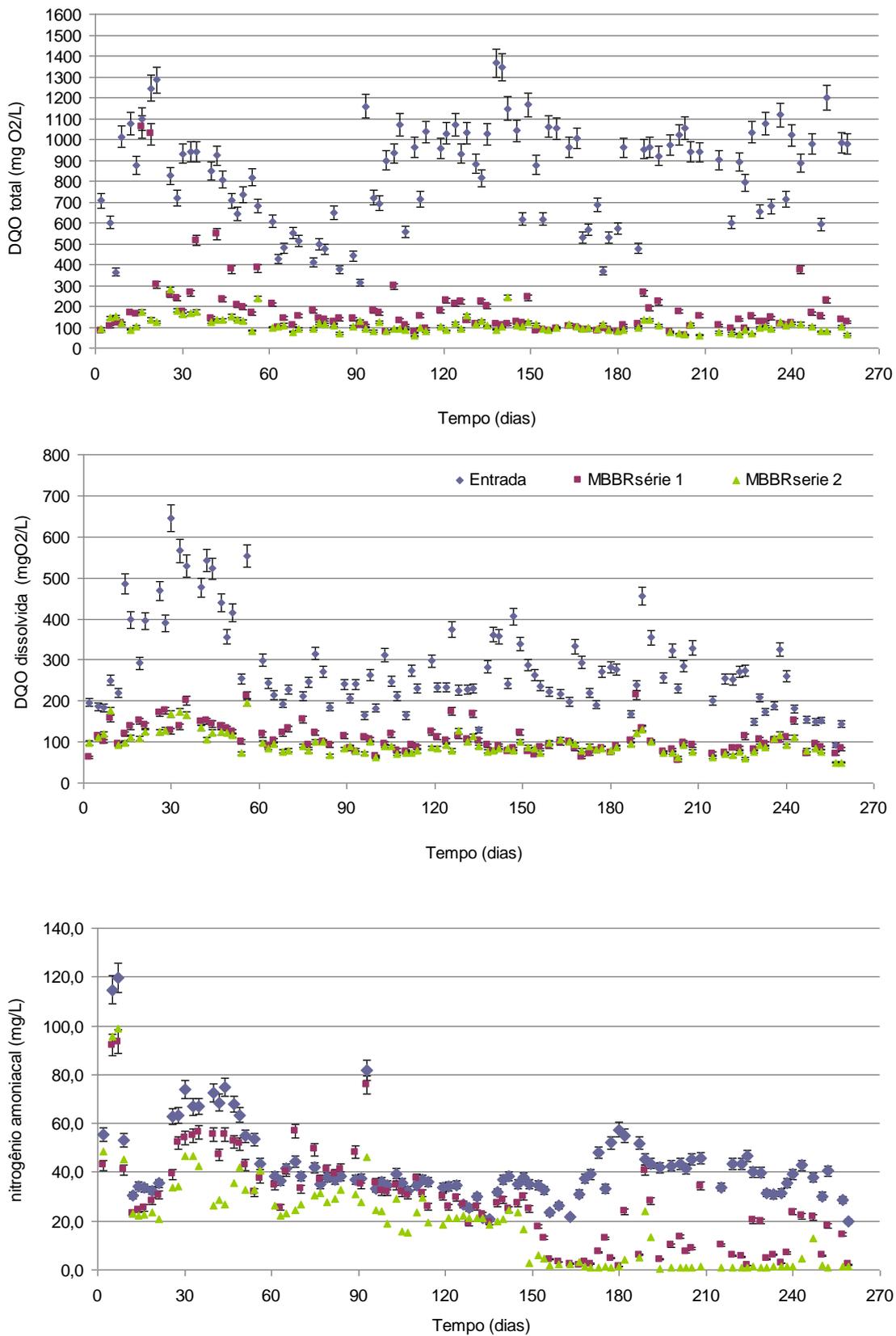


Figura V. 11: DQO total (a) e dissolvida (b) e nitrogênio amoniacal (c) a montante e jusante ao MBBR_{série} quando alimentado com o efluente C.

Observa-se na Figura V. 11 que a concentração de DQO total e dissolvida do efluente C bruto apresentou grande variabilidade, enquanto que a DQO do efluente tratado ficou em torno de 100 mgO₂/L. Houve necessidade de mais tempo de operação com o efluente C do que para os demais efluentes para se obter a remoção de nitrogênio amoniacal. No período de até 40 dias aproximadamente foi realizada a adaptação ao efluente C. Entre o 41 e o 149° obteve-se excelente remoção de DQO, mas não de nitrogênio amoniacal. Isto ocorreu devido a baixa alcalinidade do efluente C. A partir do dia 149 foi feita a adição de carbonato de sódio para correção de pH, que esteve inferior a 7, e da alcalinidade do meio. A partir do dia 150° a concentração de nitrogênio amoniacal sempre esteve inferior a 5 mg/L, valor permitido para descarte de efluente em corpos receptores pelas resoluções n.º 357/2005 e n.º 430/2011 do CONAMA e segundo recomendações internas da Petrobras de valores máximos de concentração de nitrogênio de 5mg/L.

Os reatores apresentaram boa estabilidade durante a operação com o efluente C. Outro fator importante é que a relação entre a DQO:N ficou em torno de 100:5 para a DQO total e 100:15 para a DQO dissolvida. Importantes destacar que apesar desta relação trabalhar com os valores de nitrogênio total é possível utilizá-la apenas para o nitrogênio amoniacal e caso já seja contemplada tem-se a certeza do atendimento do valor necessário ao nitrogênio total.

Na Figura V.12 é apresentada a eficiência de remoção de DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal para o MBBR_{serie} alimentado com o efluente C.

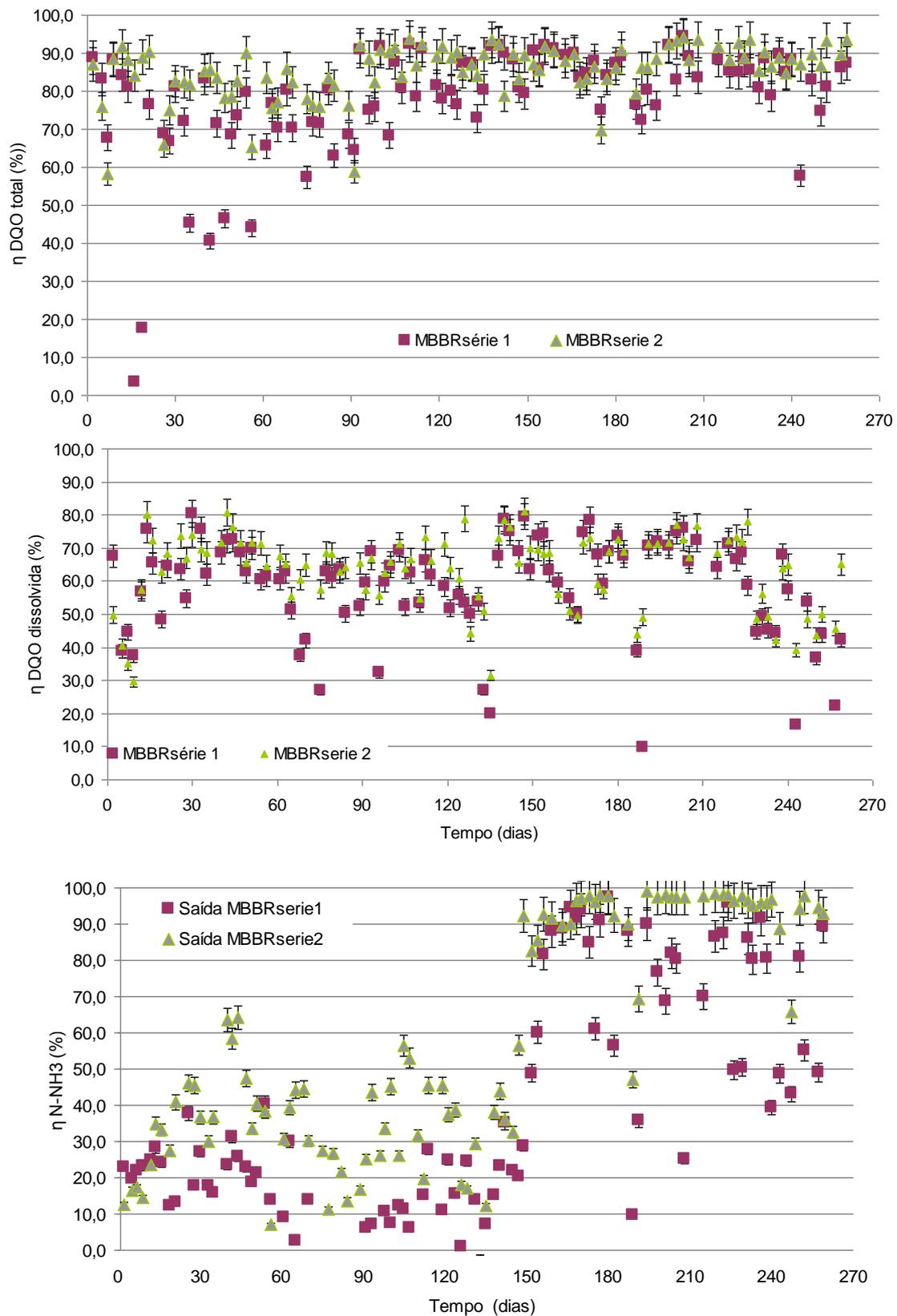


Figura V. 12: Eficiência de remoção da DQO total e dissolvida e nitrogênio amoniacal para o MBBR_{serie} o com o efluente C.

Na Figura V.12 observa-se que a eficiência de remoção da DQO dissolvida foi crescente do início até o 15° dia, em seguida permaneceu em uma faixa entre 60 e 80% até o 210° dia, e após este período a eficiência apresentou valores decrescentes. O valor médio para eficiência de remoção de DQO dissolvida foi de 58,4 e 63,4%, para a DQO total foi de 78,0 e 85,4% e para nitrogênio amoniacal foi de 36,7% e 57,5%, para o MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}, respectivamente.

O gráfico da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal mostra que do início de operação até o 150° dia a eficiência foi inferior a 60%. A partir do 151° a eficiência foi superior a 90% no MBBR_{serie2}. Destaca-se que no 150° dia de operação foi realizado um aumento da alcalinidade do efluente armazenado no tanque de alimentação do MBBR_{serie}.

No processo de nitrificação ocorre liberação de íons H⁺ ao meio e se a alcalinidade não for adequada poderá ocorrer uma queda abrupta do valor do pH, podendo ocorrer a interrupção do processo. O pH ideal para a nitrificação se situa na região alcalina próxima da neutralidade em valores na faixa de 7,5-8,5 ou 7,2-8,0 (SANT'ANNA JR 2010 e GERARDI 2002).

Quando se trabalha com reatores biológicos há necessidade de controlar o valor do pH do meio para garantir que as reações de degradação de matéria orgânica e o processo de nitrificação aconteçam nas condições adequadas. Os valores de pH na alimentação e saída do MBBR_{serie} para os diferentes regimes são apresentados nos gráficos da V.21.

5.4.5.4. Influência da carga orgânica dos efluentes no desempenho do MBBR_{serie}

5.4.5.4.1. Eficiência de remoção de matéria orgânica solúvel no MBBR_{serie}

Foram analisados os três regimes operacionais com os diferentes efluentes para verificar a influência da carga orgânica volumétrica na eficiência do processo de tratamento no MBBR_{serie1}. Os experimentos foram realizados nas condições já indicadas na Tabela IV. 5 no Capítulo IV.

As mostram resultados típicos de variação da concentração de matéria orgânica solúvel (DQO_{dissolvida}) para cada regime investigado ao longo do tempo de operação do MBBR_{serie}.

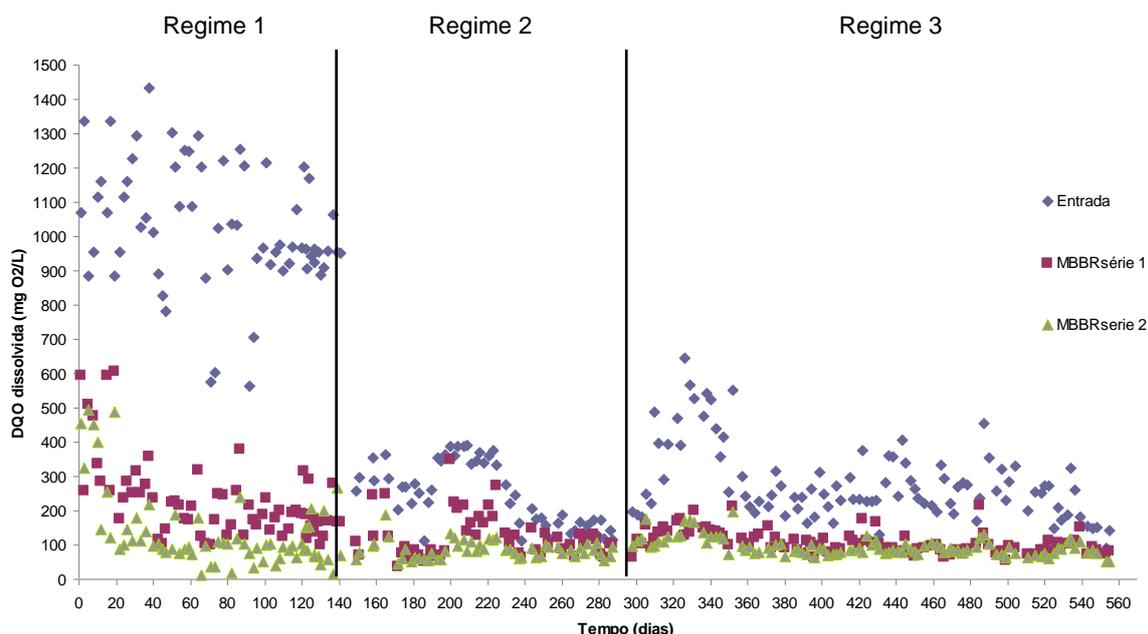


Figura V. 13: Variação da DQO dissolvida na Entrada, na saída do MBBR_{série1} e na saída do MBBR_{série2} para os regimes de operação 1,2 e 3.

As variações observadas na DQO de alimentação do MBBRserie podem ser atribuídas a certo nível de biodegradação ocorrido, principalmente no regime 2 em relação aos demais regimes. Observando os resultados para a DQO dissolvida dos três regimes percebe-se claramente o comportamento de cada efluente perante o reator de MBBR com nítida redução na matéria orgânica solúvel da massa líquida. Observa-se que este comportamento, para o Regime 3 é muito mais robusto e constante que para os demais regimes, ou seja, o Efluente C se foi mais estável e melhor tratado pelo reator de MBBR_{série}.

A eficiência do processo em termos de remoção de matéria orgânica solúvel pode ser considerada ótima, em função das altas cargas orgânicas aplicadas. Contudo, se compararmos os três regimes, verifica-se que o Regime 3 apresentou uma C_v comparável com o regime 2 em compensação obteve maior eficiência de remoção de matéria orgânica solúvel. Observa-se ainda que o Regime 1 apresentou um maior valor de C_v e, proporcionalmente, um maior valor de eficiência de remoção para DQO dissolvida. Para o MBBR_{série1}, que é o reator no qual trabalhou com condições favoráveis a remoção de matéria orgânica, quanto maior a C_v maior foi a eficiência de remoção. A Figura V. 14 apresenta os resultados de eficiência média (η), com seus respectivos desvios padrão, para os regimes operacionais investigados.

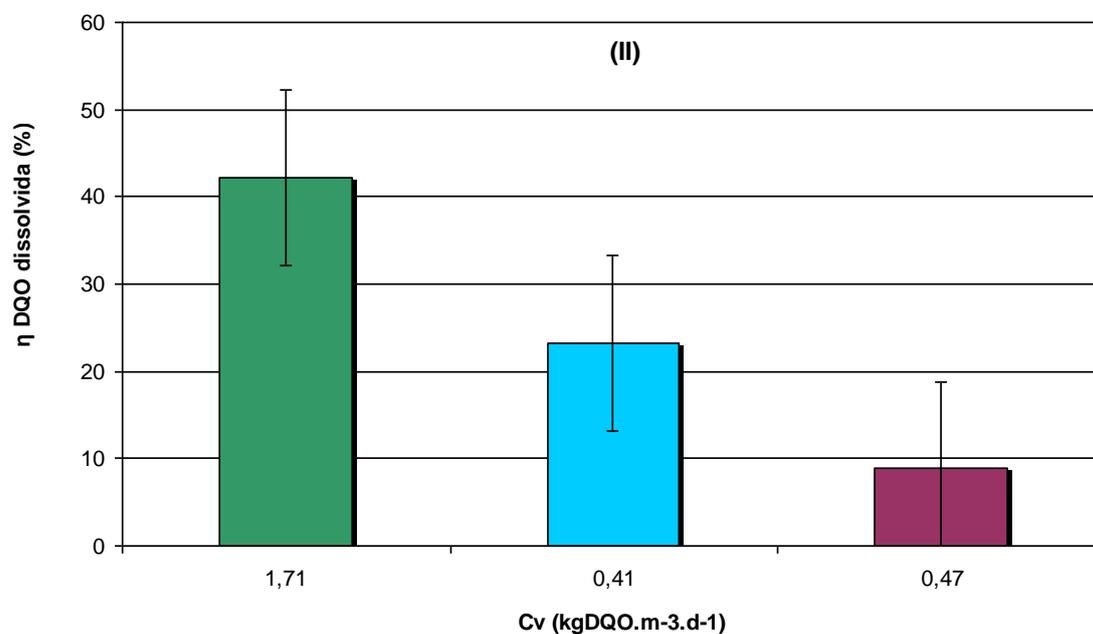
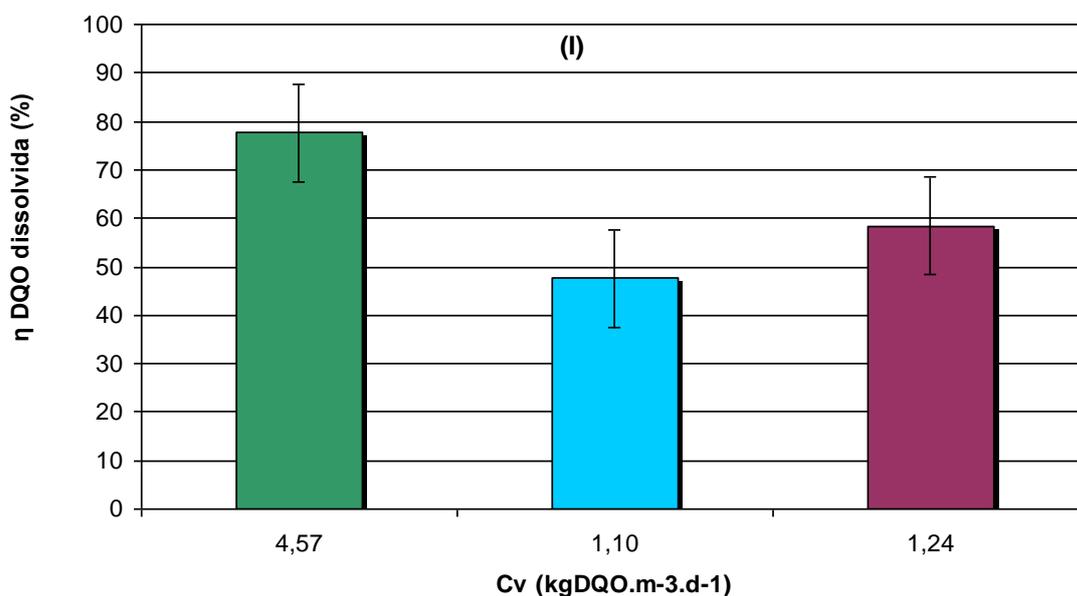


Figura V. 14: Eficiência média de remoção da DQO dissolvida em função da carga orgânica aplicada para os três regimes de operação investigados para o MBBR_{serie1} (I) e para o MBBR_{serie2} (II).

Para o Gráfico (I) da Figura V. 14, a baixa eficiência alcançada no 2º regime (47%) foi um resultado inesperado, já que o biorreator estava operando com menores cargas volumétricas C_v , é valido ressaltar, no entanto, que estas cargas são consideradas usuais para tratamentos aeróbios. Uma possível causa desse pior

desempenho para o regime 2 pode ter sido a decomposição sofrida pelo mesmo que causou este comportamento. Já para o Gráfico (II) verifica-se que a redução da carga orgânica solúvel no primeiro reator perturba o sistema no MBBR_{serie2} e a redução da C_v gera no sistema uma redução na eficiência (η), quando esta é calculada a a partir do valor de saída do MBBR_{serie1} (8,82%). Outra possibilidade seria calculá-la a partir da entrada, porém não representaria C_v real no reator e sim do sistema MBBR_{serie}.

A Tabela V. 11 sumariza dados de desempenho médio relativos à matéria orgânica solúvel com as respectivas cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas nos reatores MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}.

Tabela V. 11: Desempenho médio dos experimentos avaliados em função da carga orgânica solúvel.

Reator	Regimes	DQO dissolvida	DQO dissolvida	%	C_v aplicada	C_v removida
		Entrada	Saída		(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	
MBBR _{serie1}	1	1028±181	229±116	77,6	4,57	3,97
	2	248±93	124±64	47,6	1,10	0,72
	3	280±109	107±33	58,4	1,24	0,82
MBBR _{serie2}	1	229±116	135±168	86,8	1,71	1,49
	2	124±64	86±26	61,3	0,41	0,27
	3	107±33	95±26	63,4	0,47	0,31

Os resultados obtidos para o MBBR_{serie} podem ser considerados muito bons quando comparados com outros sistemas biológicos aerados submetidos a cargas orgânicas variadas.

5.4.5.4.2. Eficiência de remoção global de matéria orgânica no MBBR_{serie}

A eficiência de remoção do sistema MBBR_{serie} também foi monitorada avaliando-se a DQO total do afluente e do efluente tratado para os regimes investigados. Os resultados obtidos estão apresentados na .Figura V. 15.

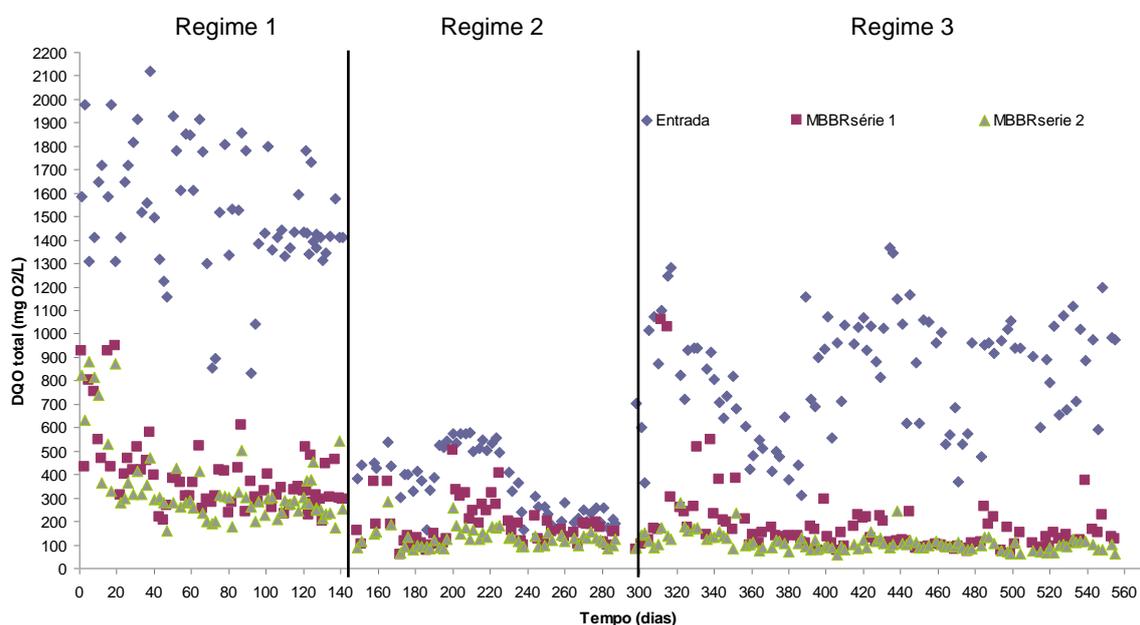


Figura V. 15: Variação da DQO total na Entrada, na saída do MBBR_{serie1} e na saída do MBBR_{serie2} para os regimes de operação 1,2 e 3.

É importante compreender que a análise global da carga orgânica leva-se em consideração a DQO total do sistema, considerado o valor bruto de matéria orgânica no sistema. Assim como ocorreu as variações na DQO dissolvida de alimentação do MBBRserie observou-se a variação nos três regimes, porém mais acentuadas no regime 1 e 3. Este gráfico da Figura V. 15 permite analisar a DQO total dos três regimes e percebe-se claramente o comportamento de cada efluente perante o reator de MBBR com nítida redução na matéria orgânica global nos reatores. O regime 3 apresentou maior robustez quando comparado aos demais regimes, principalmente, quando se trata do valor de DQO total na saída do sistema.

A eficiência do processo em termos de remoção de matéria orgânica global pode ser considerada ótima, em função das altas cargas orgânicas aplicadas. Contudo, se compararmos os três regimes, verifica-se que o Regime 2 apresentou o

menor valor de Cv contudo apresentou também uma menor eficiência de remoção de matéria orgânica global. O regime 3 apesar de um valor intermediário de Cv apresentou maior eficiência do que os demais regimes. Novamente considerado um sistema mais robusto e estável dos três regimes estudados. A Figura V. 16 apresenta os resultados de eficiência média (η), com seus respectivos desvios padrão, para os regimes operacionais investigados.

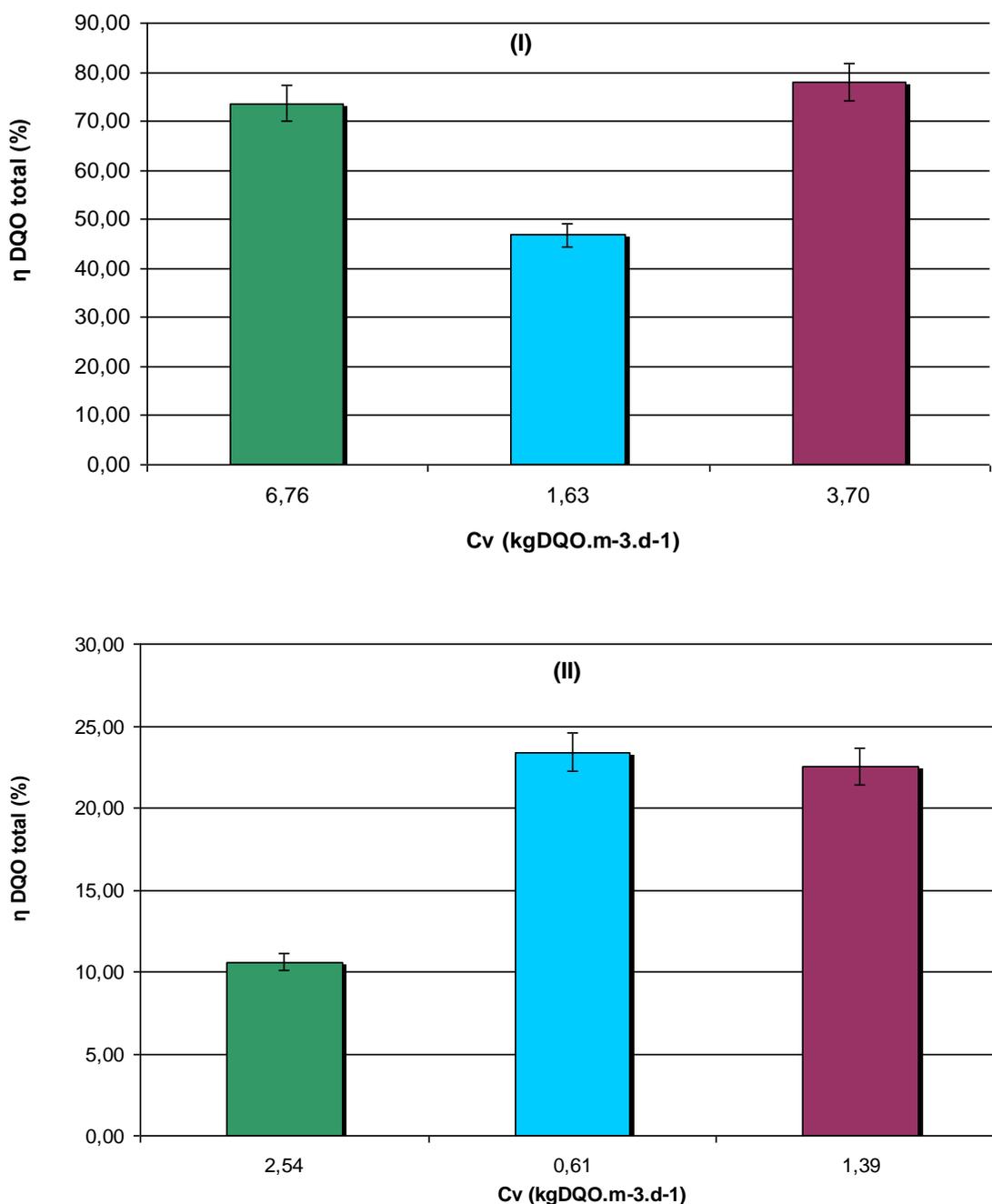


Figura V. 16: Eficiência média de remoção da DQO total em função da carga orgânica aplicada para os três regimes de operação investigados para o MBBR_{serie1} (I) e para o MBBR_{serie2} (II).

Para o Gráfico (I) da Figura V. 16, a baixa eficiência alcançada no 2º regime (47%) foi um resultado inesperado assim como aconteceu para os valores da carga solúvel, pois sabe-se que nos sistemas biológicos a tendência é que o baixa carga orgânica gera altos valores de eficiência de remoção. Uma possível causa desse desempenho para o regime 2 foi devido a decomposição sofrida pelo mesmo que causou este comportamento. Já para o Gráfico (II) verifica-se que a redução da carga orgânica global no regime 1 foi superior aos demais regimes 2 e 3, entretanto há correspondência entre o valor de C_v e a eficiência do sistema. Por exemplo, no regime 2 a eficiência atingiu em torno de 22% de remoção da carga orgânica global. Este valores ao $MBBR_{serie2}$ foram calculados a partir do efluente tratado de saída do $MBBR_{serie1}$ e desta forma a apresentam baixos valores para C_v e η .

A Tabela V. 12 sumariza dados de desempenho médio relativos à matéria orgânica global com as respectivas cargas orgânicas volumétricas aplicadas e removidas nos reatores $MBBR_{serie1}$ e $MBBR_{serie2}$.

Tabela V. 12: Desempenho médio dos experimentos avaliados em função da carga orgânica global submetida ao sistema $MBBR_{serie}$.

Reator	Regimes	DQO total Entrada	DQO total Saída	(%)	C_v aplicada	C_v removida
					(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	
$MBBR_{serie1}$	1	1521±267	396±168	73,60	6,76	5,23
	2	396±137	186±93	46,82	1,63	1,05
	3	186±243	177±153	77,97	3,70	3,21
$MBBR_{serie2}$	1	396±168	344±167	10,60	2,54	1,96
	2	186±93	130±41	23,37	0,61	0,40
	3	177±153	110±37	22,52	1,39	1,21

Os resultados obtidos para a carga orgânica global são mais robustos quando se compara as carga orgânicas solúvel do sistema para o $MBBR_{serie}$ e podem ser considerados muito bons quando comparados com outros sistemas biológicos aerados submetidos a cargas orgânicas variadas.

Na Figura V. 17 é apresentada uma curva de tendência para os regimes estudados no $MBBR_{serie}$, que claramente aponta para acentuada queda de eficiência da remoção de DQO quando cargas orgânicas elevadas são aplicadas.

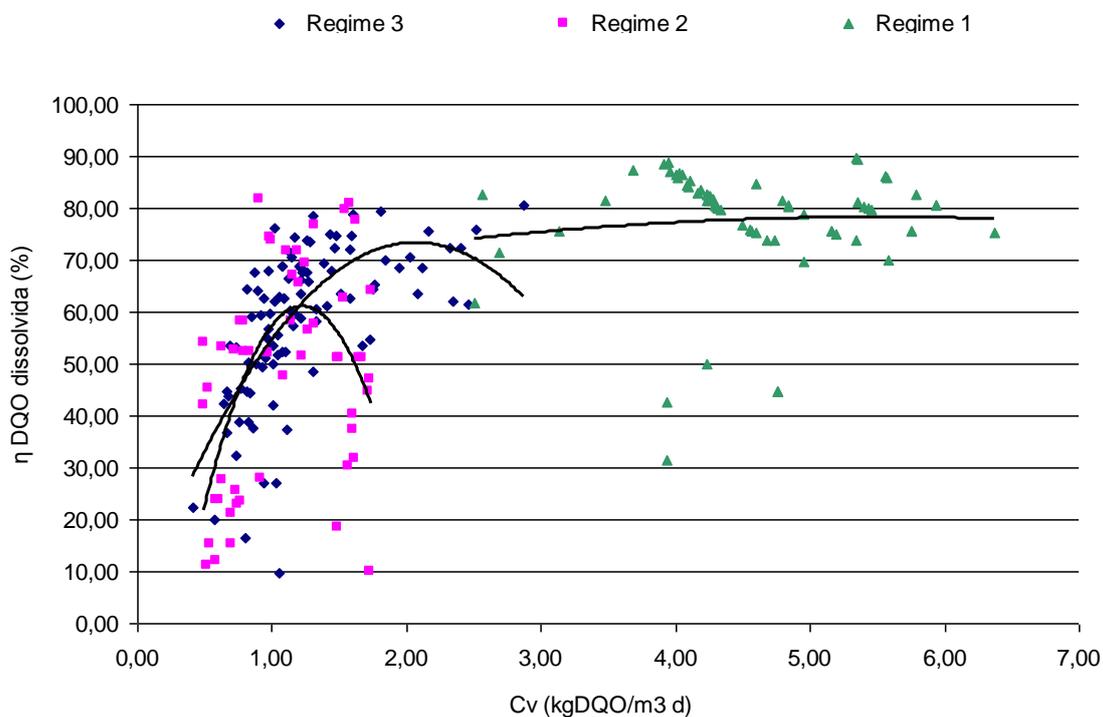


Figura V. 17: Curva de tendência da eficiência para os três regimes em função da carga orgânica no $MBBR_{serie}$.

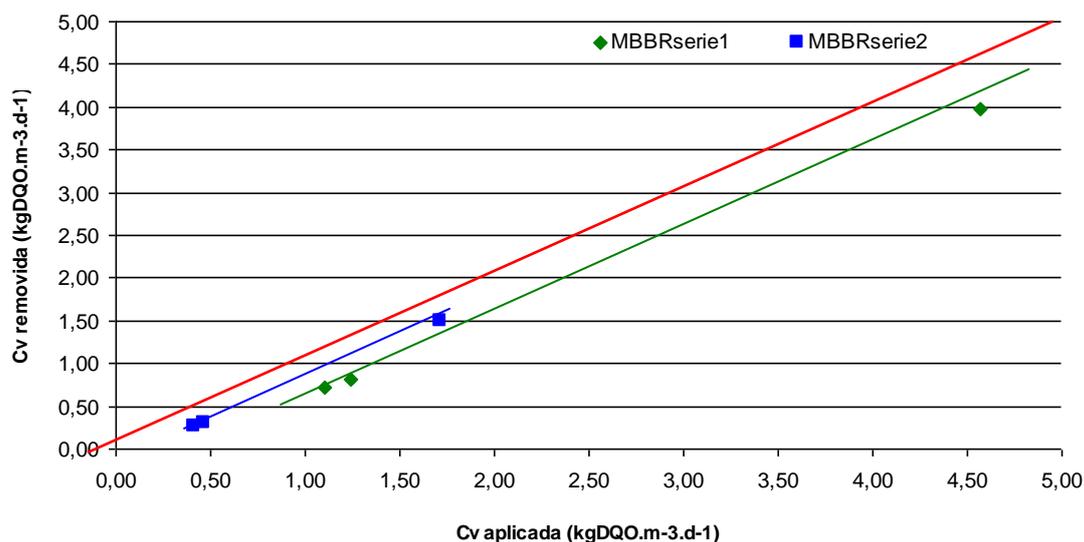
O Regime 3 apresentou uma curva de tendência da eficiência do sistema mais próximo de uma curva de tendência desejada, com aumento da carga orgânica e baixa queda na eficiência do sistema. O regime 2 apresentou uma semelhante ao regime 3, porém se verifica uma tendência muito acentuada de redução de eficiência de remoção de carga orgânica com o aumento de C_v . O regime 1 foi o único sistema em comparação que apresentou uma curva com pequena variação da eficiência de remoção, entretanto um comportamento pouco vantajoso quando se compara a capacidade operacional do processo de $MBBR_{serie}$.

Segundo SANT'ANNA JUNIOR (2010) o desenvolvimento na área dos reatores aeróbios têm buscado alterar a curva de tendência para permitir ampliar a faixas de carga orgânica operacional que assegurem remoções suficientemente altas de DQO.

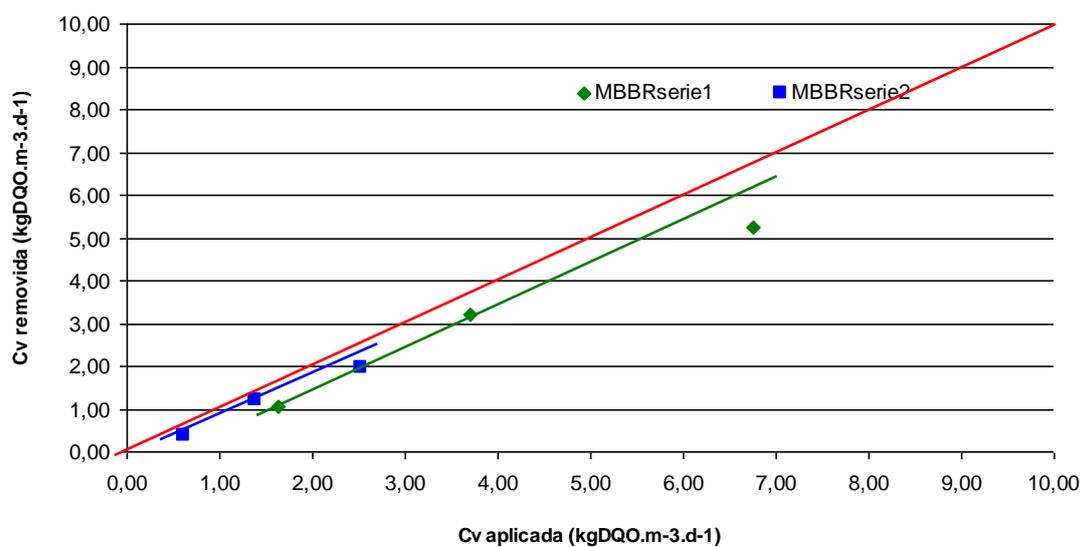
Poucos reatores aeróbios conseguem operar com diferentes cargas orgânicas e manter a eficiência elevada de remoção de matéria orgânica, como os reatores de

MBBR, cujos resultados neste trabalho para os diferentes efluentes conseguiu aproximar o aumento da carga orgânica volumétrica do sistema com uma baixa queda na eficiência de remoção, conforme é relatado por SANT'ANNA JUNIOR (2010) e a explicação está na operação com biofilme finos em suportes móveis, mecanismos similar também ocorre com reatores do tipo leito fluidizado e *air-lift*.

Na Figura V. 18 os resultados são expressos em termos de CV aplicada versus CV removida.



(I)



(II)

Figura V. 18: Carga orgânica volumétrica removida versus carga orgânica volumétrica aplicada no MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2} para os três regimes onde (I) solúvel e (II) global.

Constata-se que o aumento da carga orgânica aplicada provoca leve queda na capacidade do reator de remover DQO, entretanto esta queda pode ser considerada pequena, revelando robustez do reator e capacidade de processar cargas diferenciadas com bom desempenho na remoção de carga orgânica.

A capacidade de manter boas eficiências de remoção de DQO para ampla faixa de cargas orgânicas foi observada por ØDEGAARD (2006), em trabalho com os suportes K1 e K2 Kaldnes®.

Outra análise importante é quando se relaciona a eficiência de remoção de DQO com a carga orgânica superficial aplicada (C), como indicado na Figura V. 19.

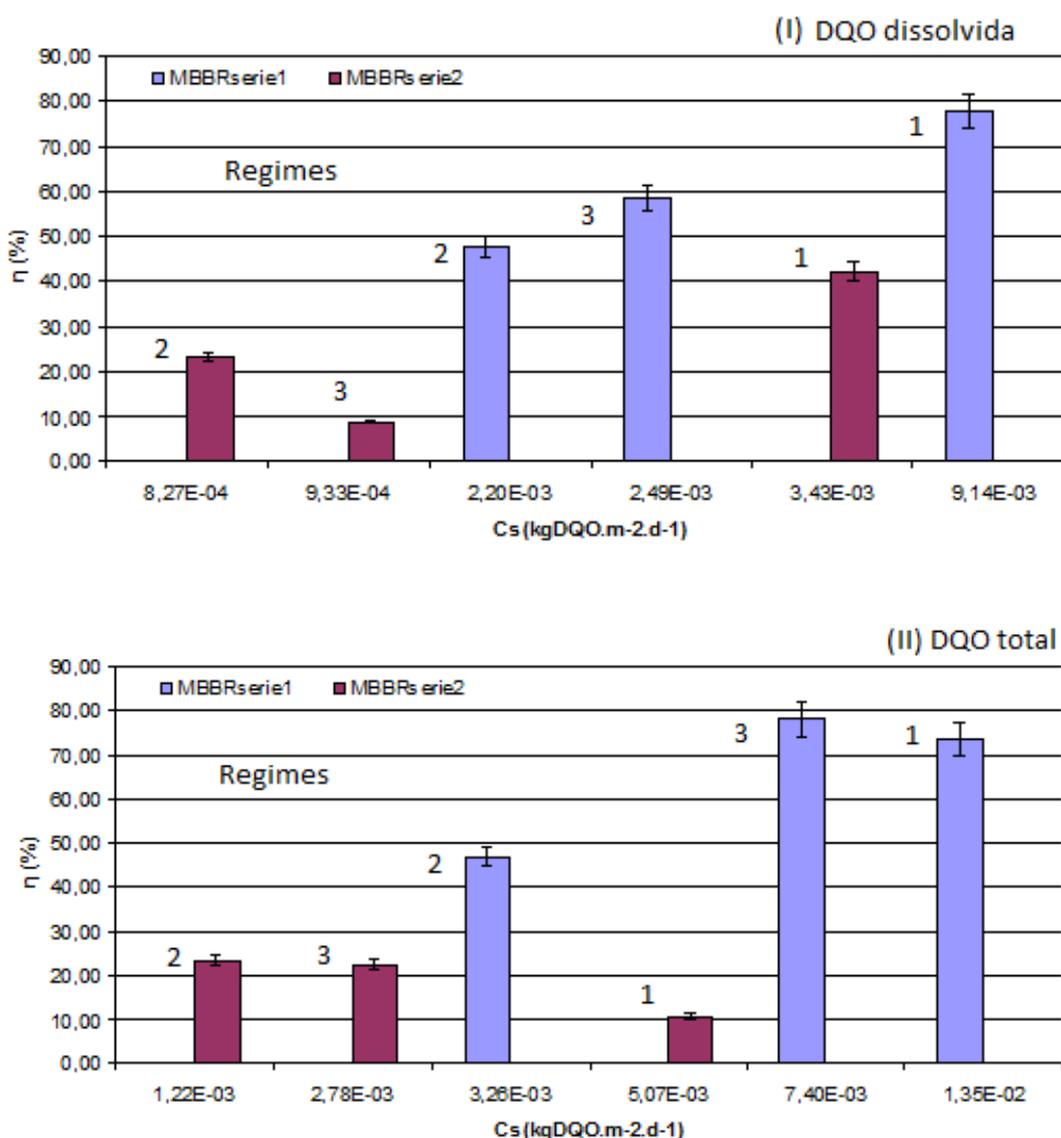


Figura V. 19: Eficiência de remoção de DQO dissolvida (I) e total (II) versus carga orgânica superficial aplicada no reator para os regimes estudado no MBBR_{serie}.

Observa-se que a carga orgânica superficial que é aplicada ao sistema de MBBR_{serie} apresenta um comportamento muito interessante para os regimes estudados., quando se trabalha com efluentes similares porém com cargas diferentes. Observa-se para o MBBR_{serie1} que quanto maior a carga orgânica superficial solúvel do sistema maior foi a eficiência de remoção, entretanto, para o MBBR_{serie2} o regime 3 não seguiu este comportamento. Quando se analisa o valor da carga orgânica superficial global do MBBR_{serie} verifica-se que o comportamento é proporcional ao aumento de η proporcional ao aumento de C_s , apenas o Regime 3 apresentou uma maior média de valor de remoção do que o Regime 1, contudo na faixa de desvios podem ser considerados iguais.

A carga orgânica superficial considera a área superficial específica dos suportes e representa a distribuição desta carga no biofilme do sistema. Fica evidente que o MBBR_{serie1} e suas condições aplicadas são favoráveis a remoção de carga orgânica e que com o MBBR_{serie2} devido aos objetivos deste reator a remoção de matéria nitrogenada apresenta variações nos resultados comparativos entre cargas orgânicas e eficiência. Entretanto, ambos foram sistemas respectivos ao tratamento destes efluentes da indústria de petróleo.

5.4.5.5. Remoção de Nitrogênio no MBBR_{serie}

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR) tem sido aplicado de forma extensiva no tratamento de efluentes para remoções de DBO, DQO e nutrientes, principalmente, o nitrogênio, tanto nas etapas de nitrificação como de desnitrificação de diversos tipos de efluentes industriais ou domésticos. O fósforo que também é um nutriente e poderia ser removido no processo biológico, devido as exigências legais referente a concentração final para lançamento em corpo receptor em todo o mundo, o MBBR se apresenta como interessante alternativa quando combinado com processos de precipitação química (físico-químicos).

Em relação aos padrões de qualidade dos parâmetros de nutrientes sabe-se a nível de regulação de órgão ambientais brasileiro que os valores de fósforo não estão estabelecido em CONAMA (2005) e CONAMA (2011) e a nível estadual, em se tratando de descarte de efluente em corpo receptor, conforme FEEMA (1986), no Rio de Janeiro o padrão de qualidade estabelecido para lançamento de efluente é de valor máximo de concentração de 1,0 mg/L de fósforo instituído pela Norma técnica da

antiga FEEMA, hoje INEA. Em se tratando de nitrogênio tem-se os valores de 20mg/L estabelecido a nível Federal e 10 mg/L estabelecido a nível estadual.

Assim, observando os resultados para a remoção de nitrogênio do MBBR_{serie}, percebe-se que os valores encontrados para os efluentes tratados neste sistema foram satisfatório em sua maioria quanto aos padrões de qualidade ambientais destes órgãos. Na tabela é possível verificar o atendimento aos diferentes legislações quanto ao parâmetro nitrogênio no sistema

Diversos fatores apresentam influência direta na atividade nitrificante, como as citadas encontram-se pH, temperatura, alcalinidade, concentração de oxigênio dissolvido e relação C/N. Assim verificar estas condições no controle analítico do reator de MBBR foi essencial para compreender os altos valores de remoção de nitrogênio dos sistemas, principalmente com o ultimo reator no terceiro regime de trabalho.

Conforme cita METCALF e EDDY (1991), pensando nas reações de nitrificação apresentadas no Capítulo III desta tese é possível estimar um consumo aproximado de 4,3 mg O₂ por mg de nitrogênio amoniacal oxidado a nitrato e uma grande quantidade de alcalinidade também é consumida: 8,64 mg HCO₃⁻ por mg de nitrogênio amoniacal oxidado, podendo reduzir o pH do meio. Daí explicar os valores de pH que serão discutidos posteriormente para o MBBR_{serie} com os diferentes regimes.

Sabendo que os valores médios de N-NH₄⁺ para o Efluente A de 36,9 mg/L, para o Efluente B de 17,3 mg/L e para o Efluente C de 42,9 mg/L pode-se realizar uma comparação com os valores de alcalinidades dos efluentes de alimentação que foram determinados para os diferentes efluentes e verificou-se que a alcalinidade do Efluente A é de 270 mg/L superior aos valores encontrados para os demais efluente B de 40 mg/L e para o efluente C de 98 mg/L. Se aplicarmos a análise proposta por METCALF e EDDY (1991) percebe-se que há necessidade de viabilizar alcalinidade para o processo de nitrificação apenas no Regime 2 e 3, pois o regime 1 atende a necessidade de alcalinidade necessária.

Durante toda investigação utilizada para os diferentes efluentes da refinaria de petróleo foi tentado viabilizar a menor alteração possível no sistema de tratamento, daí foi tentado não alterar a alcalinidade do meio para não promover incremento no custo do tratamento. Entretanto, no efluente C foi realizada a alteração na alcalinidade do meio, que não foi promovida no Efluente B porque este efluente entre outras identificações foi percebido sua decomposição ao longo do período o que dificultou

muito nas determinações das condições operacionais do MBBR e no próprio desenvolvimento do tratamento.

É importante ressaltar que a adição de NaCO_3 além de servir como fonte de carbono inorgânico para as bactérias autotróficas nitrificantes, permitiu atingir níveis de alcalinidade que minimizaram as quedas bruscas no valor de pH.

HEM et al. (1994) aplicaram o sistema MBBR para estudar também a nitrificação em escala laboratorial, utilizando efluente sintético e seus resultados mostraram que quando a alcalinidade está presente em excesso e não há presença de matéria orgânica, tanto o íon amônio quanto a concentração de oxigênio dissolvido podem ser limitantes da taxa de nitrificação. Esta situação foi observada em partes nos resultados, visto que o efluente B apresentou baixa concentração de matéria orgânica e era um dos regimes que possuíam a necessidade de alteração na alcalinidade.

Foi retirada amostra no 27º dia de operação nas saídas do $\text{MBBR}_{\text{serie1}}$ e do $\text{MBBR}_{\text{serie2}}$ e analisadas em um cromatógrafo iônico. Destaca-se que a amostra é de um período anterior ao procedimento de alcalinização do efluente. Não foi possível realizar novamente a análise porque houve um problema técnico no equipamento, porém acredita-se que os resultados corroboram com a eficiência do processo de nitrificação pelo $\text{MBBR}_{\text{serie}}$, considerando que após o aumento da alcalinidade, as concentrações dos íons nitrito e nitrato seriam maiores. Durante a operação com o efluente C foram determinadas as concentrações de nitrato e nitrito, conforme é observado na Tabela V.13.

Tabela V. 13: Resposta obtido nos cromatogramas de amostras do efluente C bruto, na saída do $\text{MBBR}_{\text{serie1}}$ e na saída do $\text{MBBR}_{\text{serie2}}$ no 27º dia de operação.

Íons	Sinal no Cromatograma da amostras do efluente C ($\mu\text{S}/\text{min}$)		
	Bruto (Entrada)	Saída do $\text{MBBR}_{\text{serie1}}$	Saída do $\text{MBBR}_{\text{serie2}}$
Nitrito	N. D.	6,253	6,160
Nitrato	8,767	8,717	8,627

Os cromatografias não foram inseridos neste trabalho devido a baixa resolução que apresentavam e desta forma os picos e os respectivos sinais apresentados foram descrito na Tabela V.13.

Conforme observado, para o efluente C bruto não foi identificado a presença de nitrito e um pequeno sinal correspondente a concentração de nitrato em baixa concentração. Na saída do MBBR_{serie1} observa-se ainda uma baixa concentração de nitrato praticamente similar a da entrada, contudo, percebe-se o surgimento de uma concentração de nitrito no meio, proveniente da ação microbiana. Na saída do MBBR_{serie2} observa-se um aumento na concentração de nitrato e uma baixa concentração de nitrito.

Estes resultados de remoção de nitrogênio corroboram com demais estudos que verificaram a aplicação de efluentes em reatores de MBBR do nosso grupo de pesquisa como os apresentados por REIS (2007), BASSIN (2008), VENDRAMEL (2009), SCHEINEDER (2010) e DIAS (2011), que foram desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa e identificaram também os micro-organismos em reatores de leito móvel com biofilme.

Conforme relatado por ISOLDI & KOETZ (1998) a alcalinidade e a concentração de oxigênio dissolvido também influenciam a cinética de nitrificação destes reatores de MBBR e o melhor desempenho das bactérias nitrificantes (autotróficas) pode ser encontrado na relação DQO:N do efluente deve ser menor que 3, a concentração de OD maior que 3,5 mg.L⁻¹ e a temperatura entre 28 e 36 °C.

Para a completa remoção do nitrogênio amoniacal presente em efluentes, posteriormente à etapa de nitrificação, ocorre à etapa de desnitrificação. Vários autores investigaram a aplicação do MBBR nesta etapa de remoção de nitrogênio, e mesmo não sendo foco neste trabalho, devem ser considerados (RODGERS & XIN-MIN, 2004, LABELLE *et al.*, 2005, SALVETTI *et al.*, 2006, LUOSTARINEN *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2006)

Os resultados apresentados para a remoção de N-NH₄⁺ apresentaram valores compatíveis com outros trabalhos que utilizaram efluentes com cargas similares, como por exemplo, LI *et al.* (2011) que utilizaram um reator de MBBR único com 48 a 32h de TRH obtiveram remoção de nitrogênio de 93% para um efluente com concentração de entrada no sistema de 182–259 mg/L de N-NH₄⁺.

Os microrganismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, com ponto ótimo de operação entre 7,5 e 8,6 (METCALF e EDDY, 1991), desta forma foi realizado um controle analítico para os valores de pH do sistema de MBBR, conforme é apresentado na Figura V.12.

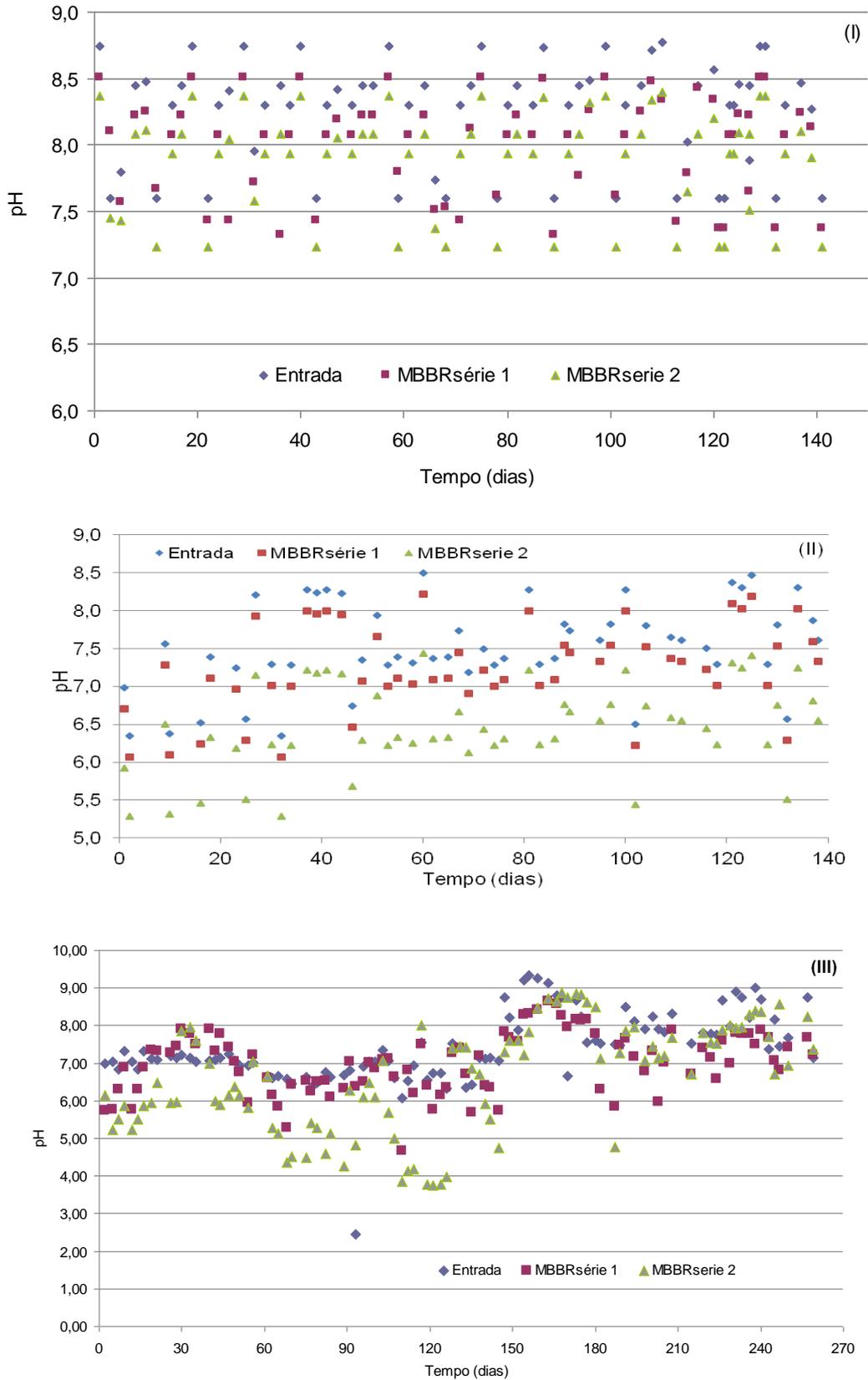


Figura V. 20: Valores de pH a montante e jusante ao MBBR_{série} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III)

Os resultados da Figura V. 20 foram apresentados sem os devidos erros analíticos para que não dificultasse a interpretação do comportamento dos reatores devido ao excesso de pontos e informações nos gráficos. Entretanto todos os devidos erros analíticos e desvios padrões das médias foram calculados e interpretados na análise.

Cabe mencionar que o controle de pH é imprescindível quando se trata da nitrificação no reator MBBR. Por mais que o meio utilizado para o ensaio contivesse quantidades razoáveis de carbonato de sódio para suprir boa alcalinidade ao meio, não foi possível driblar a queda de pH, que é inerente ao processo nitrificante, contudo, como se pode observar na Figura V.21 o valor do pH no efluente da alimentação e saída do MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2} por mais que houvesse redução no valor durante o três regimes estudados verifica-se que valores são relativamente constantes, exceto no terceiro regime que necessitou de um aumento da alcalinidade para garantir eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

Geralmente, a tendência do pH em reatores biológicos é o seu decaimento após o processo biológico, em consequência das reações metabólicas de assimilação de substrato e consumo de nutrientes que produzem íons hidrogênio, que naturalmente leva a sua redução, porém em uma pequena faixa de variação conforme foi observado para os três diferentes regimes, por exemplo, para o efluente A, o valor médio do pH na entrada foi 8,24 na saída do MBBR_{serie1} 8,01 e na saída do MBBR_{serie2} foi 7,87. Para o efluente B na entrada o valor de 7,52 na saída do MBBR_{serie1} tínhamos 7,24 e na saída do MBBR_{serie2} foi 6,46. Já para o efluente C tem-se na entrada foi 7,4 na saída do MBBR_{serie1} 7,0 e na saída do MBBR_{serie2} foi 6,6.

Os valores de pH encontrado no efluente tratado, conforme METCALF e EDDY (1991), encontram-se dentre das faixas aceitáveis para favorecer a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Algumas vezes foi possível verificar uma leve queda no pH do efluente tratado, que dentre outros motivos, é ocasionada pelo desenvolvimento da nitrificação, que conforme RUSTEN *et al.* (2006), consome alcalinidade podendo reduzir o valor do pH.

5.4.5.6. Remoção de turbidez no MBBRserie

Na Figura V. 21 são apresentados os valores de turbidez a montante e jusante ao MBBR_{serie} durante o período de operação para os efluentes A, B e C.

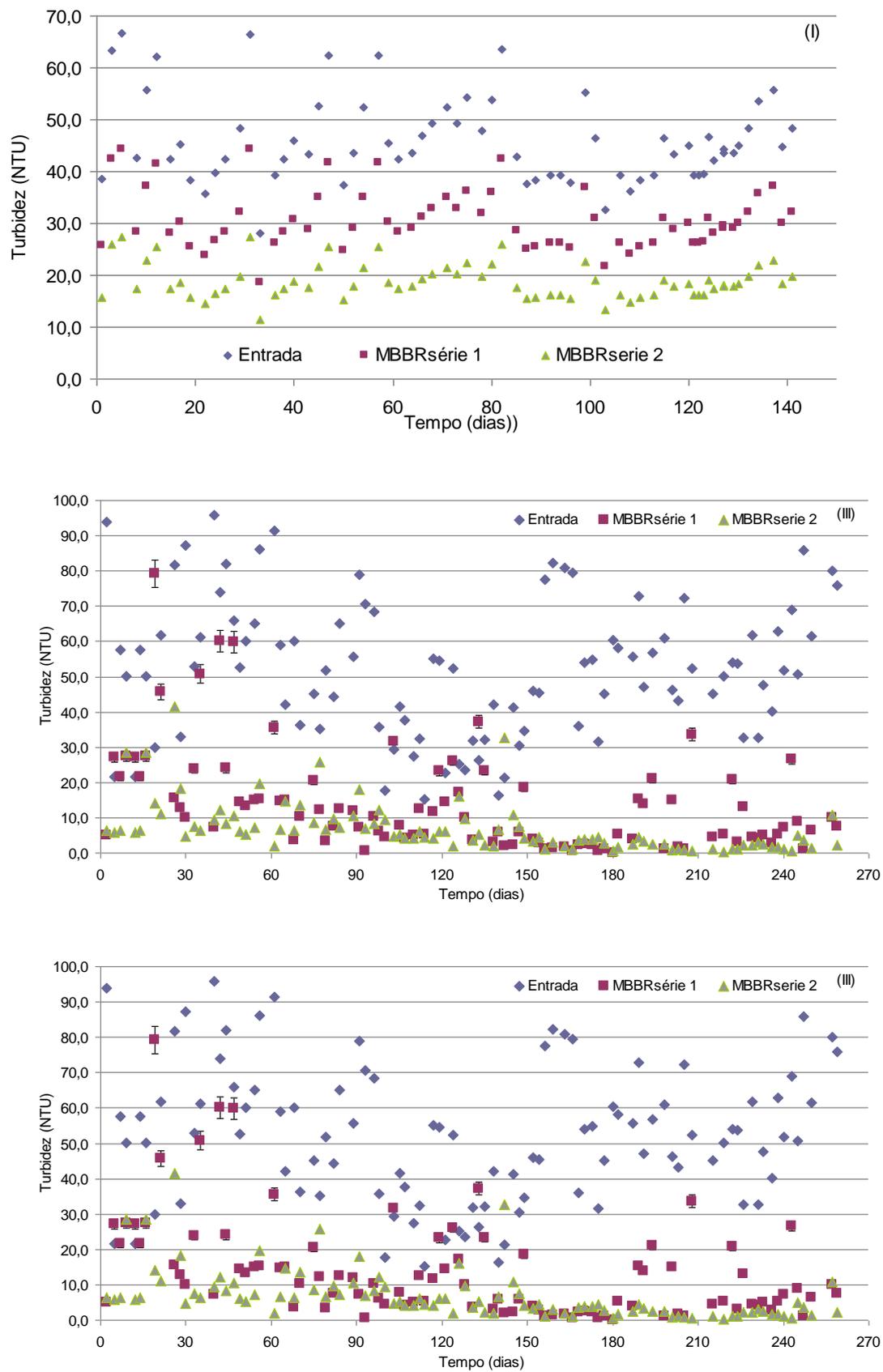


Figura V. 21: Valores de turbidez a montante e jusante ao MBBR_{série} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).

A relação entre turbidez e a qualidade de um efluente reflete a uma das principais características física de amostras líquidas, decorrente da presença de substâncias em suspensão, finamente divididos ou em estado coloidal, e da presença de micro-organismos.

Durante a operação com o efluente A verifica-se que a turbidez foi reduzida após o tratamento no MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2} de um valor médio de 46,9 para 18,9. Para o efluente B o valor médio de turbidez reduziu de 34,8 para 11,2 NTU após o sistema de MBBR_{serie}. Já para o efluente C a redução foi de 52,4 para 6,9 NTU. O efluente C apresentou a melhor remoção percentual, 87%, em comparação ao efluentes A e B que apresentaram 59 e 68%, respectivamente.

A turbidez dos efluentes brutos apresenta uma variabilidade em função de alterações, como sedimentação, degradação durante o armazenamento, entre outras. Essa variabilidade faz parte deste trabalho, uma vez que não é possível coletar o efluente diariamente da ETRI para alimentar os reatores de bancada.

5.4.5.7. Quantificação pela determinação de sólidos voláteis

A Figura V. 22 e a Figura V.24 apresenta respectivamente os resultados obtidos em termos de sólidos voláteis e totais para a biomassa aderida ao MBBR_{serie} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).

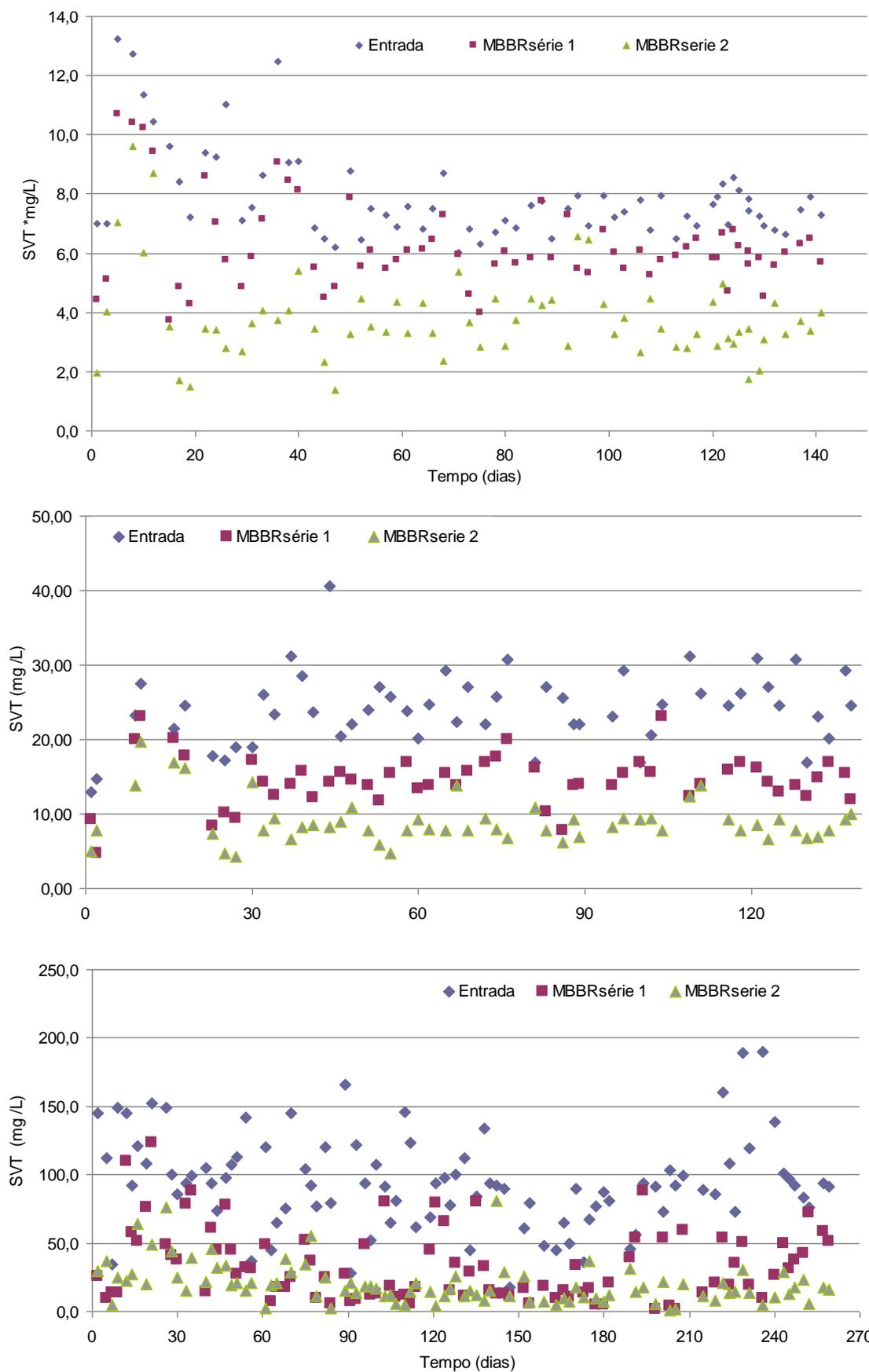


Figura V. 22: Sólidos voláteis para a biomassa aderida ao MBBR_{serie1} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).

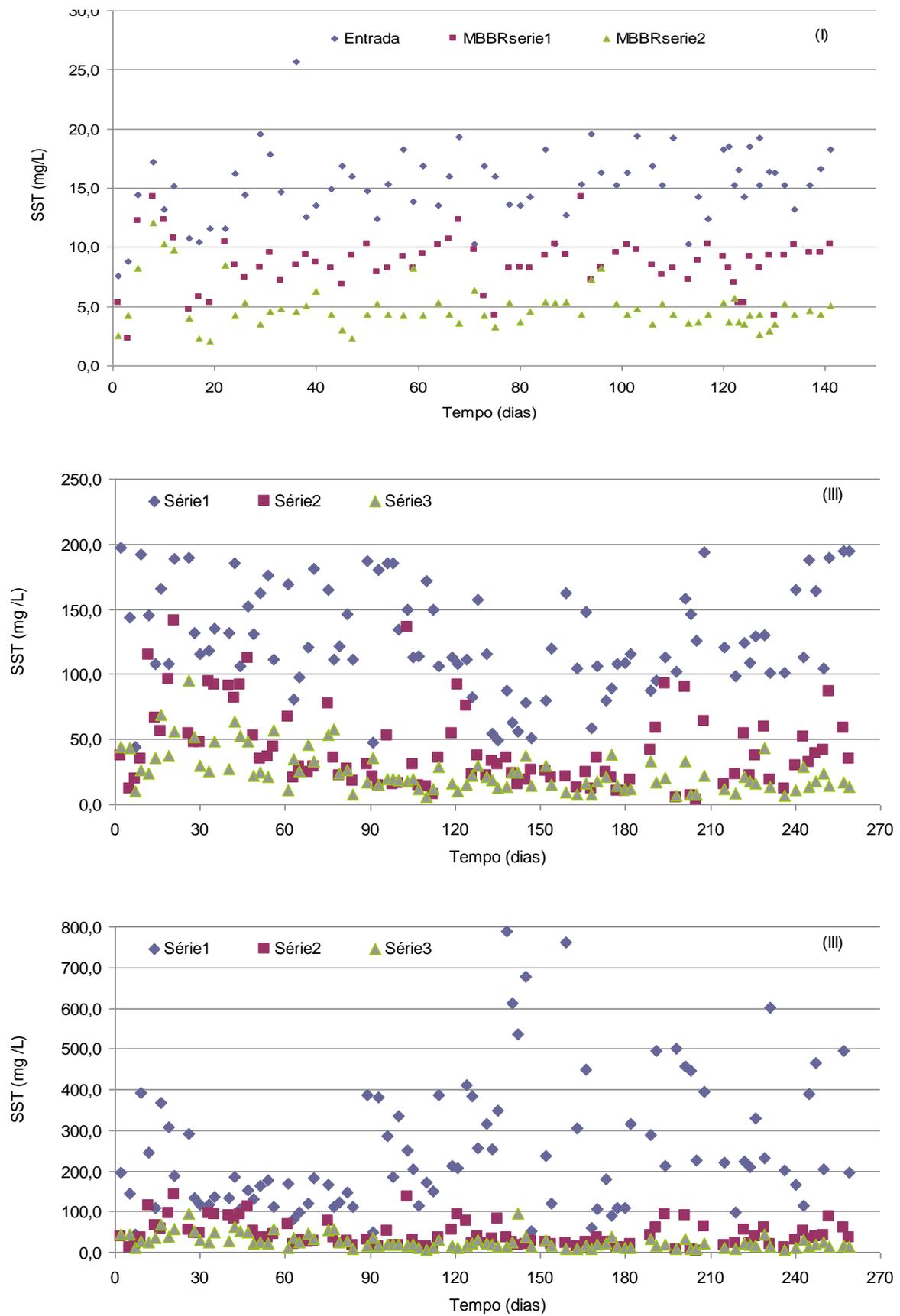


Figura V. 23: Sólidos suspensão total para a biomassa aderida ao MBBR_{serie1} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).

Na Figura V. 22 verifica-se que para os três efluentes houve uma redução na concentração de sólidos voláteis totais em função da passagem pelos reatores em série. Para o efluente A tinha-se um valor médio de SVT de 7,89 mg/L, 6,23 mg/L na saída do MBBR_{serie1} e 3,79 na saída do MBBR_{serie2}. Para o efluente B bruto tinha-se um valor médio de SVT de 24,13 mg/L, 14,58 na saída do MBBR_{serie1} e 9,00 na saída do MBBR_{serie2}. Para o efluente C bruto tinha-se um valor médio de 94,11 mg/L, 33,60mg/L para saída do MBBR_{serie1} e um valor médio de 20,13 na saída do MBBR_{serie2}.

Na Figura V.24 verifica-se que para os três efluentes houve uma redução na concentração de sólidos em suspensão totais ao longo dos três regimes estudados. Para o efluente A tinha-se um valor médio de SST na entrada de 15,25 mg/L, 8,62 mg/L na saída do MBBR_{serie1} e 4,86 mg/L na saída do MBBR_{serie2}. Para o efluente B bruto tinha-se um valor médio de SST de 35,80 mg/L, 10,52 mg/L na saída do MBBR_{serie1} e 6,60 mg/L na saída do MBBR_{serie2}. Para o efluente C bruto tinha-se um valor médio de 127,20 mg/L, 41,95 mg/L para saída do MBBR_{serie1} e um valor médio de 25,23 mg/L na saída do MBBR_{serie2}.

A remoção média de SVT no Regime 1 foi em torno de 21 e 51%, para o regime 2 as remoções representam uma eficiência de 16 e 14%, e para o Regime 3 corresponde a 62 e 76% para os reatores MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}, respectivamente. Sabe-se que o valor de correspondente ao MBBR_{serie2} foi calculado considerando entrada e saída final e não o valor aplicado do MBBR_{serie1} ao MBBR_{serie2}.

A concentração de sólidos voláteis totais é um parâmetro importante para identificar principalmente matéria orgânica dissolvida e que poderá contribuir em grande parte na assimilação pelos micro-organismos e a concentração de sólidos suspensos totais é outro parâmetro importante e que está associado a matéria orgânica particulada em suspensão. A maior eficiência de remoção foi obtida para o efluente C atingindo valores superiores a 80%.

Com o objetivo de verificar o comportamento da concentração de sólidos e a influencia deste parâmetro na eficiência do processo de tratamento biológico por MBBR a Figura V. 24 apresenta os resultados referentes a razão entre os sólidos voláteis e os sólidos suspensos totais (Razão SVT/SST).

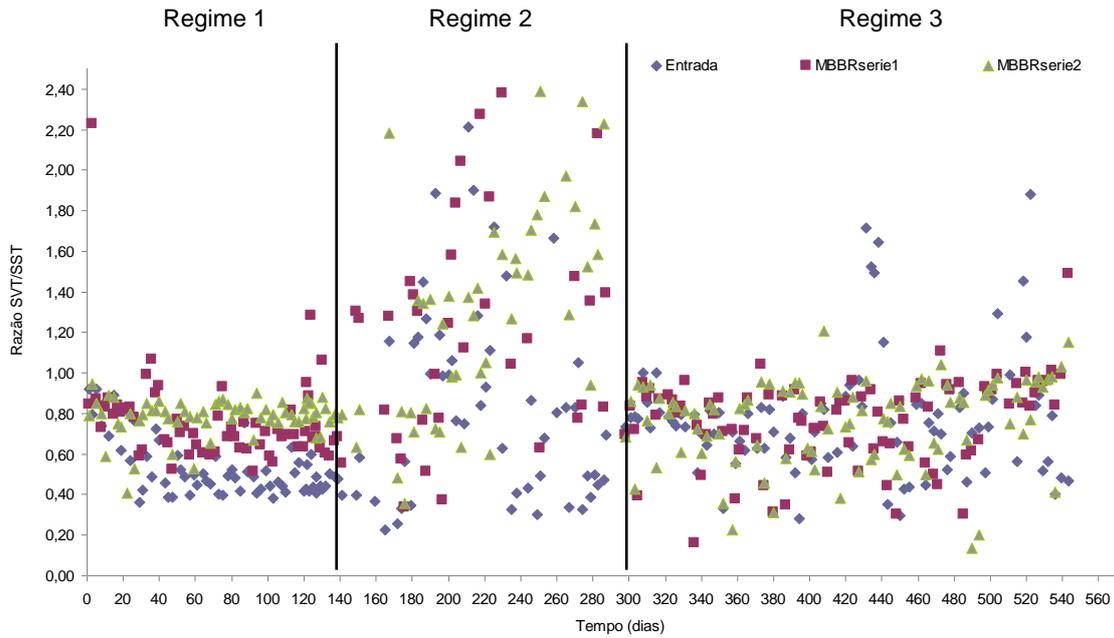


Figura V. 24: Variação da razão SVT/SST para os regimes 1, 2 e 3 no reator $MBBR_{serie}$.

Observa-se que a concentração da biomassa em suspensão no efluente do reator é relativamente baixa, variando na maioria dos regimes investigados. Essa é uma característica dos MBBRs, já que a maioria da biomassa presente no reator encontra-se aderida ao suporte e a variação dos sólidos em suspensão ocorreu na entrada do reator apenas. A relação SVT/SST manteve-se na faixa de 0,8 a 1,0 para todos os três regimes, indicando que o lodo em suspensão é pouco mineralizado.

O cálculo da produção específica de lodo (Y), que é dada pela quantidade de biomassa gerada no meio (mgSSV) pela quantidade de matéria orgânica removida no processo (mgDQOremovida). A Figura V. 25 mostra os valores médios de Y e seus respectivos desvios padrão para os regimes investigados.

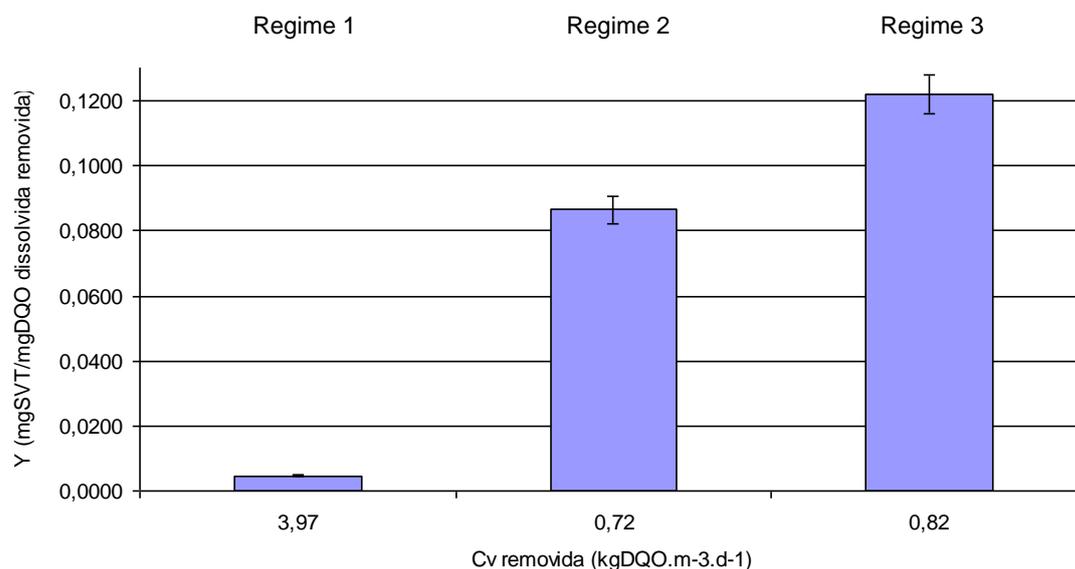


Figura V. 25: Produção específica de lodo Y (mgSSV/mgDQO dissolvida removida) observada para a operação do MBBRserie nos tres regimes estudados.

Levando-se em conta os desvios observados, foi constatada influência da carga orgânica volumétrica aplicada na produção específica de lodo. Alguns trabalhos verificaram essa influência para reatores de leito fluidizado (TAVARES, 1992 e SIMÕES, 1994). Nos poucos trabalhos encontrados com MBBRs para remoção de matéria orgânica não foram encontradas referências específicas para a produção de lodo. Os valores de Y obtidos neste estudo, para os regimes, se situaram inferiores a 0,12 mgSSV/mgDQO dissolvida removida. Os valores de produção específica de lodo obtidos são bem inferiores aos obtidos em sistemas de lodos ativados convencionais, 0,4-0,6 mgSSV/mgDQO dissolvida removida (METCALF & EDDY, 1991).

5.4.5.8. Remoção de fenol no MBBR_{serie}

Os três diferentes efluentes industriais estudados apresentaram concentrações de fenol em diferentes escalas e para os três efluentes foi observada a sua remoção. Na Figura V. 26 são apresentados os valores de concentração de fenol a montante e jusante ao MBBR_{serie} durante o período de operação para cada efluente.

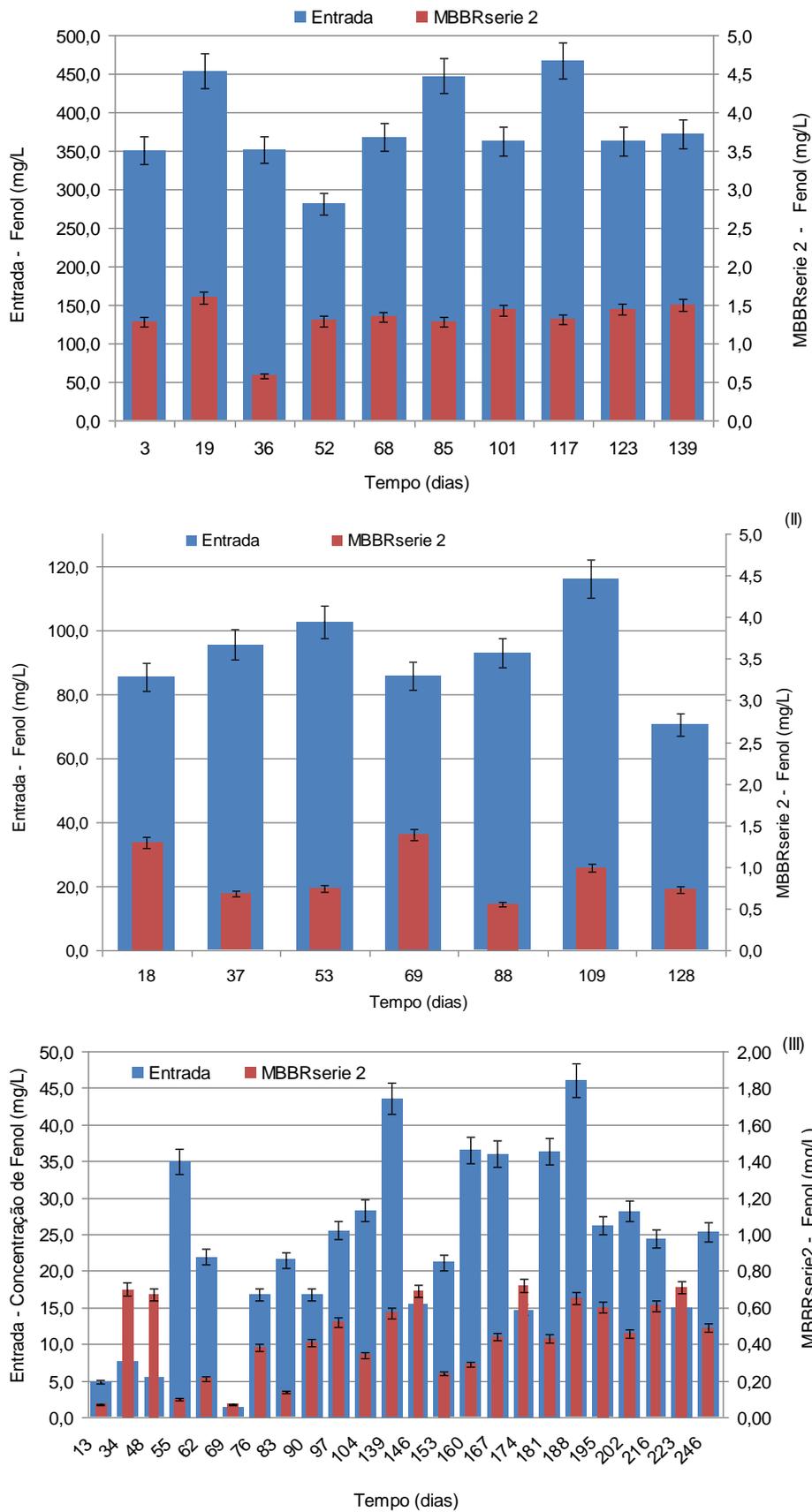


Figura V. 26: Valores de concentração de fenol a montante e jusante ao MBBR_{serie} quando alimentado com os efluentes A (I), B(II) e C (III).

O efluente A bruto apresentou uma concentração média de fenol de 381,24 mg/L e após os MBBR_{serie} esteve em 1,30 mg/L, o que representa um valor médio de remoção em torno de 99%. O efluente B apresentou uma concentração média de fenol de 92,57 mg/L e após os MBBR_{serie} foi de 0,91 mg/L, que representa uma remoção média em torno de 99%. Já para o efluente C bruto a concentração média de fenol foi de 27,07 mg/L e após os MBBR_{serie} foi de 0,44 mg/L o que indica uma remoção média de 97%. Na Figura V. 27 são apresentados valores de concentração de fenol da entrada e saída do MBBR_{serie} para os efluentes A, B e C.

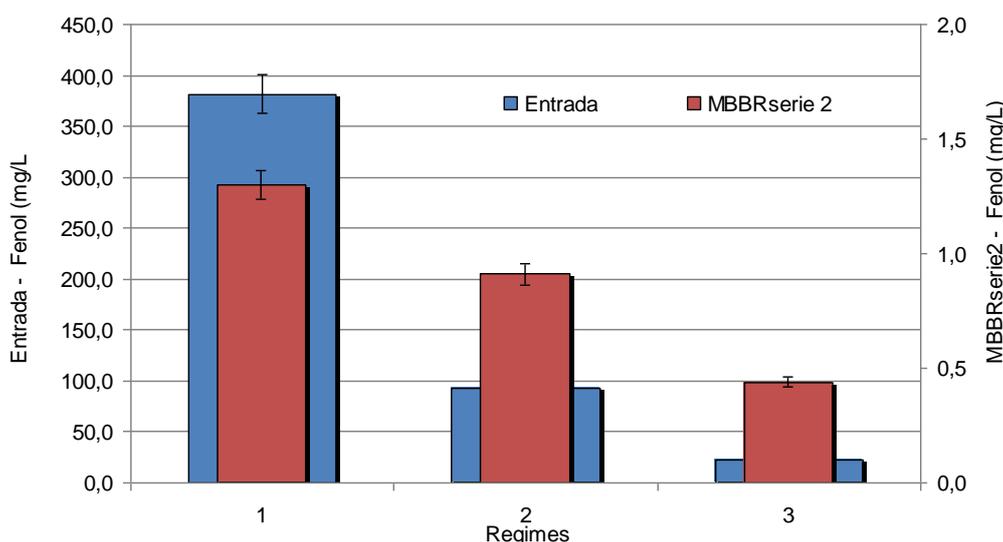


Figura V. 27: Valores de concentração de fenol da entrada e saída do MBBR_{serie} quando alimentado com os efluentes A, B e C.

Estes resultados para os três Regimes comprovam a eficiência do MBBR_{serie} como uma alternativa do controle de poluição de efluentes de refinaria de petróleo na remoção de fenol. Estes compostos fenólicos não são refratários quando se utiliza tecnologia de tratamento biológico principalmente o MBBR e valores de remoção nesta escala de proporção podem ser encontrados em demais trabalhos que utilizaram esta tecnologia. Segundo LI *et al.* (2011) que utilizaram um MBBR laboratorial de aproximadamente 4L e trabalharam com efluente industrial com concentração de fenol na faixa de 342 a 487 mg/L obtiveram com apenas um reator em torno de 90% de remoção e variaram o tempo de detenção hidráulica de 48 para 32h, visto que trabalharam com o mesmo reator e havia necessidade também de remoção de matéria orgânica.

5.4.5.9. Morfologia e características da comunidade microbiana

Os processos biológicos de tratamento de efluentes, tal como acontece no ambiente natural, permitem a convivência de diferentes micro-organismos, que estabelecem relações e interações diversificadas. Neste trabalho os aglomerados microbianos formados como biofilmes foram observados por microscopia óptica para os diferentes reatores biológicos de MBBR.

Quando se trata de quantificar a biomassa de maneira global, dois parâmetros são comumente utilizados: peso seco ou sólidos voláteis. Estas são técnicas simples e consolidadas para determinar a quantidade de biomassa em suspensão, porém, para biofilmes não há um procedimento padrão. Além disso, por estas técnicas não é possível fazer distinção entre micro-organismos ativos, massa inerte, exopolímeros e substratos adsorvidos. Assim uma alternativa muito utilizada é a determinação de proteínas e polissacarídeos.

Atualmente, com o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de microscopia e biologia molecular e de biologia molecular associados a inserção da bioinformática, muitas são as alternativas de caracterização dos micro-organismos presentes em reatores biológicos, como por exemplo, a PCR, a DGGE, clonagem e sequenciamento e FISH. No entanto, essas técnicas são de custo elevado, pois exigem reagentes e equipamentos específicos.

5.4.5.9.1. Aglomerados microbianos do tipo biofilme

Os biofilmes, conforme já apresentado na revisão bibliográfica, são aglomerados biológicos com elevada complexidade com células e colônias microbianas inseridas em uma matriz polimérica. Embora existam relatos de que há mais de um século a adesão microbiana já causasse interesse e que desde a década de 70 (COSTERTON *et al.*, 1995) os estudos sobre os biofilmes tenham se intensificado, ainda hoje existem limitações para quantificar e caracterizar o biofilme.

Estas dificuldades incluem a determinação da biomassa sem a promoção de grandes perdas ou prejuízo a sua estrutura ou do suporte. Em geral, dependendo do tipo de análise a ser realizada se empregam diferentes métodos de obtenção/extração da biomassa.

Os reatores de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua e contínua (MBBR_{bat} e MBRR_{cont}) e os reatores de leito móvel com biofilme em série operados de forma contínua (MBBR_{serie}) foram os sistemas que tiveram crescimento microbiano na forma de biofilmes suportados nas *biomedias*. No MBBR_{serie} foi possível comparar os regimes de operação do MBBR_{serie} para os diferentes tipos de efluentes industriais em função da comunidade microbiana.

Neste estudo com o intuito de caracterização e quantificação do biofilme foram avaliados os parâmetros relacionados ao peso seco e sólidos voláteis, quantificação de polissacarídeos e proteínas e observações microscópicas.

5.4.5.9. Biomassa aderida ao suporte do MBBR_{serie}

Neste trabalho, fez-se a determinação da biomassa seca aderida ao suporte e das concentrações de polissacarídeos totais e proteínas totais, com o intuito de se obter uma estimativa da biomassa presente no reator.

Na parte externa das *biomedias*, devido ao cisalhamento intenso entre as peças, estima-se que não exista biofilme aderido, de forma que o biofilme é visível somente na sua parte interna. Na Figura V. 28 observa-se uma fotografia que mostra o biofilme aderido nas paredes internas da *biomedias* presentes no MBBR_{serie1} para os efluentes B (a) e C (b). Das fotos se observa que o biofilme mostrou diferentes espessuras.

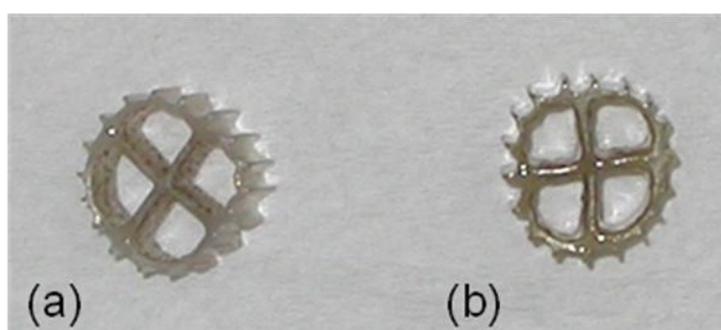


Figura V. 28: Biofilme aderido nos suportes utilizados no MBBR_{serie1} alimentado com o efluente B (a) e o efluente C (b).

Observa-se que a *biomedia* para o efluente B apresentou um biofilme fino, enquanto que a *biomedia* para o efluente C mostra um biofilme mais espesso. Quando os reatores foram alimentados com o efluente C observou-se um maior desprendimento do biofilme, que levou a um aumento nos sólidos no efluente tratado.

Este perfil variável do biofilme para o efluente B se deve principalmente ao aporte de matéria orgânica a ser biodegradada, que era inferior em relação aos demais efluentes. O material que desprende das *biomedias* é descartado do processo juntamente com o efluente tratado na forma de sólidos suspensos. A variabilidade observada das espessuras dos biofilmes se deve as diferentes concentrações de matéria orgânica presentes nos diferentes regimes.

Outro fator importante a considerar é o desprendimento “natural” da biomassa aderida ao suporte, que vem sendo investigado por pesquisadores com o mesmo interesse que se tem pelos fenômenos associados à adesão do biofilme. A princípio, segundo CAMMAROTA (1998), o desprendimento se constitui na remoção de grandes quantidades ou seções inteiras do biofilme e, aparentemente, é um processo discreto que ocorre ao acaso. Outros autores sugerem que as possíveis causas para este fenômeno seriam as taxas de cisalhamento aplicadas e a espessura do biofilme, sendo que biofilmes muito espessos poderiam ter limitações de transferência de oxigênio e de substrato para o seu interior, levando ao enfraquecimento da matriz da biomassa aderida (CHOI e MORGENROTH, 2003; HORN *et al.*, 2003; TELGMANN *et al.*, 2004).

A limitação de oxigênio e substratos nas camadas mais profundas do biofilme pode levar a supressão do biofilme suportado. Neste estudo, observou-se maior espessura para o efluente C, com o qual ocorreu maior desprendimento.

Mesmo sugerindo uma hipótese para o desprendimento, ainda não é satisfatoriamente compreendido que fração do biofilme que se desprende e como este desprendimento afeta a estrutura, a estabilidade, a ecologia microbiana e o próprio desempenho do processo biológico (EENTER *et al.*, 2007).

5.4.5.9.3. Determinação do teor de polissacarídeos e proteínas no biofilme

O efeito das condições operacionais sobre a adesão e/ou produção de exopolímeros nos biofilmes é uma etapa importante da avaliação do MBBR. Vários autores avaliaram esses parâmetros em sistemas de tratamento biológico na tentativa de se estabelecer as relações entre proteínas (PT) e polissacarídeos (PLS) e suas respectivas influências nesses sistemas.

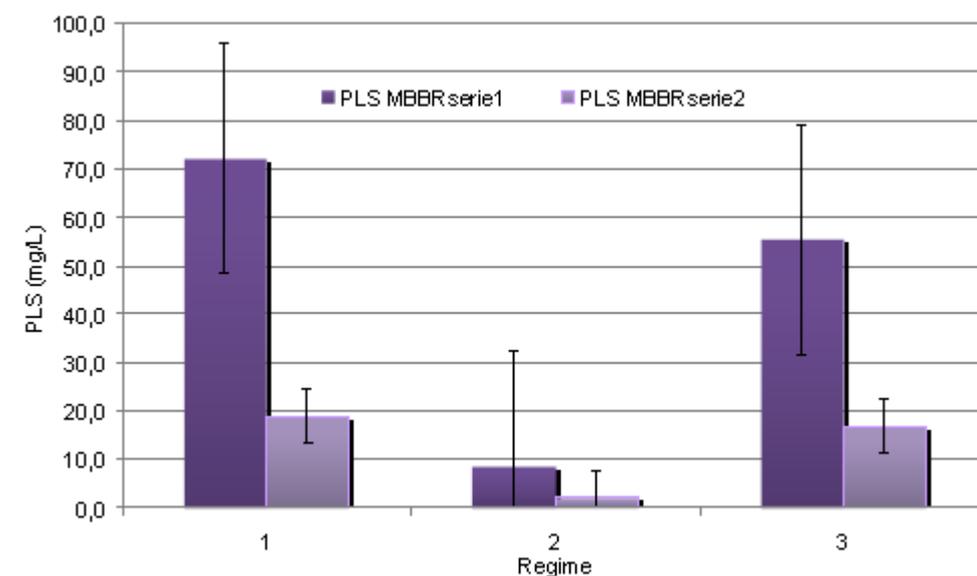
Conforme comentado anteriormente, as muitas variáveis relacionadas à extração, determinação dos exopolímeros e a diversidade das características inerentes à cada unidade de tratamento de efluentes, tornam muito complexa a comparação com os resultados apresentados na literatura. A Tabela V. 14 sumariza os valores encontrados por alguns autores que usaram a mesma metodologia para determinação destas razões. Os dados apresentados correspondem aos PLS ligados e PT totais para sistemas com biomassa em suspensão (flocos) e biomassa aderida (biofilme).

Tabela V. 14: Razões dos parâmetros SSV, PTN e PLS para flocos e biofilmes, adaptado de SANT'ANNA JUNIOR. (2007).

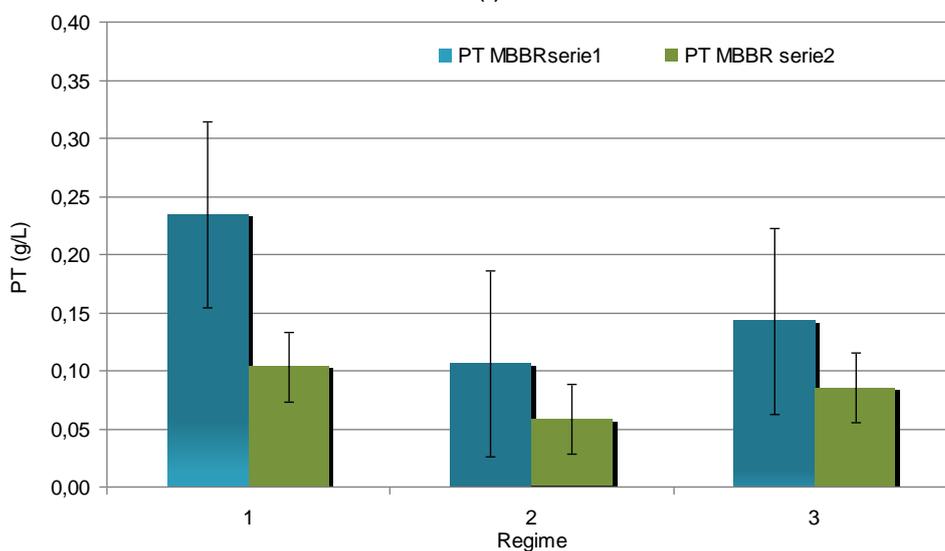
	PLSlig/SVT	PTtotal/SVT	PLSlig/PTtotal	Reator ou processo	Referência
Biofilme	0,09 – 0,16	0,35 – 0,60	0,18 – 0,40	MBBR	VENDRAMEL (2009)
	0,05 – 0,07	0,39 – 0,52	0,12 – 0,20	Leito Submerso	VENDRAMEL (2004)
			0,04 – 0,35	Fluxo sobre placas	CAMMAROTA (1998)
Flocos	0,02 – 0,03	0,23 – 0,38	0,10	Reator de batelada Sequencial	FREIRE <i>et al.</i> (2001)
		0,18 – 0,32		Air-lift	CAMPOS <i>et al.</i> (2002)
	0,06 – 0,08	0,17 – 0,46	0,10 – 0,24	Lodo Ativado	MATIAS (2000)
	0,01 – 0,04	0,12 – 0,25	0,08 – 0,20	Reator de batelada Sequencial	DEORSOLA (2006)

Apesar da importância das substâncias poliméricas, principalmente as extracelulares (EPS), na formação de flocos microbianos e biofilmes e o contínuo interesse dos pesquisadores no tema, o entendimento da dinâmica dos EPS nos consórcios microbianos ainda é limitado e a elucidação de sua composição e funções ainda se faz necessária (PARK e HELM, 2008). É importante destacar que foi calculado para os três regimes apenas os valores de PLS e PT total e talvez na comparação com alguns sistemas na literatura os valores encontrados podem ser superiores.

A Figura V.30 apresenta os valores médios para determinação dos polissacarídeos (PLS) e proteínas (PT) totais e seus respectivos desvios padrão relacionados ao biofilme para os efluentes A, B e C no MBBR_{serie1} e MBBR_{serie2}.



(I)



(II)

Figura V. 29: Concentrações de polissacarídeos (PLS) e proteínas (PT) no biofilme para os efluentes A, B e C investigados no MBBR_{serie}.

Observa-se que os regimes apresentaram diferentes valores médios de PLS e PT em função da concentração de matéria orgânica nos efluentes A, B e C, ou seja, a concentração de PLS do regime 1 foi superior ao regime 3 que por sua vez foi superior ao Regime 2. Em relação a PT o comportamento foi similar ao PLS, seguindo a

mesma seqüência. Entretanto, considerando o desvio padrão observa-se que os resultados podem ser considerados iguais.

É interessante observar que quando se compara o teor de polissacarídeos de um MBBR que esteja operando a nitrificação com outro destinado à remoção de matéria orgânica, constata-se como este último sistema apresenta concentrações de polissacarídeos muito mais elevadas. REIS (2007), operando um único reator de MBBR submetido a cargas orgânicas em torno de 700mg/L, obteve concentrações de polissacarídeos totais na fase líquida de aproximadamente 60 mg/L, valor que representa a faixa de concentração de polissacarídeos totais obtida no MBBR_{serie} para o primeiro e terceiro regime.

Apesar de se observar claramente na Figura V.30 a tendência de queda na concentração em função da queda da carga alimentada, tanto para as proteínas totais como para os polissacarídeos, relacionar estas concentrações entre si e com a concentração da biomassa no MBBR_{serie}, permite avaliar de maneira mais acurada o comportamento dos reatores e comparar com os resultados apresentados na literatura.

Uma forma de se avaliar os sistemas biológicos é comparando as relações (PLS/PT) para cada condição, conforme é apresentado na Figura V. 30.

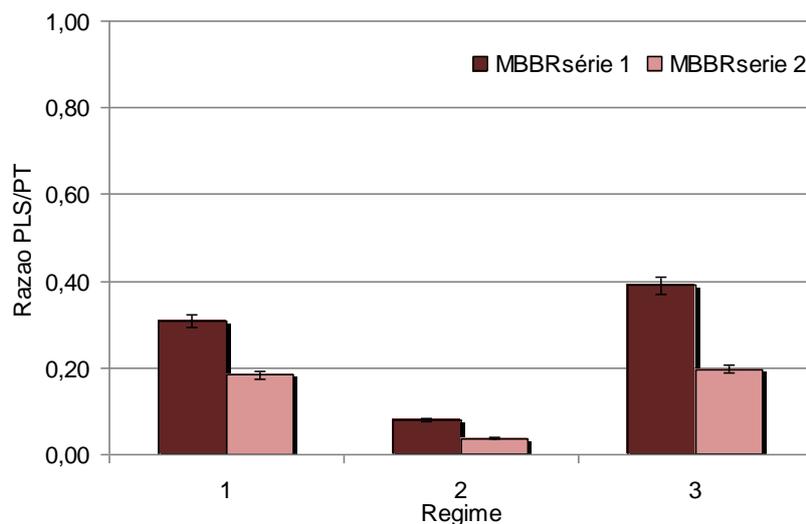


Figura V. 30: Razão PLS/PT para os três regimes estudados no MBBR_{serie}.

No que diz respeito aos resultados apresentados na Figura V. 30 para a razão PLS/PT, pode-se inferir que ocorreu leve incremento no teor de PLS em relação a PT, do primeiro para o último regime operacional, tendo no segundo uma queda brusca. A

faixa de valores para o regime 1 e 3 ficou entre 0,20 e 0,40 e para o regime 2 ficou inferior dentro de uma faixa de 0,05 a 0,10.

No caso da razão PLS/PT não se identificou qualquer perfil no comportamento. A partir da aplicação do teste F para os conjuntos de dados representativos desta razão, obteve-se com 95% de certeza que o regime 2 foi o único a apresentar diferença significativa entre as razões dos regimes 1 e 3. Resulta-se, portanto, que neste caso não é possível relacionar a variação destas substâncias com os parâmetros matéria orgânica.

Utilizando um reator biológico com membranas submersas, AHN *et al.* (2007) avaliaram o teor de exopolímeros, como carboidratos e proteínas, no tratamento de um efluente sintético com alta carga orgânica e nitrogenada. Estes autores identificaram que não ocorreram diferenças significativas nas concentrações das proteínas e carboidratos associados ao biofilme formado sobre as membranas, em relação às diferentes taxas de recirculação dos efluentes estudados.

TAVARES *et al.*, (1994) e TAVARES *et al.*, (1995) estudaram um biorreator trifásico de leite fluidizado e encontraram relações PLS/PT para biofilmes iguais a 1,6 e 2,5, que representam valores superiores aos encontrados no MBBR_{serie}. Entretanto as cargas aplicadas nestes trabalhos são superiores as aplicadas neste estudo.

SIMÕES (1994) para monitorar o desenvolvimento de biofilmes na membrana *fouling*, foi determinado as relações de PLS/PT nos biofilmes e os valores encontrados por este autor se situaram na faixa 0,22 a 0,41, que são valores na mesma faixa dos obtidos com este trabalho para o regime 1 e 3.

Na revisão da literatura nenhum estudo com MBBR foi encontrado com o objetivo de avaliar a influência da concentração de PT e PS na remoção de matéria orgânica. A grande maioria dos trabalhos referenciados na literatura avalia unicamente a remoção de nutrientes (N, P), metais, efluentes recalcitrante ou altas concentrações salinas de efluentes. Desta forma, há necessidade de estudo destas influências pelo comportamento do biofilme e as relações entre PLS e PT.

Em virtude da dificuldade de se medir a concentração de sólidos aderidos aos suportes em sistemas com biofilme, particularmente nos reatores de leite móvel empregados neste trabalho, nos quais o biofilme formado foi bastante fino no caso principalmente do segundo regime, procedeu-se à determinação de polissacarídeos também com o intuito de se obter uma estimativa da biomassa presente no reator.

Na Figura V. 31 pode-se observar a variação da quantidade de biofilme aderida ao suporte. A variação observada foi de 100 a 450 gramas de biofilme no reator.

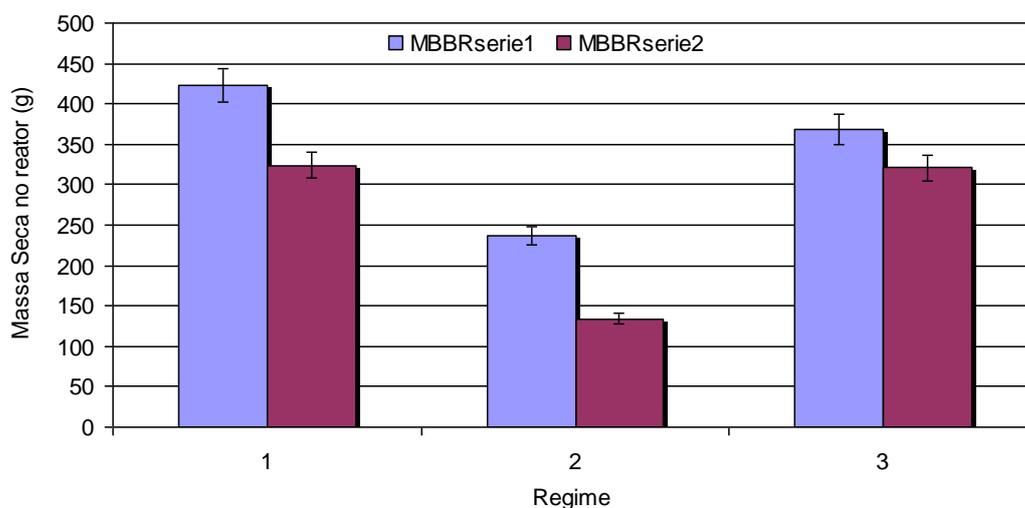


Figura V. 31: Quantidade de biofilme aderido ao suporte para os três regimes avaliados no MBBR_{serie}

5.4.5.9.4. Microscopia do biofilme presente nos suportes

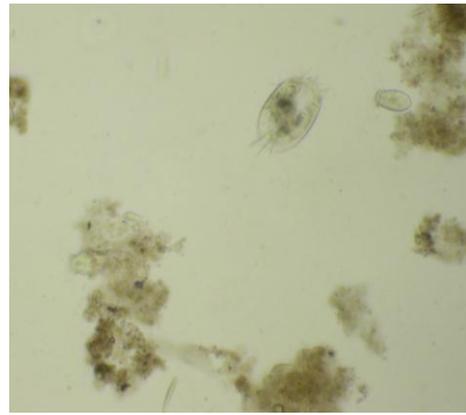
Foi realizada a análise de microscopia óptica para identificar os microorganismos presentes nos reatores de MBBR reator de leito móvel com biofilme operado de forma descontínua (MBBR_{bat}), reator de leito móvel com biofilme operado de forma contínua (MBBR_{cont}), reator de leito móvel com biofilme em série operados de forma contínua (MBBR_{serie}).

Neste tópico, serão apresentados os resultados referentes a microscopia óptica do biofilme do reator de MBBR_{serie}, visto que os demais foram apresentados seqüenciais aos resultados para cada sistema. Para o reator de leito móvel com biofilme em série operados de forma contínua (MBBR_{serie}) durante todo o período de operação com os três efluentes foi observada a presença de protozoários (fixos e livre-natantes) além de nematódeos, ocorrendo em maior ou menor densidade conforme as condições de operação do sistema.

Na Figura V.33 e Figura V. 33 são apresentados fotomicrografia de microorganismos presentes no MBBR_{serie} alimentado com os diferentes tipos de efluentes da REDUC.



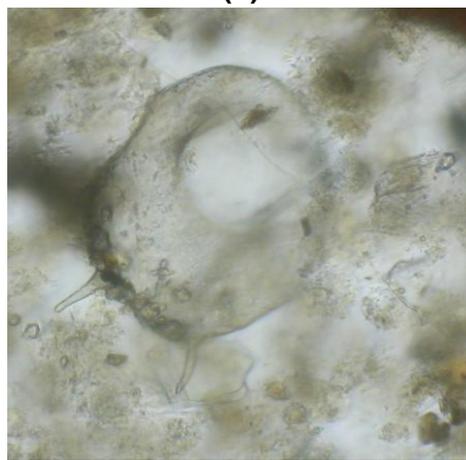
(a)



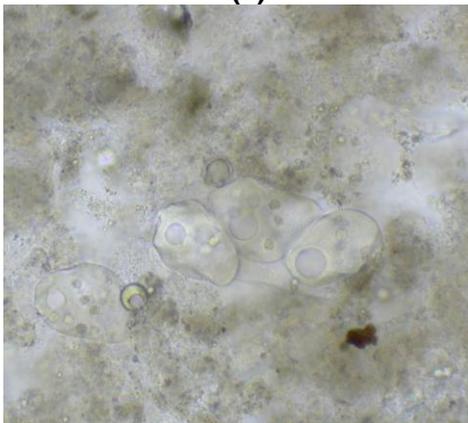
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura V. 32: Fotomicrografia do biofilme suportado nas biomedias do MBBR_{serie}, em um aumento de 400X nos trÊs regimes estudados: (a) protozoários fixos ou pedunculados (b) livre nadante (c) pedunculares (d) ameba (e) colônias de Epistylis, (f) rotífero.

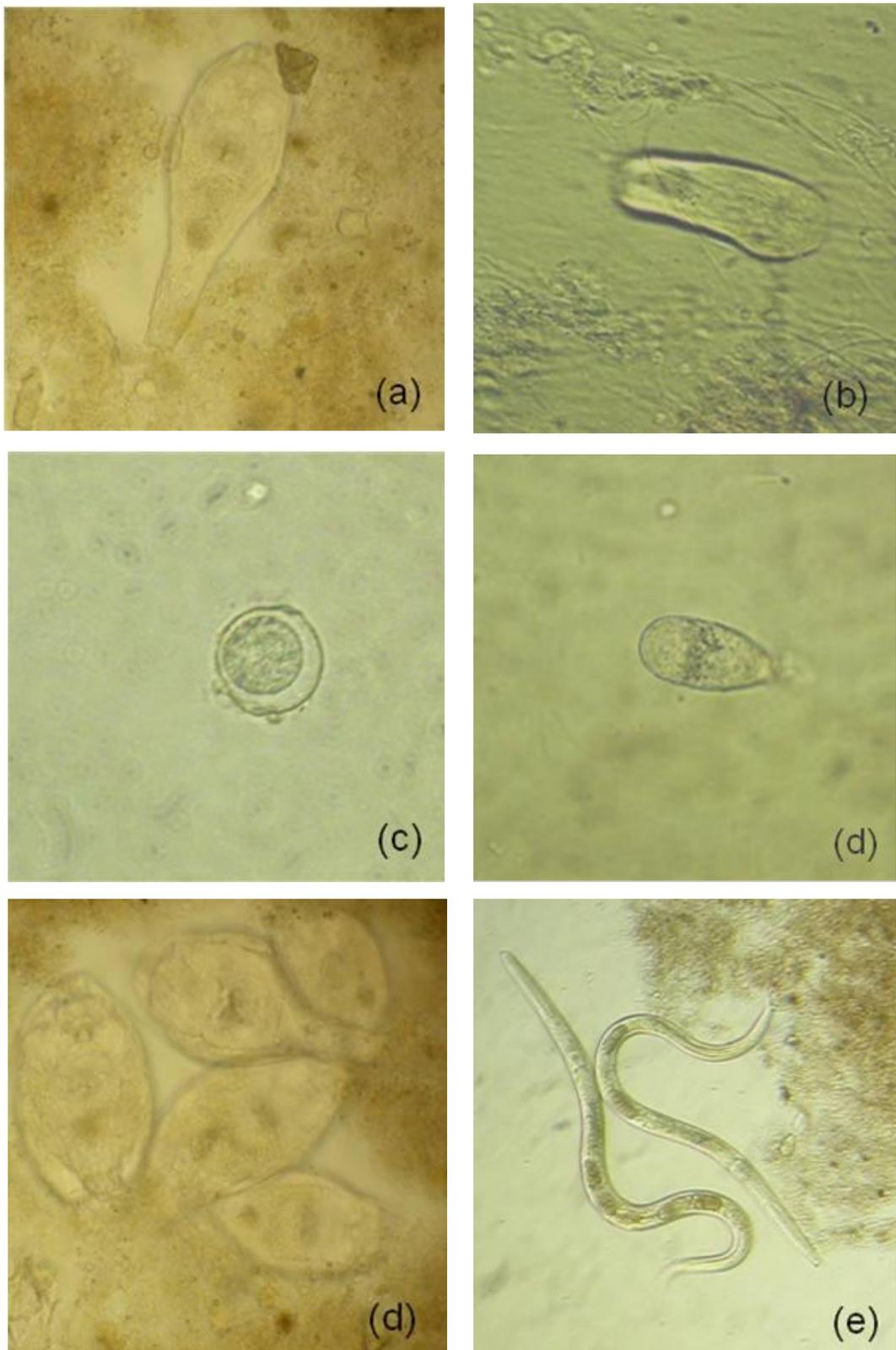


Figura V. 33: Fotomicrografia do biofilme suportado nas biomedias do MBBR_{serie}, em um aumento de 400X nos diferentes regimes: (a) rotíferos da classe Bdelloida, (b) protozoários ciliados da espécie Uronemas, (c) ameba com teca (d) espécie de protozoário ciliado não caracterizada, mas muito abundante no meio, (e) nematódeos.

Na Figura V.33 e Figura V. 33 foram selecionadas diferentes fotomicrografias com os tipos de micro-organismos encontrados nos reatores alimentados com os diferentes efluentes para possibilitar a identificação e apresentação da diversidade dos sistemas, visto que muitos destes organismos foram identificados em todos os reatores. As fotomicrografias (a) e (b) são referentes ao efluente A; (b) e (c) referentes ao efluente B e (d) e (e) são referentes ao efluente C. As fotomicrografias mostram que a biomassa desenvolvida não mostra a presença de bactérias filamentosas (características da biomassa em suspensão) e com boa diversidade de protozoários e metazoários.

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

A análise microscópica do biofilme aderido aos suportes do MBBR foi realizada periodicamente em função da mudança do efluente para observar as características da biomassa aderida como a variedade, a densidade e a dinâmica da microfauna. Para a identificação da microfauna fez-se uma comparação com dados da literatura, como os apresentados por REIS (2007), BASSIN (2008), VENDRAMEL (2009), SCHEINER (2010) e DIAS (2011), que foram desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa e identificaram também os micro-organismos em reatores de leito móvel com biofilme.

Na literatura, vários autores têm relatado diversas vantagens referentes ao sistema MBBR (CHU et AL, 2011, LI et al., 2011, FERRAI et al., 2010, FERRAI et al., 2010, AYGUN et al., 2008, CHEN et al., 2007, LUOSTARINEN et al., 2006, SALVETTI et al., 2006, HOSSEINI e BORGHEI, 2005, SOKOŁ, 2003, JOU e HUANG, 2003, RUSTEN *et al.*, 2003 e muitas delas foram confirmadas com este trabalho desenvolvido.

Os resultados dos parâmetros de qualidade para os regimes 1, 2 e 3 foram excelente no controle de poluição, contudo, para viabilizar o reúso industrial houve a necessidade de inserir a tecnologia com PSM para criar possibilidade de reúso em caldeira e torre de refrigeração, que serão apresentados na seqüência.

5.5. Processos de Separação com Membranas (PSM)

Analisando-se os parâmetros de qualidade para o efluente tratado pelos MBBR_{série}, observa-se que há ainda a necessidade de redução de alguns parâmetros de qualidade para garantir a utilização do efluente tratado, principalmente, como água de caldeira e refrigeração. A MF (microfiltração) é aplicada na remoção de turbidez, de partículas, de colóides e de cor de efluentes líquidos e o processo de OI é utilizado para a remoção de matéria orgânica dissolvida, de sais e outros solutos de baixa massa molar. Já a osmose inversa (OI) é empregada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, por exemplo) e, esta retenção das mesmas, depende de seu peso molecular, geometria e carga dos solutos. Desta forma unindo as potencialidades de ambos os processos foi possível gerar qualidades distintas de efluentes tratados para distintas aplicações de reúso industrial.

5.5.1. Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

Como há interesse na gestão dos efluentes na refinaria de petróleo após o tratamento biológico foi desenvolvido um processo de separação com membranas com a finalidade de garantir possibilidades de gerar diferentes correntes de efluente tratado que possa contemplar diferentes necessidades de qualidade de água de reúso. Desta forma foi proposto que após o processo biológico haveria o polimento do efluente com um PSM de OI. Assim, conforme relata ALHADIDI, KEMPERMAN e SCHIPPERS *et al* (2011) a determinação do SDI é uma possibilidade de estimar o potencial de incrustações na membrana de osmose inversa e é rotineiramente utilizado para verificar a viabilidade de diferentes métodos de tratamentos de efluentes, dimensionamento de plantas de OI e monitoramento operacional.

Contudo, para garantir a eficiência do tratamento com OI foi determinado o SDI do efluente de saída do decantador do MBBR série2, conforme é apresentado no gráfico da Figura V.34.

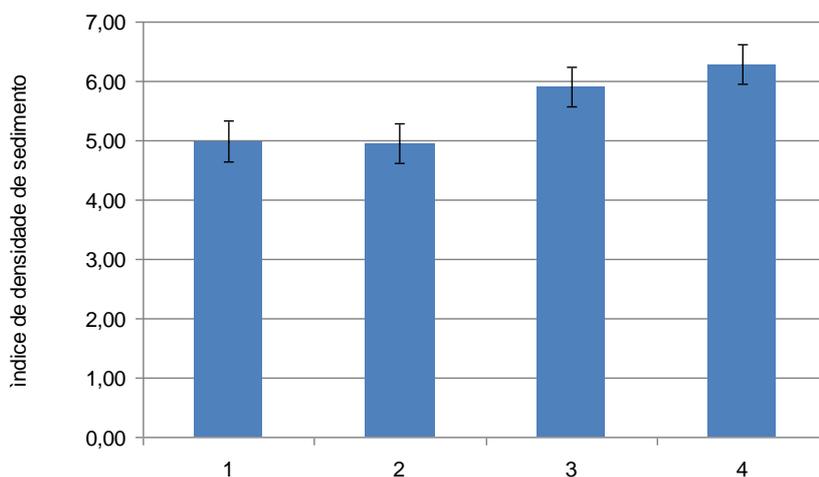


Figura V. 34: Determinações do SDI para o efluente de saída do decantador do MBBR_{série2}

O intervalo de tempo para determinação nos testes foi de 15 minutos, ou seja, o SDI em questão neste estudo foi o SDI₁₅.

Utilizando-se o sistema de filtração para determinação do SDI, foi realizado determinação do mesmo com diferentes tipos de alimentação, a primeira, utilizando-se do efluente tratado do reator biológico coletado diretamente na saída do decantador posterior ao MBBR_{série2}, a segunda, utilizando-se o efluente tratado do reator biológico coletado diretamente na saída do decantador posterior ao MBBR série 01 e a terceira possibilidade de alimentação foi o efluente permeado do sistema de MF. Os resultados para o SDI para as diferentes alimentações são apresentados na Figura V. 35.

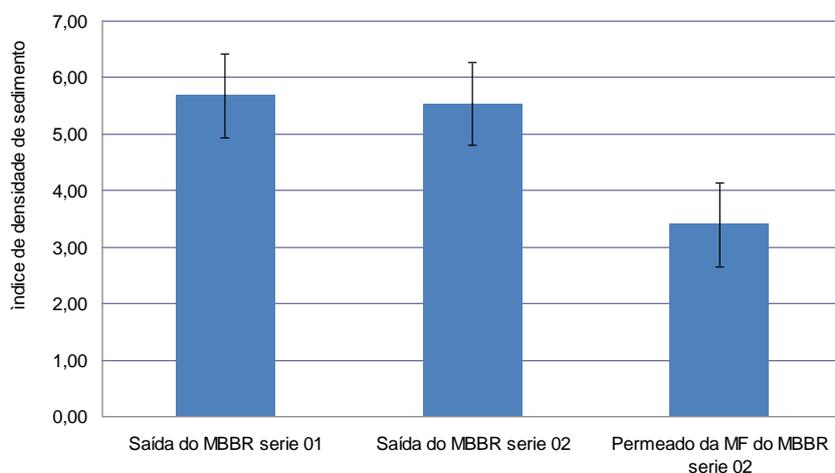


Figura V. 35: SDI para as diferentes alimentações com efluente de saída do MBBR_{série1}, MBBR_{série2} e permeado da MF.

Na Figura V. 35 observa-se que os valores de SDI variaram conforme o tipo de alimentação que se utilizou no sistema de determinação do SDI. Para o efluente da saída do MBBR_{série1} e efluente da saída do MBBR_{série2} apresentaram valores superiores a 5,0, enquanto o permeado da MF cuja alimentação foi o efluente da saída do MBBR_{série2} apresentou valores inferiores a 5,0.

Na literatura citam que valores considerados bons aqueles inferiores a 5,0 para que seja utilizado um PSM de OI, logo há possibilidade de utilizar o pré-tratamento com MF para garantir um efluente que não seja um limitante na OI, permitindo um fluxo médio aceitável, baixa incrustação na membrana e grau de recuperação elevado. Foi realizada análise de microscopia para a biomassa aderida na membrana para ambas às situações apresentadas na alimentação da OI.

Os resultados apresentados de SDI para os diferentes efluentes tratados no MBBR_{série} e o valor de SDI encontrado para a MF como pré-tratamento identifica a necessidade de utilização desta tecnologia como pré-tratamento do efluente.

Esta utilização da MF foi aplicada também por HERZBERG *et al.* (2010) que trabalharam com efluente doméstico e avaliaram os efeitos das bioincrustações nas membranas de OI a partir da aplicação da MF como pré-tratamento. Já há outros autores, como IVNITSKY *et al.* (2010), estudaram o tratamento de efluentes terciários utilizando a NF em baixa e alta pressão (5 até 25 bar) e identificaram que este pré-tratamento foi essencial na redução de bioincrustação e que a partir de um longo período esta mesma incrustação foi o fator limitante do PSM. Neste trabalho houve interesse apenas na utilização de tecnologia com menores custos operacionais, visto que já há agregação de diferentes tecnologias de controle de poluição.

5.5.2. Ensaio de longa duração de OI

Utilizando-se o sistema de OI, foram realizados os ensaios com duas possibilidades de alimentação, uma sendo o efluente C tratado após o MBBR_{série2} e outra o efluente tratado após o MBBR_{série2} e após a MF.

Antes de iniciar os ensaios de longa duração, foi realizada a compactação da membrana com água ultra pura. Este procedimento contribui com a compactação e molhabilidade da membrana.

Os resultados do fluxo de permeado para o sistema de OI é apresentado na Figura V. 36.

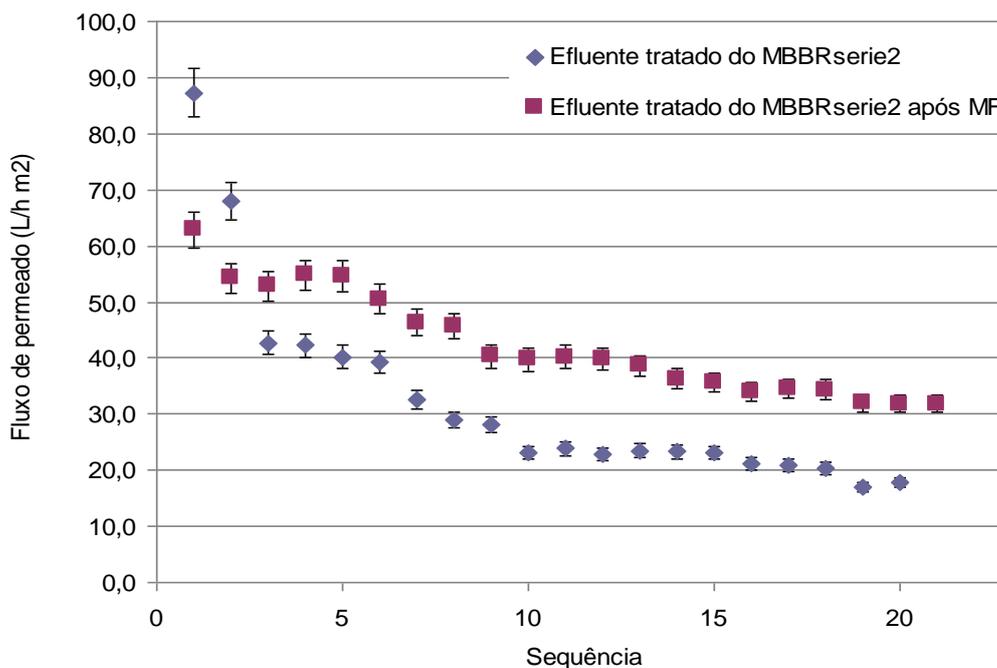


Figura V. 36: Curva de queda do fluxo de permeado na OI quando alimentado com efluente C o efluente C tratado após o MBBR_{série2} e efluente C tratado após o MBBR_{série2} e após a MF.

Observa-se na Figura V. 36 que o fluxo de permeado na OI para o efluente C tratado após o MBBR_{série2} diminui mais que o fluxo de permeado para o efluente C tratado do MBBR_{série2} seguido da MF. Isso ocorre devido a incrustação que ocorre na membrana, sendo maior para o efluente que não passou pela MF. Assim, a MF pode ser uma alternativa para o tratamento prévio do efluente antes de ser encaminhado para a OI.

O fluxo médio observado para o efluente C tratado apenas pelo MBBR_{série} foi de 32,3 L/m²h e o do efluente C tratado pelo MBBR_{série} seguido da MF foi de 42,9 L/m²h. A remoção de sólidos pela MF colaborou para uma menor redução do fluxo na OI.

Na Figura V.38 são apresentadas fotografias da membrana utilizada para o ensaio de longa duração com o efluente C após os MBBR_{série} e de uma membrana nova.

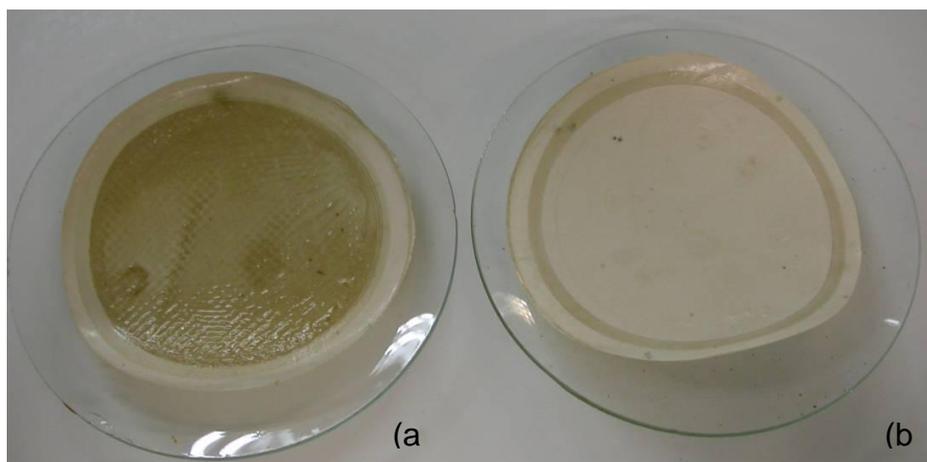


Figura V. 37: Fotografias da membrana utilizada para o ensaio de longa duração com o efluente C após os MBBR_{serie} (a) e de uma membrana nova (b).

Observa-se que a membrana utilizada para o ensaio de longa duração com o efluente C após os MBBR_{serie} apresentou um acúmulo de material na sua superfície, ou seja uma bioincrustação com a presença de micro-organismos e material suspenso presente no efluente.

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

5.5.3. Determinação do Grau de recuperação

Os valores de DQO, COT e NH_4^+ com os diferentes graus de recuperação pela OI são apresentados na Tabela V.15.

Tabela V. 15: Concentração de matéria orgânica (DQO e COT), nitrogênio amoniacal (NH_4^+), turbidez, pH e condutividade em função do grau de recuperação da OI para o efluente C previamente tratado com MF.

Amostra	DQO dissolvida (mgO_2/L)	COT (mgC/L)	NH_4^+ (mg/L)	Turbidez	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Efluente C tratado do MBBR _{serie}	70	21,57	8,29	12,40	6,76	1269,7
Efluente C tratado pelo MBBR _{serie} seguido da MF	65	20,51	8,16	0,314	6,88	1255,1
Permeado com GR 5%	5	1,91	0,17	< 0,02	6,98	15,3
Permeado com GR 10%	8	1,22	0,20	< 0,02	6,59	15,2
Permeado com GR 15%	-	1,08	0,17	< 0,02	6,59	15,4
Permeado com GR 20%	9	1,03	0,17	< 0,02	6,63	15,1
Permeado com GR 25%	2	1,17	0,14	< 0,02	7,03	15,8
Permeado com GR 50%	4	0,85	0,18	< 0,02	7,33	14,5
Concentrado da MF	70	17,90	8,58	< 0,02	7,76	1287,5

Conforme se observa na

Tabela V. 15 é possível relacionar os diferentes graus de recuperação do processo de OI e a redução dos parâmetros de qualidade do efluente tratado. Observa-se uma redução de 70 mgO₂/L para valores inferiores a 10 mgO₂/L para a DQO dissolvida. Em relação a COD observa-se uma redução de 21,6 mgC/L para valores inferiores a 2,0 mgC/L no permeado e o nitrogênio amoniacal foi reduzido a valores inferiores a 1,0 mg/L.

Os valores de turbidez apresentaram redução de 12,40 NTU para valores inferiores a 0,02 NTU, valores estes que são inferiores ao limite de detecção do método utilizado. Os valores de pH se mantiveram em uma faixa de neutralidade em torno de 7,00. Em relação a condutividade, observa-se uma redução de 1269,7 µS/cm para valores em torno de 15 µS/cm, o valor da condutividade está diretamente relacionado a concentração de íons presentes, portanto esses valores são esperados. Essas reduções eram esperadas após um processo de OI.

O grau de recuperação obtido no processo parece ser baixo, geralmente, se almeja na indústria valores em torno de 75%, entretanto, quando se analisa um sistema de bancada esse valor é satisfatório e foi escolhido o valor de até 50% pois se trabalhou no sistema com pressão em torno de 30 bar e devido a permeabilidade da membrana ser em torno de 1 L/m² h bar e o sistemas de OI está em escala de bancada. Contudo, em um sistema de OI industrial, esse grau de recuperação pode ser aumentado fazendo-se uso de mais de um módulo, disposto em série.

5.5.4. Análise de microscopia da biomassa aderida à membrana (bioincrustação)

Foram as microscopias de epifluorescência e microscopia eletrônica de varredura para verificar a bioincrustação ao final do teste de permeação de longa duração (150 horas). A microscopia de epifluorescência é uma técnica importante porque possibilita verificar a presença de micro-organismos vivos e mortos na bioincrustação e densidade populacional destes.

Na microscopia por epifluorescência foi identificada a viabilidade celular pela utilização de corantes fluorescentes, onde as células vivas são coradas no tom de verde, e células rompidas ou mortas são coradas no tom vermelho.

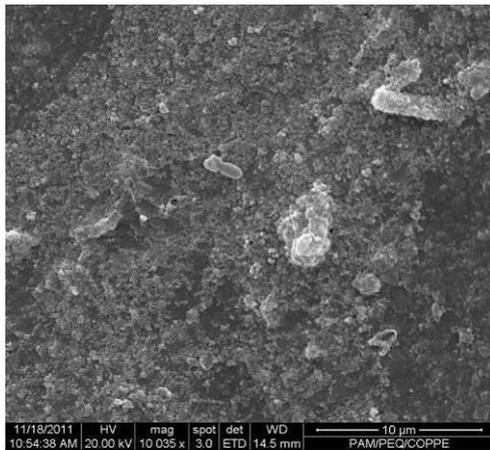
Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi identificado os tipos de microorganismos e a densidade destas populações na formação de

aglomeração do biofilme na membrana proporcionado pela bioincrustação. As análises de MEV foram realizadas através de duas técnicas de desidratação, utilizando-se do vácuo e metalização após desidratação em solução alcoólica.

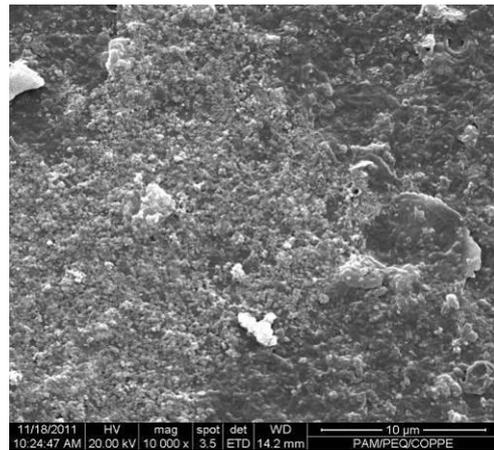
5.5.4.1. Microscopia eletrônica da biomassa aderida à membrana

Na

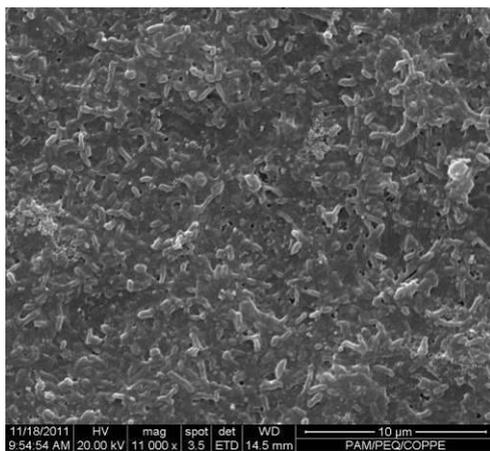
Figura V. 37 e Figura V. 39 são apresentadas as fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura de amostras de membranas submetidas às diferentes técnicas e procedimento das microscopias relatadas, a fim de avaliar a bioincrustação. As fotomicrografias foram extraídas de diferentes regiões da membrana para garantir uma observação geral da superfície da membrana plana.



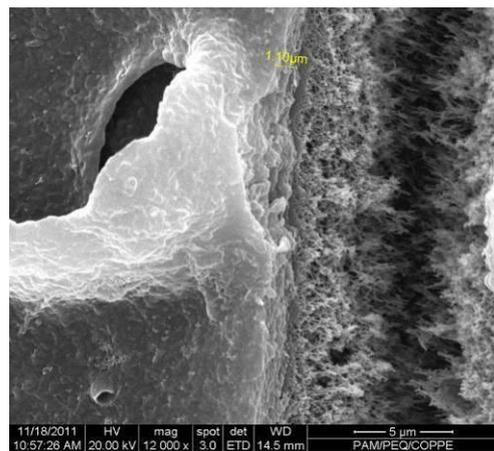
(a)



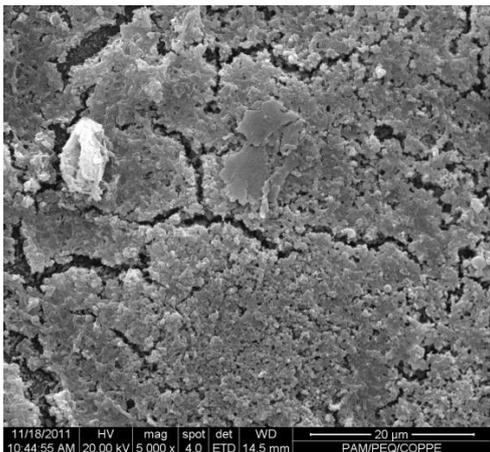
(b)



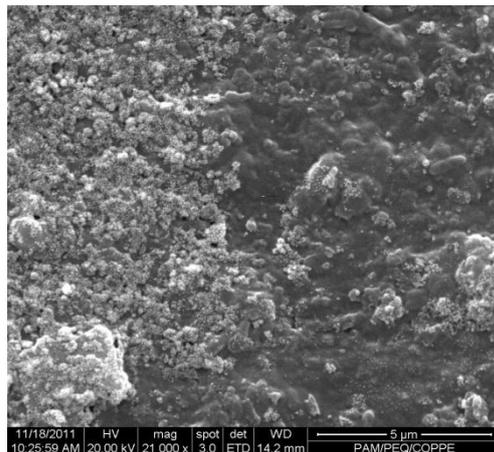
(c)



(d)

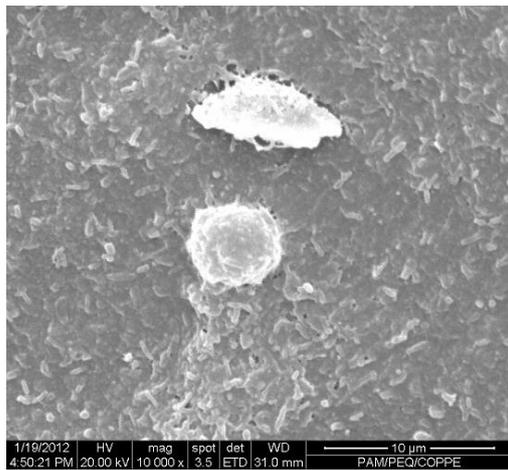


(e)

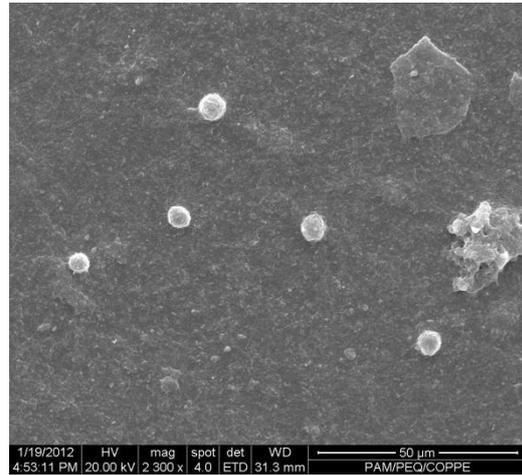


(f)

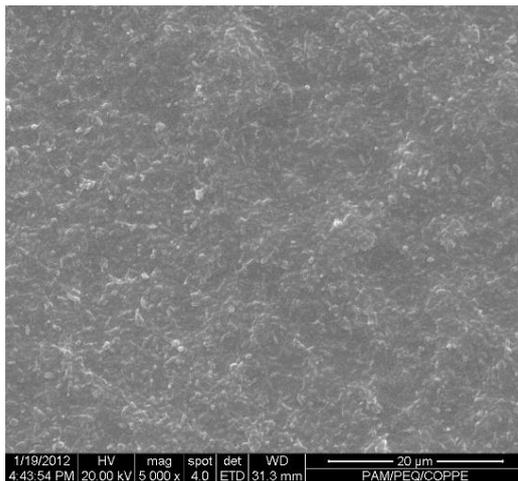
Figura V. 38: Fotomicrografias de MEV da membrana utilizada na OI alimentada com o efluente do MBBR_{serie2}: (a) e (b) região no centro da membrana, (c) região intermediária, (d) ruptura da membrana e visão lateral do biofilme formado na membrana e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.



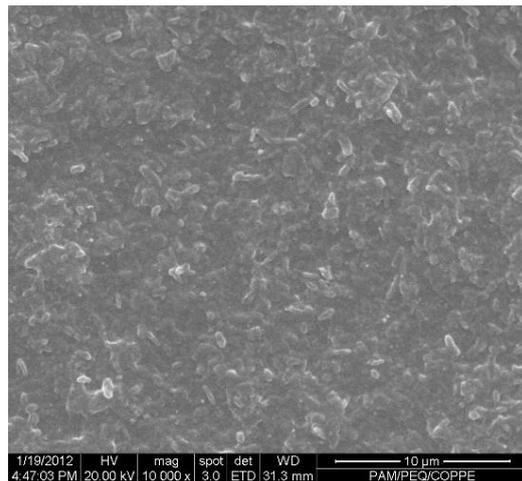
(a)



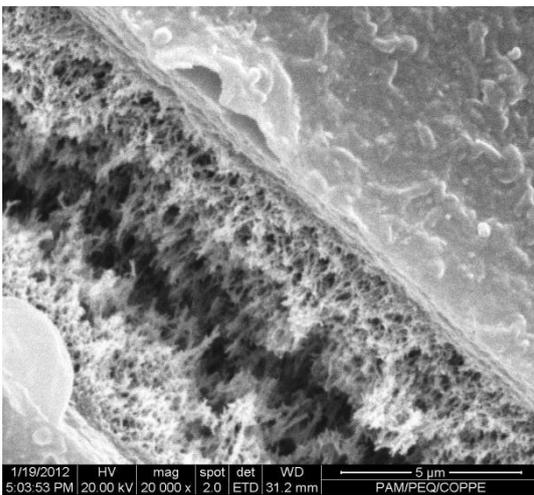
(b)



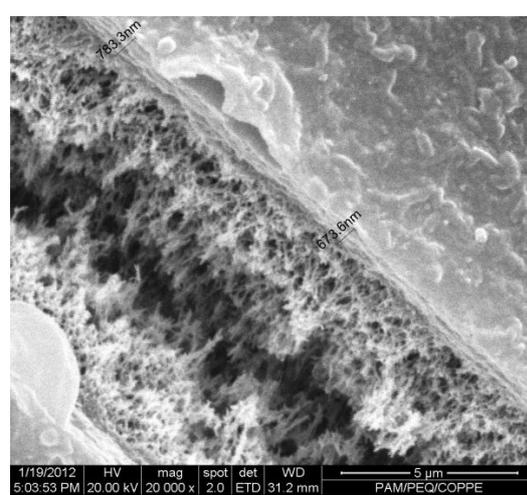
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura V. 39: Fotomicrografias em baixa pressão de MEV da membrana utilizada na OI alimentada pelo efluente do MBBR_{serie2} após a MF: (a) e (b) região com alguns protozoários, (c) e (d) região no centro da membrana (e) e (f) ruptura da membrana e espessura do biofilme na membrana.

A bioincrustação na membrana plana utilizada no sistema de OI quando alimentado com o efluente de saída do MBBR_{serie02}, apresenta a formação de um biofilme espesso, com presença de micro-organismos, conforme observa-se na

Figura V. 38. Foi medida a espessura do biofilme para uma região da membrana que apresentou um comprimento de 1,10 μm . Além da presença de micro-organismos é possível verificar a presença de protozoários.

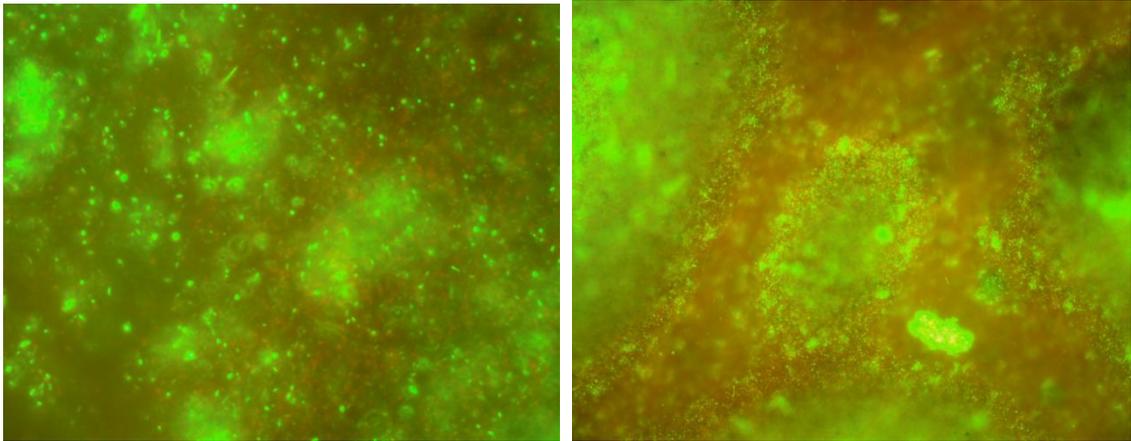
O processo de metalização da membrana para a realização da MEV danifica os micro-organismos, principalmente os protozoários, dilacerando suas estruturas. Desta forma, observa-se na MEV algumas partes destes protozoários, porém não é possível identificá-los. O ideal seria utilização da técnica conhecida como MEV ambiental para observar os micro-organismos em suas estruturas originais e intactas, Entretanto, as condições experimentais utilizadas permitiram apenas observar o biofilme e medir sua espessura.

Sabe-se que estas variações de formação de biofilme na membrana se devem em grande parte a existência de um fluxo de alimentação tangencial, que carrega e concentram organismos em algumas regiões, formando estrutura de tapetes, regiões onde há maior concentração de microrganismo e regiões de maior espessura de biofilme, entre outras possibilidades.

Comparando-se as Figura V.39 e Figura V. 39 verifica-se que na primeira há um biofilme muito mais denso e com alta concentração de micro-organismo, enquanto que na segundo há um biofilme menos espesso. Foi medida a espessura do biofilme para uma região da membrana que apresentou um comprimento de 673,6nm.

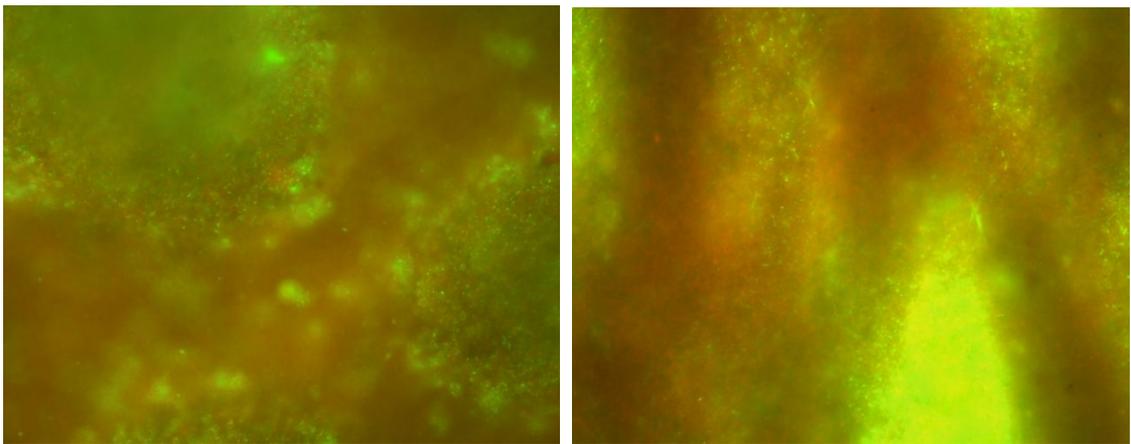
5.5.4.2. Microscopiade EPI da biomassa aderida à membrana

Nas Figura V. 40 e Figura V. 41 são apresentadas as fotomicrografias de microscopia de epifluorescência de amostras de diferentes regiões das membranas utilizadas na OI, a fim de avaliar a bioincrustação. As fotomicrografias foram extraídas de diferentes regiões da membrana para uma observação geral de toda superfície.



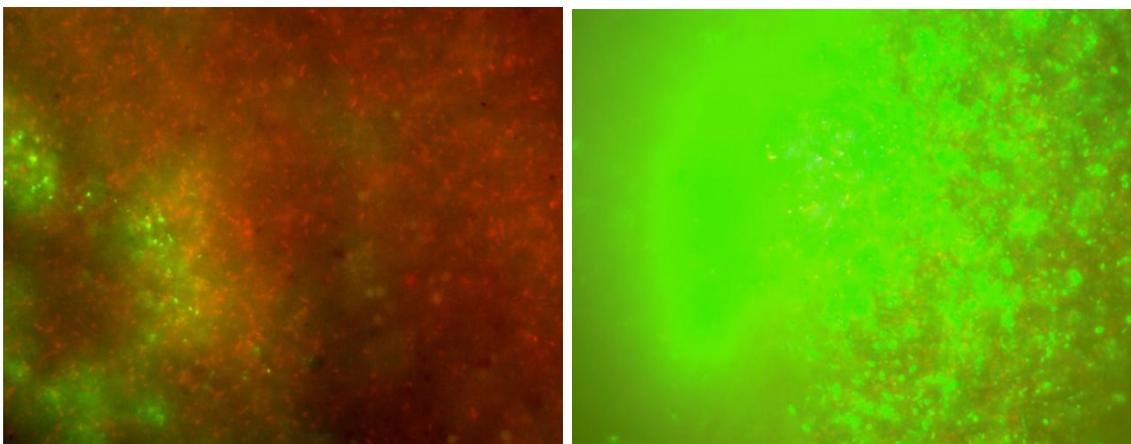
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura V. 40: Fotomicrografias de EPI da membrana utilizada na OI alimentada com efluente do MBBR_{serie2}: (a) e (b) região no centro da membranas, (c) e (d) regiões intermediária e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.

Observa-se na Figura V. 40 as fotomicrografias de EPI de diferentes regiões da superfície da membrana utilizada na OI alimentada com o efluente de saída do MBBR_{serie2}. Os pontos escolhidos para serem fotomicrografados representam diferentes posições da superfície da membrana definidas em diferentes direções radiais em relação ao centro da membrana planar. Estas escolhas contribuem em uma análise de cada região da membrana e a possibilidade de identificar se o fluxo de efluente pela membrana provoca irregularidades no biofilme.

Sabe-se que a atuação do corante nos micro-organismo está relacionada com as mudanças de coloração quando em contato com o material celular, apresentando coloração verde para micro-organismos ativos e coloração vermelha para os micro-organismos que tiveram morte celular. Desta forma, observa-se em regiões mais internas no biofilme, mais próximas a superfície da membrana uma maior concentração de micro-organismo que pelas condições e parâmetros submetidos sofrem rompimento celular e em regiões mais externa e na superfície do biofilme a presença de micro-organismos vivos.

Observa-se um biofilme com elevada concentração de micro-organismos ativos em todas as regiões do biofilme. No entanto, observa-se uma pequena quantidade de micro-organismos com morte celular. Esse resultado era esperado, uma vez que a a concentração de matéria orgânica no efluente após a microfiltração é menor, além de ter havido uma remoção de micro-organismos na MF.

Durante a observação microscópica, conforme se alterava o foco e o aumento para as fotomicrografias da membrana de OI era observado que havia baixa concentração de bactérias filamentosas e presença de leveduras, bem como, de rotíferos e demais protozoários. O biofilme microbiano apresentou considerável variabilidade na espessura apresentando diferenças em cada região da membrana.

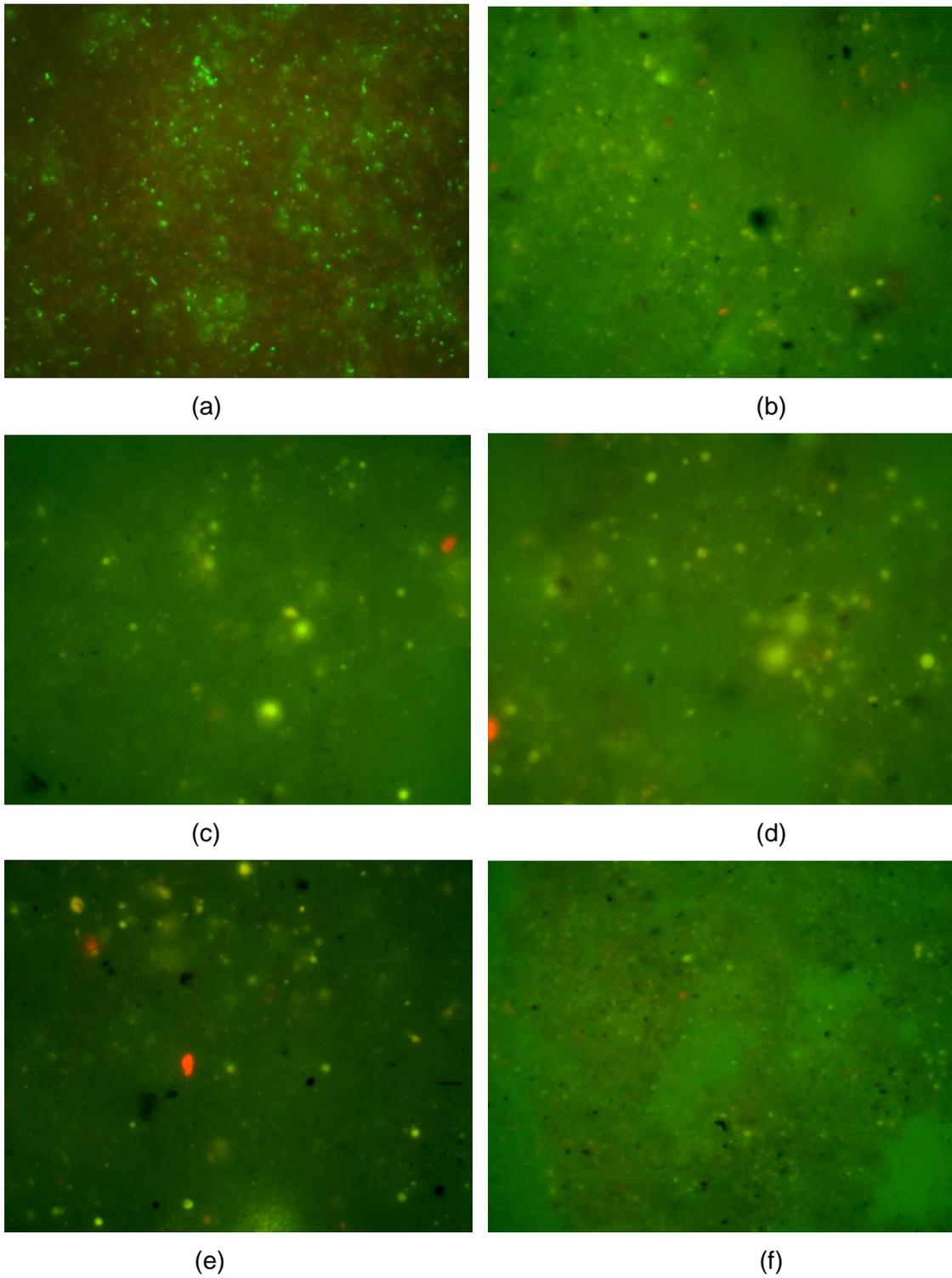


Figura V. 41: Fotomicrografias de EPI da membrana utilizada na OI alimentada com o efluente de saída do MBBR_{serie2} e após a MF: (a) e (b) região no centro da membrana, (c) e (d) regiões intermediárias e (e) e (f) regiões na extremidade da membrana.

Observa-se na Figura V. 41 a presença de micro-organismos na superfície da membrana, porém em uma menor densidade devido ao pré-tratamento pela MF, quando comparado com a fotomicrografias de EPI para o efluente do MBBR_{serie2} sem a MF. Portanto, a etapa de MF foi excelente para a redução da bioincrustação.

A partir da análise das microscopias de EPI e MEV pode-se observar que a MF se apresenta como uma alternativa para o pré-tratamento de sistemas de OI, uma vez que remove, satisfatoriamente, micro-organismos e sólidos em suspensão, diminuindo a bioincrustação na membrana.

5.6. Compilação dos resultados do tratamento dos efluentes

Os resultados mostram a viabilidade do reúso para fins industriais do efluente em estudo utilizando processo biológico por MBBR seguido pelo processo de separação por membranas.

Após cada processo, observa-se que há diferentes possibilidades de reúso em diferentes etapas do tratamento. Assim, considerando os resultados para os diferentes processos de tratamento é possível sistematizá-los conforme apresentado nas Tabela V.15, Tabela V.16 e Tabela V.17, respectivamente, para os efluentes A, B e C.

Tabela V. 16: Sistematização dos resultados para o tratamento do efluente A.

Parâmetros de qualidade	MBBR _{cont}	Eficiência (%)	MBBR _{serie}		Eficiência (%)
			MBBR _{serie1}	MBBR _{serie2}	
pH	6,20-8,20	-	7,60-8,74	7,23-8,37	-
DQO dissolvida (mg O ₂ /L)	54 -761	5,8-91,9	104-607	13-495	44,9-98,9
DQO total (mg O ₂ /L)	67-1628	33,2-98,9	198-929	174-883	32,6-88,9
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	19,0-36,8	3,1-52,9	11,2-39,2	4,6-23,6	31,6-84,2
Turbidez (NTU)	-	-	18,65-44,37	11,47-27,28	
Condutividade (µS/cm)	856,23-1343,50	-	106,6-410,0	110,9-415,0	
Fenol (mg/L)	-	-	-	0,58-1,59	99,5-99,8
Polissacarídeos (mg/L)	36,6-73,4	-	28,16-100,51	9,32-23,60	-
Proteínas (g/L)	-	-	0,13-0,56	0,03-0,19	-
SST (mg/L)	-	-	2,30-14,25	2,30-12,04	22,4-85,6
SVT (mg/L)	-	-	3,74-10,68	1,37-9,61	7,1-79,6

Na Tabela V.15 observa-se que os valores obtidos para DQO e nitrogênio amoniacal ao final do tratamento com o MBBR_{cont} não estão dentro dos padrões para descarte.

Entretanto, quando se utiliza o sistema MBBR em série, há considerável aumento nas remoções, alcançando remoções de nitrogênio amoniacal na faixa de 84% diferente dos 52% obtidos com o MBBR_{cont}. Já em relação a DQO obteve-se valores máximos de 98,9% de remoção de DQO_{dissolvida}

Tabela V. 17: Sistematização dos resultados para o efluente B.

Parâmetros de qualidade	MBBR _{serie}		Eficiência (%)
	MBBR _{serie1}	MBBR _{serie2}	
pH	6,07-8,22	5,29-7,44	-
DQO dissolvida (mg O ₂ /L)	51,0-349,6	44,2-189,2	18,2-84,0
DQO total (mg O ₂ /L)	56,5-368,9	68,7-283,3	29,0-83,7
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	5,40-31,19	1,80-16,20	4,30-91,10
Turbidez (NTU)	22,4-44,8	12,7-26,3	
Condutividade (μS/cm)	417,6-600,7	410,5-576,3	
Fenol (mg/L)	-	0,55-1,39	98,4-99,4
Polissacarídeos (mg/L)	3,26-16,15	0,63-4,46	-
Proteínas (g/L)	0,02-0,29	0,02-0,12	-
SST (mg/L)	2,80-24,85	2,17-15,25	21,13-78,15
SVT (mg/L)	4,76-23,06	4,30-19,66	21,13-81,47

Tabela V. 18: Sistematização dos resultados para o efluente C.

Parâmetros de qualidade	MBBR _{serie}		Eficiência (%)	PSM		Eficiência (%)
	MBBR _{serie1}	MBBR _{serie2}		MF	OI	
pH	4,67-8,64	4,13-8,87	-	7,35-7,86	7,54	-
DQO dissolvida (mg O ₂ /L)	63,3-214,0	66,6-175,8	29,7-80,9	55,0	7,2	86,85
DQO total (mg O ₂ /L)	73,2-1058,3	59,1-280,6	58,3-94,0	-	-	-
N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	1,5-93,5	0,8-99,1	7,0-99,0	0,60	0,06	89,58
Turbidez (NTU)	0,6-79,3	0,5-41,5		<0,02	<0,02	
Condutividade (µS/cm)	800,2-2398,0	684,1-2574,0		1386,2-1427,1	104,2	92,70
Fenol (mg/L)	-	0,07-0,70	94,7-99,2			
COD (mg C/L)	5,34	4,76	98,5	3,63	2,24	99,13
Polissacarídeos (mg/L)	20,80-113,07	4,44-23,67	-	-	-	-
Proteínas (g/L)	0,07-0,34	0,02-0,31	-	-	-	-
SST (mg/L)	2,0-177,5	1,0-81,0	26,8-98,8	11,0-19,0	10,0-20,0	
SVT (mg/L)	1,5-93,5	0,8-99,1	7,0-99,0	5,0-7,0	6,0-7,0	

Após cada processo, pode-se avaliar a possibilidade de reúso. O efluente, após passar pelo tratamento biológico, cujas eficiências de remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e fenol foram excelentes, poderia ser descartado em corpos hídricos. Além do mais, o uso do MBBR_{serie} poderia substituir as lagoas hoje usadas pela refinaria REDUC, reduzindo consideravelmente o tempo do tratamento biológico. Deve-se salientar que para o reator MBBR_{serie2} foi utilizado um tempo de retenção hidráulica de 24 horas com o objetivo de se obter um efluente estável para as etapas seguintes de separação por membranas. Obviamente este tempo não seria aplicado em uma unidade industrial, na qual o tempo de retenção hidráulico para o

MBBR_{serie1} seria em torno de 4 a 6 horas e o tempo de retenção hidráulico para o MBBR_{serie2} não ultrapassaria 12 horas. SCHNEIDER (2010) obteve um bom desempenho com MBBR para um efluente de refinaria de petróleo quando foi alcançado um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 h e as concentrações médias de DQO e N-NH₃ no efluente tratado foram de $58 \pm 11 \text{ mg.L}^{-1}$ (remoção de 72 - 95%) e $4,3 \pm 2,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (remoção de 45 - 90%), respectivamente.

Quando a intenção do tratamento é obter um efluente para reúso em torres de resfriamento, o uso da MF após o MBBR_{serie}, é uma alternativa viável, gerando um efluente com características adequadas para esse fim. Já quando se deseja o reúso em caldeiras, há a necessidade do uso completo dos processos apresentados, com o MBBR_{serie}, a MF e a OI, uma vez que o padrão de qualidade para água de caldeira é muito restritivo. Portanto, observa-se que após o tratamento proposto (MBBR_{serie} + MF + OI) o efluente tratado apresentou-se em condições para o reúso em caldeira.

Comparando os três diferentes regimes, observa-se que o efluente C apresenta uma melhor representatividade de possibilidade de efluente de uma refinaria de petróleo e apresentou melhores resultados de remoção de parâmetros de qualidade e poderia ser utilizado para reúso em caldeiras após as tecnologias sugeridas nesta tese. Para os demais os demais efluentes estudados nesta tese apesar de baixas remoções e problemas operacionais que poderão decorrer nos eu tratamento, pode-se pensar em reúso específicos em algumas etapas do sistema de tratamento. Sabe-se que o mais importante na prática do reúso é identificar a qualidade necessária da água e a partir de uma eficiente caracterização verificar suas possibilidades.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

A aplicação de mais de uma tecnologia para o controle de poluição de efluentes indústrias se apresenta como uma possibilidade viável ao tratamento de efluentes considerando o fato que estes tipos de efluentes apresentam uma variabilidade e complexidade em suas matrizes. Assim, projetar uma estação de tratamento industrial para efluentes sem o acoplamento de processos biológicos e físico-químicos é não considerar a necessidade destes na complementação do tratamento, potencializando os pontos eficientes do tratamento e considerando as possibilidades de não atendimento de cada tecnologia. Desta forma, o estudo desenvolvido com estes efluentes industriais de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial considerou os seguintes processos: processos oxidativos avançados, tratamento biológico por meio de reatores de MBBR em série e processo de separação por membranas.

A Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) é a maior refinaria em área territorial e a quarta em produção de barril do Sistema Petrobras e seus segregados foram escolhidos para foco neste estudo, visto que dentre o sistema Petrobras é uma das refinarias mais completas de produção de insumos do petróleo, devido à sua localização geográfica no Estado do Rio de Janeiro e, principalmente, a necessidade de reavaliar a tecnologia ambiental utilizada na estação de tratamento possibilitando a utilização de novas tecnologias com reduzido tempo de residência. Os três tipos de efluentes amostrados na REDUC apresentaram grande variabilidade e complexidade em sua composição, que é compatível à caracterização dos efluentes encontrados em outros trabalhos do próprio grupo de pesquisa e os demais na literatura referente a águas residuárias de refinarias de petróleo.

Os ensaios de biodegradabilidade e de biodegradação apresentaram resultados que comprovam a biodegradabilidade destes efluentes, salvo algumas pequenas adaptações e controle operacional no tratamento em função da variabilidade do efluente, seja na implementação de algum tipo de tratamento prévio, seja na adição de nutrientes e correções de alcalinidade. Estes ensaios apresentaram uma boa evolução no crescimento de biomassa, indicando que o uso de tecnologia de tratamento com reator biológico não apresentará problemas referentes a inibição no seu crescimento dos micro-organismo, e degradação dos parâmetros relacionados

com matéria orgânica carbonácea e nitrogenada dos três efluentes utilizados, apresentando valores de eficiência em torno máxima de 70% para a DQO total. Os experimentos realizados com os efluentes A, B e C apresentaram resultados satisfatórios quando comparado a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada. De uma forma geral a variabilidade dos parâmetros ambientais na alimentação dos sistemas foi identificada e, em contra partida, observa-se que na saída do reator há estabilidade nas concentrações destes parâmetros.

O pré-tratamento com o POA de Fenton não foi eficiente no aumento da biodegradabilidade do efluente A nos ensaios realizados com o reator de lodo ativado operado de forma descontínua (batelada) - LA_{bat} . Assim, optou-se por não fazer o POA de Fenton para os demais efluente B e C e, para este estudo com estes efluentes não foi considerado como parte da etapa do processo de tratamento.

A metodologia de utilização de sistemas de MBBR em série foi utilizada a partir dos resultados obtidos para o $MBBR_{cont}$ alimentado com o efluente A, onde foi observado resultados de eficiência de remoção superiores a 80% para a DQO total e dissolvida e superiores a 30% para o nitrogênio amoniacal, valor final de concentração de $N-NH_4$ que não atende os padrões de qualidade, confirmando a necessidade de viabilizar dois reatores em série com diferentes tempos de residência. O primeiro com o objetivo de favorecer a remoção de matéria carbonácea e, o segundo reator de MBBR, para remoção de matéria nitrogenada identificada e associada ao parâmetro nitrogênio amoniacal.

No $MBBR_{serie}$ alimentado com o efluente A (regime 1) obteve como resultado para eficiência máxima de remoção os seguintes valores: DQO dissolvida (98,9%), DQO total (88,9%), fenol (99,8%) e nitrogênio (84,2%). Estes valores de eficiência são superiores ao obtidos com o efluente A no $MBBR_{cont}$ o que garante a possibilidade deste efluente tratado ser enquadrado nos padrões de qualidade e ainda reuso no processo industrial. Quando alimentado com o efluente B (regime 2) foi obtido os resultado para eficiência máxima de remoção os seguintes valores: DQO dissolvida (84,0%), DQO total (83,7%), fenol (99,4%) e nitrogênio (91,1%). E finalizando, quando foi alimentado com o efluente C (regime 3) foi obtido os resultados para eficiência máxima de remoção os seguintes valores: DQO dissolvida (80,9%), DQO total (94,0%), fenol (99,2%) e nitrogênio (99,2%).

O reator de $MBBR_{serie}$ foi capaz de remover fenóis, apresentando uma eficiência de remoção média de 99% durante os regimes, gerando um efluente com

concentrações média de 1,30 mg/L (regime 1), 0,91 mg/L (regime 2) e 0,44 mg/L (regime 3)

Analisando os resultados do MBBR_{serie}, observa-se que a configuração MBBR_{serie} foi excelente para os três efluentes utilizando-se os TRH de 9h para remoção de matéria orgânica e 24h para remoção de matéria nitrogenada, principalmente no terceiro regime. Entretanto, vale destacar que o terceiro regime apresentou uma estabilidade de concentração dos parâmetros de qualidade na saída do sistema superior aos demais efluentes para os valores de remoção de parâmetros de qualidade, principalmente, a concentração de nitrogênio amoniacal e, em função disso, foi o efluente C utilizado para os demais ensaios com o PSM, garantindo a remoção de demais parâmetros que garantiram a possibilidade de reúso em caldeiras.

De uma forma geral observa-se no MBBR_{serie} uma estabilidade de concentração dos parâmetros de qualidade na saída do sistema para os efluentes, em maior grau nos efluentes A e B e, para o efluente B, foi percebido menos esta estabilidade devido a decomposição natural do efluente. Contudo, a tecnologia com os reatores de leito móvel foi essencial na geração de um efluente tratado viável ao descarte ou com possibilidade reais de reúso na mesma planta industrial, reduzindo custo e elevando a sustentabilidade industrial. Além do mais, independente da intenção de reúso do efluente, a mudança da tecnologia utilizada na REDUC com os sistemas de lagoas para o uso do MBBR_{serie} potencializa o tratamento promovendo maior valor de eficiência do processo bem como reduz consideravelmente o tempo de residência do tratamento biológico de 80 para 33 horas.

Os resultados obtidos com o MBBR_{serie} garantem um possibilidade de descarte e reúso dos efluentes, entretanto, quando a intenção do tratamento é obter um efluente com possibilidade de reúso industrial em torres de resfriamento, o uso da MF após o efluente ser tratado no MBBR_{serie} é uma alternativa viável com boas eficiências de remoção dos parâmetros garantindo os seguintes valores de DQO dissolvida (55,0mg/L), turbidez (<0,02 NTU), COD (3,627 mg/L) e nitrogênio (0,60 mg/L). Muito embora quando há interesse no reúso em caldeiras tem-se a necessidade do uso completo dos processos, uma vez que o padrão de qualidade para esse tipo de água de caldeira é muito restritivo. Portanto, observa-se que após o tratamento proposto (MBBR_{serie} + MF + OI) o efluente tratado apresentou-se os seguintes valores de DQO dissolvida (7,2 mg O₂/L), turbidez (<0,02 NTU), COD (2,244 mg C/L) e nitrogênio (0,06 mg N-NH₄/L).

Com bases nos resultados é possível concluir que o emprego da microfiltração como pré-tratamento da osmose inversa é tecnicamente viável quando há muito material em suspensão e foi essencial para o Efluente C. Considerando o desejo ao reúso do efluente industrial tratado pelo MBBR_{serie} em torres de resfriamento ou caldeiras, o uso do processo de separação por membranas é uma alternativa viável, gerando um efluente com características bem similares aos recomendados para esta aplicação.

Assim, o estudo desenvolvido evidencia a possibilidade de utilização de diferentes tecnologias acopladas e baseado na caracterização dos parâmetros de qualidade do efluente em cada etapa do tratamento indica as possibilidades de reúso em diferentes processos industriais em uma refinaria de petróleo. Este estudo foi importante para viabilizar uma tecnologia ambiental como alternativa de tratamento de efluente visando o seu reúso, garantindo, além do enquadramento destes efluentes nas legislações que tangem ao lançamento de efluentes, a certeza de benefícios ambientais, econômicos e sociais.

Os resultados obtidos neste estudo são excelentes para o controle de poluição dos segregados da refinaria de Duque de Caxias e direcionam que há possibilidade de implementação da tecnologia de tratamento com MBBR em série nas demais refinaria do sistema Petrobras, garantindo o controle da poluição, redução de demandas de mananciais, sustentabilidade industrial e responsabilidade ambiental.

6.1. Sugestões de trabalho futuros

Visando à continuidade da investigação e contribuições ao aumento da eficiência nos processos de tratamento verificados com o efluente industrial nos três regimes, sugere-se a realização de novas pesquisas, priorizando:

- Determinações mais detalhadas da composição de parâmetros de qualidade não contemplados neste estudo como íons inorgânicos, hidrocarbonetos, óleos e graxas;
- Caso se consiga determinar as prováveis substâncias causadoras do efeito inibitório ao tratamento biológico, poder-se-ia verificar quais são as correntes direcionadas à estação que contêm tais substâncias. Assim, é possível se

pensar no isolamento dessas correntes, direcionando-as para um tratamento especial e prévio ao tratamento biológico;

- Avaliar demais condições e aplicações do POA de fenton e identificar quais substâncias geradas na reação foram responsáveis pela redução na degradação do efluente frente ao processo biológico.
- Identificação e caracterização dos micro-organismos presentes tanto no MBBR_{serie} quanto na membrana da MF e OI por meio de técnicas avançadas, como as de biologia molecular e estudar os comportamentos desta biomassa;
- Realização de novos ensaios de OI e MF utilizando-se pressões mais baixas e grau de recuperação no mínimo de 75% e desenvolver um estudo focado na avaliação econômica deste reúso;
- Desenvolvimento de análise de viabilidade econômica para o processo MBBR_{serie} + MF + OI comparando os consumos detalhados com lançamento de efluentes e captação de água na refinaria;
- Avaliação da toxicidade do efluente tratado por meio de bioensaios com *Danio rerio*, *Daphnia similis* ou *Artemia spp* para a determinação de efeitos crônicos e/ou agudos. Esses resultados são importantes quando o efluente tiver que ser descartado em um corpo receptor e ocorrer a necessidade para avaliar o comportamento da toxidade em função do número de ciclos no reúso;
- Desenvolver ensaios em uma planta piloto visando à sua implantação na unidade industrial, reduzindo ações de preservação e obtendo resultados que complementarão aos ensaios de bancada realizados neste estudo.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADI, S. R. H., SEBZARI, M. R., HEMATI, M., REKABDAR, F., MOHAMMADI, T., 2011, "Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater" *Desalination*, v. 265, pp. 222–228.
- ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química, Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/>. Acesso em 02/03/2012.
- AHN, Y. H., 2006, "Sustainable Nitrogen Elimination Biotechnologies: A Review", *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 1709 – 1721.
- AHN, Y. T., KANG, S. T., CHAE, S. R., *et al.*, 2007, "Simultaneous High-Strength Organic and Nitrogen Removal with Combined Anaerobic Upflow Bed Filter and Aerobic Membrane Bioreactor", *Desalination*, v. 202, pp. 114 – 121.
- ALAJBEG, I; KRNJEVIĆ-PEZIĆ, G.; ALAJBEG, I.; SMEH-SKRBIN, A.; VRZOGIĆ, P.; 2000, *Comparison of the composition of some petroleum samples which may be applied for skin and mucous membrane treatment*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 22, n. 1, p. 75-84.
- ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A.J.B., SCHURER, R., SCHIPPERS, J.C., WESSLING, M., VAN DER MEER, W.G.J., 2012, "Using SDI, SDI+ and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant", *Desalination*, v. 285, pp. 153–162.
- ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A.J.B., SCHURER, R., SCHIPPERS, J.C., WESSLING, M., VAN DER MEER, W.G.J., 2011, "Effect of testing conditions and filtration mechanisms on SDI", *Journal of Membrane Science*, v. 381, pp.142– 151.
- ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A.J.B., SCHURER, R., SCHIPPERS, J.C., WESSLING, M., VAN DER MEER, W.G.J., 2011, "Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance", *Desalination*, v. 273, pp.48–56.
- ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A.J.B., SCHURER, R., SCHIPPERS, J.C., WESSLING, M., VAN DER MEER, W.G.J., 2011, "SDI normalization and alternatives", *Desalination*, v. 279, 1-3, pp. 390-403.

- ALMADA, R. B., 2008, Processos físico-químicos acoplados para tratamento de efluente industrial para fins de reúso, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALMEIDA, K. M., 2007, Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reúso de Água de Processo. Tese de D. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AL-READHWAN, S. A., CRITTENDEN B. D., LABABIDI, H. M. S., 2005, "Wastewater minimization under uncertain operational conditions", *Computer and Chemical Engineering*, v. 29, pp. 1009-1021.
- ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R., 2007, The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n. 1, p. 33-46.
- ANA, Utilização da Água no Mundo, Disponível em: [Http://www.ana.gov.br](http://www.ana.gov.br). Acesso em: 11 de fevereiro de 2010.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis), Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 15 de dezembro de 2012.
- ARULDOSS, J.A.; VIRARAGHAVAN, T.; 1998, "Toxicity testing of refinery wastewater using Microtox". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 60, n. 3, p. 456-463.
- ASANO, T., 2007, *Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications*, McGraw-Hill.
- ASSALIN, M. R.; SILVA, P.L.; DURAN, N., 2006, Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. *Química Nova*. v. 29, p. 24 – 27.
- ASTM, 2002, "Standard test Method for Silt Density Index (SDI) of water", *Designation: D4189-90*, ASTM International, EUA.
- AWWA, WEF, APHA, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water e Wastewater*, 21 st Edition. USA.
- AYGUN, A., NAS, B., BERKTAY, A., 2008, "Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor", *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9, pp. 1311-1316.

- BAKER, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- BANDALA, E. R.; ARANCIBIA-BULNES, C.A.; OROZCO, S. L.; ESTRADA, C., 2004, "Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation", *Solar Energy*, v. 77, pp. 503–512.
- BANDARA J; PULGARIN C; PERINGER P; KIWI, J., 1997, "Chemical(photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor", *Journal of photochemistry and photobiology a-chemistry*, v. 111, n. 1-3, pp. 253-263.
- BARBOSA, F. L., SZKLO, A., MAGRINI, A., 2005, "Regulamentação do reúso de água em refinarias - análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional", 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil, 2-5 de Outubro.
- BARRON, M. G.; PODRABSKY, T; OGLE, S; RICKER, R.W.; 1999, Are aromatic hydrocarbons the primary determinant of petroleum toxicity to aquatic organisms? *Aquat Toxicol*, v.46, n3-4, p. 253-268.
- BASSIN, J. P., 2008, Nitrificação de Efluentes Salinos em Reatores de Leito Móvel com Biofilme e Biorreatores Agitados. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BASSIN, J.P; DEZOTTI, M. W.C., 2008, Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: DEZOTTI, M.W.C. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. Rio de Janeiro: e-papers, p. 53-241.
- BAUTITZ, I. R.; PUPO NOGUEIRA, R. F., 2007, "Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.187, pp. 33–39
- BEN ABDERRAZIK, N, AL MOMANI, F., SANS, C., ESPLUGAS, S., 2002, "Combined advanced oxidation with biological treatment", *Afinidad*, v. 59, 498, pp. 141-146.
- BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., GONZALEZ, T., GARCIA, J., 2001, "Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures", *Process Biochemistry*, v. 37, n. 3, pp. 257-265.

- BENITO-ALCÁZAR, C., VINCENT-VELA, M. C., GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M., LORA-GARCÍA, J., 2010, "Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent", *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, pp. 883–889.
- BIANCO, B.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F., 2011, *Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, pp. 1733–1738.
- BIESTERFELD, S., Farmer, G., Russell, P., Figueroa, L., 2003, "Effect of alkalinity type and concentration on nitrifying biofilm activity", *Water Environmental Research*, v. 75, n. 24, p. 196-204.
- BIXIO, D., THOEYE, C., KONING J. de, JOKSIMOVIC, D., SVIC, D., WINTGENS, T., MELIN, T., 2006, "Wasterwater reuse in Europe". *Desalination*, 187, pp. 89–101.
- BLANCO, J., TORRADES, F., VARGA, M., GARCÍA-MONTAÑO, J., 2012, "Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse", *Desalination*, v. 286, pp. 394-399.
- BOERLAGE, S.F.E., KENNEDY, M.D., BONNE, P.A.C., GALJAARD, G., SCHIPPERS, J.C., 1997, "Prediction of flux decline in membrane systems due to particulate fouling", *Desalination*, v. 113, pp. 231–233.
- BONNELYE, V., SANZ, M.A., DURAND, J.-P., GUEGUEN, F.D.R., MAZOUNIE, P., 2004, "Reverse osmosis on open intake seawater: pre-treatment strategy", *Desalination*, v. 167, pp.191–200.
- BOZARSLAN, G., CELEBI, S. K., SENGUL, F., 1997, "Characterization and treatability studies of cigarette industry wastewaters: A case study", *Water Science and Technology*, v. 36, n. 2-3, pp. 69-74.
- BRANDT, K. K., SØE, M. H., ROSLEV, P., et al., 2001, "Toxic Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate on Metabolic Activity, Growth Rate, and Microcolony Formation of Nitrosomonas and Nitrospira Strains", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, pp. 2489 – 2498.
- BYRNE, W., 2002, *Reverse Osmosis – A practical guide for industrial users*. Tall Oaks Publishing, Inc., 2nd edition, USA.

- CAMMAROTA, M. C., 1998, Produção de exopolissacarídeos e adesão microbiana, Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAMMAROTA, M. C., SANT'ANNA JR., G. L., 1998, "Metabolic blocking of exopolysaccharides synthesis: effects on microbial adhesion and biofilm accumulation". *Biotechnology Letters*, v.20, n. 1, p. 1-4.
- CAMPOS, J. C., BORGES, R. M. H., OLIVEIRA FILHO, A. M., et al., 2002, "Oilfield Wastewater Treatment by Combined Microfiltration and Biological Processes", *Water Research*, v. 36, pp. 95 – 104.
- CASTRO, A. V. S., 2004, Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de águas ácidas de Refinaria de Petróleo. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHANDLER, M., ZYDNEY, A., 2006, "Effects of membrane pore geometry on fouling behavior during yeast cell microfiltration", *Journal Membrane Science*, v. 285, pp. 334–342.
- CHEN, J, RULKENS, W.H., BRUNING, H., 1997, "Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters", *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, pp. 231-238.
- CHOI, Y. C. e MORGENROTH, E., 2003, "Monitoring Biofilm Detachment under Dynamic Changes in Shear Stress Using Laser-Based Particle Size Analysis and Mass Fractionation", *Water Science and Technology*, v. 47, n. 5, pp. 69 – 76.
- CHU, L.; WANG, J., 2011, "*Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio*", *Chemosphere*, v. 83, pp. 63–68.
- CNRH, Resolução nº. 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH. *Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direito não potável de água, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, de 28 de novembro de 2005.
- COELHO, A. D., 2004, Tratamento de águas ácidas de Refinaria de Petróleo pelos processos Fenton e Foto-Fenton. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- COELHO, A., CASTRO, A. V., DEZOTTI, M. W. CSANT'ANNA JR, G. L., 2006, "Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes". *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p.178-184.
- CONAMA. Resolução N.º 357 – 17 de março 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.
- CONAMA. Resolução N.º 430 – 16 de maio de 2011. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.
- COSTERTON, J. W., LEWANDOWSKI, Z., CALDWELL, D. E., et al., 1995, "Microbial Biofilms", *Annual Review of Microbiology*, v. 49, pp. 711 – 745.
- CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K.L., 2008, "Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water", *Journal of Membrane Science*, v. 325, pp. 420–426.
- DEMRC, S.; ERDOGAN, B.; OZCMER, R., 1998, "Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids". *Water research*, v. 32, n. 11, p. 3495-3499.
- DEORSOLA, A. B., 2006, *Influência dos Cátions (Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio) no Tratamento Biológico de Efluentes*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DEZOTTI, M., BASSIN, J.P., BILA, D.M. et al., 2008, *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. 1ª Edição, E-papers, Rio de Janeiro.
- DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G. L., BASSIN, J. P., 2011, *Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para O estudo da diversidade microbiana*, 1ª Ed., Rio de Janeiro, Ed. Interciência Ltda.
- DIAS, I. N., 2011, *MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para o tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- DINCER, A. R., KARGI, F., 2001, "Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater", *Process Biochem.*, v. 36, 8–9, pp. 901–906.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea, cap 1, Rede CYTED, La plata, 2001.
- DOSTA, J., GALI, A., EI-HADJ, T. B., et al., 2007, "*Operation and Model Description of a Sequencing Batch Reactor Treating Reject Water for Biological Nitrogen Removal via Nitrite*", *Bioresource Technology*, v. 98, pp. 2065 – 2075.
- DUBOIS, M. et al., 1956, "Colorimetric Methods for Determination of Sugars and Substances", *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, pp. 350 – 356.
- DURÁN-MORENO, A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, S.A.; GUTIÉRREZ-LARA, M.R.; RIGAS, F.; RAMÍREZ-ZAMORAC, R.M., 2011, "Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process", *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, pp. 1652–1659.
- EBRAHIMI, M., ASHAGHI, K. S., ENGEL, L., MUND, P., BOLDUAN, P., CZERMAK, O., 2010, "Investigations on the Use of Different Ceramic Membranes for Efficient Oil-Field Produced Water Treatment", *Desalination*, 250, pp. 991-996.
- ELEENTER, D., MILFERSTEDT, K., ZHANG, W., et al., 2007, "Influence of Detachment on Substrate Removal and Microbial Ecology in a Heterotrophic/Autotrophic Biofilm", *Water Research*, v. 41, pp. 4657 – 4671.
- ELIMELECH, M., CHEN, W.H., WAYPA, J.J., 1994, "Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer", *Desalination*, v. 95, pp. 269–286.
- EPA - Environmental Protection Agency – USA, *Nitrogen Control*, EPA/625/R-93/010, 1993.
- EPA, 2004, Guidelines for Water Reuse, In: EPA/625/R-04/108, U.S. Agency for International Development, Washington, DC, pp. 7-71.

- ERNST, M., BISMARCK, A., SPRINGER, J., JEKEL M., 2000, "Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions", *Journal Membrane Science*, v. 165, pp. 251–259.
- ESMAELI, R., HASSANI A. H., ESLAMI A.; Moghadam, M.A., Safari, A.A., 2011, "Di-(2-ethylhexyl) phthalate oxidative degradation by fenton process in synthetic and real petrochemical wastewater", *Iranian Journal of Env. health sci. & eng.*, v. 8, 3, pp. 201-206.
- ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, M., 2002, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, v. 36, n. 4, pp. 1034-1042.
- ETCHEBEHERE, C., 2007, "Microbiología, Ecología y Bioquímica". In: Schmidell, W., Soares, H.M., Etchebehere, C., Menes, R.J., Bertola, N.C., Contreras, E.M. (eds), *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, 1a ed., capítulo VI.1, Florianópolis, SC, Brasil, Editora Tribo da Ilha.
- FAKHRU'L-RAZI A.; PENDASHTEH ALIREZA; ABIDIN ZURINA ZAINAL, 2010, "Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle and beneficial re-use", *Bioresource Technology*, v. 101, c. 18, pp. 6942-6949.
- FEEMA, NT 202 R 10. *Estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos*. Publicada no DOERJ de 12 de dezembro de 1986.
- FÉLIX, J.P.L. et al. Remoção de DQO e fenóis totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo inoculados com *Aspergillus niger* AN400. In: KATO, M.T. *Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos*. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 183-198.
- FERRAI M., GUGLIELMI, G., ANDREOTTOLA, G., 2010, "Modelling respirometric tests for the assessment of kinetic and stoichiometric parameters on MBBR biofilm for municipal wastewater treatment, *Environmental Modelling & Software*, v. 25, pp. 626-632.
- FERSI, C., DHAHBI, M., 2008, "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse", *Desalination*, v. 222 (2008) 263–271

- FICA-PIRAS, P. R., 2000, Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FLEMMING, H. C., WINGLINDER, J., 2001, "Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPS) – Parte I: Structural and ecological aspects". *Water Science and Technology*, v. 43, n. 6, p. 1-8.
- FLORIDO, P. L., 2011, "Tratamento do efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas". Tese de D. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FREIRE, D. D. C., CAMMAROTA, M. C. e SANT'ANNA Jr., G. L., 2001, "Biological Treatment of Oil Field Wastewater in a Sequencing Batch Reactor", *Environmental Technology*, v. 22, pp. 1125 – 1135.
- FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P., 2000, "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas", *Química Nova*, v.23, pp. 504-511.
- GHOSH, P., SAMANTA, A.N., RAY, S., 2010, "COD reduction of petrochemical industry wastewater using fenton's oxidation", *Canadian Journal of Chem. Eng.*, v. 88, 6, pp. 1021-1026.
- GIORDANI, S., 2002, *Averiguações das possibilidades de reúso de efluentes domésticos tratados nas bacias do Alto Iguaçu e Alto ribeira – Região de Curitiba*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Paraná, 2002.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B., 2004, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, v.8, pp.501–551.
- GONÇALVES, O.; HESPANHOL, I., 2004, *Conservação e reúso de Água: Manual de orientação para o setor industrial*. São Paulo: CIRRA/MMA/ANA/FIESP.
- GRUNDITZ, C., GUMAELIUS, L. e DALHAMMAR, G., 1998, "Comparison of Inhibition Assays Using Nitrogen Removing Bacteria: application to industrial wastewater", *Water Research*, v. 32, pp. 2995 – 3000.

- GRYTA, M., KARAKUSLKI, K., MORAWSKI, A. W., 2001, "Purification of oily wastewater by hibrid UF/MD", *Water Research*, v. 35, No. 15, pp. 3665-3669.
- GUPTA, S. K., SHARMA, R., 1996, "Biological oxidation of high strength nitrogeous wastewater, *Water Science*", v. 30, n. 3, pp. 593-600.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA R., 2005, *Fundamentos e Operação dos Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa*, Apostila. PEQ/COPPE/UFRJ.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2003, *Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas*. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HAFEEZ, M.M., BOUMAN, B.A.M., GIESEN, N. V., et al., 2008, "Water reuse and cost-benefit of pumping at different spatial levels in a rice irrigation system in UPRIS, Philippines", *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 33, n. 1-2, pp. 115-126.
- HAMODA, M. F., 2004, "Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries", *Desalination*, 165, pp. 31-41.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (CRC Handbook). Edited by David R. Lide. 90th Edition. CRC Press, Florida, 2009.
- HELMER-MAHOK, C., Schmid, M, Filipov, E., Gaul, T., Hippen, A., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C. F., Wagner, M., Kunst, S., 2002, "Deammonification in biofilm systems: population structure and function", *Water Science and Technology*, v. 46, p. 223–231.
- HENZE, M., HARRE, P., JANSEN, J.C., ARQIN, E., 1997, *Wastewater Treatment – Biological and chemical process*. Springer Verlag, 2ª edição, Alemanha.
- HERNÁNDEZ, F., URKIAGA, A., DE LAS FUENTES, L., BIS, B., CHIRU, E., BALAZS, B., WINTGENS, T., 2006, "Feasibility studies for water reuse projects: an economical approach". *Deslination*, 187, pp. 253-261.
- HERZBERG M., BERRY, D., RASKIN, L., 2010, "Impact of microfiltration treatment of secondary wastewater effluent on biofouling of reverse osmosis membranes", *Water Research*, v. 44, c. 1, pp. 167-176.

- HESPANHOL, I., 2002, “Potencial de Reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos”. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 7, n. 4, PP. 75-95.
- HESPANHOL, I., 2003, “*Potencial de Reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos*”. In: Mancuso, P., Santos, H. dos. *Reúso de água, 1ª edição*, Ed Manole (USP), pp.37-95.
- HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B., 2007, Manual de Conservação e Reúso de água na Indústria; Divisão de Documentação e Normas. Disponível em: http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf. Acesso em: Dezembro, 2011.
- HORN, H., REIFF, H. e MORGENROTH, E., 2003, “Simulation of Growth and Detachment in Biofilm Systems under Defined Hydrodynamic Conditions”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 81, n. 5, pp. 607 – 617.
- HOSSEINI, S.H., BORGHEI, S.M., 2005, “The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 1027-1031.
- HU, J., LI, D., LIU, Q., Tao, Y., HE, X., WANG, X., LI, X., GAO, P., 2009, “Effect of Organic Carbon on Nitrification Efficiency and Community Composition of Nitrifying Biofilms”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, 3, pp. 387 – 394.
- HU, Z., CHANDRAN, K., GRASSO, D., et al., 2002, “Effect of Nickel and Cadmium Speciation on Nitrification Inhibition”, *Environmental Science and Technology*, v. 36, pp. 3074 – 3078.
- HU, Z., CHANDRAN, K., GRASSO, D., et al., 2004, “Comparison of Nitrification Inhibition by Metals in Batch and Continuous Flow Reactors”, *Water Research*, v. 38, pp. 3949 –3959.
- HUA, F.L., TSANG, Y.F., WANG, Y.J., CHAN, S.Y., CHUA, H., SIN, S.N., 2007, “Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment”, *Chem. Eng. J.*, 128, pp.169–175.
- IFELEBUEGU, Augustine O.; EZENWA, Chinyere P., 2011, *Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment by Fenton-Like Oxidation*, *Water Air Soil Pollut*, v. 217, pp. 213–220.

- ISAKA, K., YOSHIE, S., SUMINO, T., et al., 2007, "Nitrification of Landfill Leachate Using Immobilized Nitrifying Bacteria at Low Temperatures", *Biochemical Engineering Journal*, v. 37, pp. 49 – 55.
- ISOLDI, L. A., 1998, Remoção de nitrogênio de águas residuárias da industrialização de arroz por tecnologias performantes. Pelotas: pp. 153. Tese de D.Sc. CENBIOT/UFPel, Pelotas, RS, Brasil.
- IVNITSKY, H., KATZ, I., MINZ, D., SHIMONID, E., CHENE, Y., TARCHITZKYE, J., SEMIAT, R., DOSORETZ, C.G., 2005, "Chracterization of membrane biofouling in nanofiltration process of wastewater treatment", *Desalination*, v. 185, pp. 255-268.
- JAHREN, S. J., RINTALA, J. A., ØDEGAARD, H., 2002, "Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions", *Water Research*, v. 36, n. 4, pp. 1067-1075.
- JENKINS, D., RICHARD, M. G. e DAIGGER, G. T., 1993, *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. 2nd. Michigan, Lewis Publishers.
- Johir A. H.; Khorshed C.; Vigneswaran S.; SHON, H. K., 2009, "In-line flocculation-filtration as pre-treatment to reverse osmosis desalination", *Desalination*, c. 247, pp. 85–93.
- JOHNSON, C.H., PAGE, M.W., BLAHA, L., 2000, "Full scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities", *Water Science and Technology*, v. 41, n. 4-5, pp. 401-407.
- JOHNSON, C.H.; PAGE, M.W.; BLAHA, L. Full scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities. *Water Science and Technology*, v. 41, n. 4-5, p.401-407, 2000.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A., *Tratamento de esgotos domésticos*, 4ª edição, Rio de Janeiro, SEGRAC, 2005.
- JOU, C. G., HUANG, G., 2003, "A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor", *Advances in Environmental Research*, v. 7, pp. 463-469.

- JUANG, L., TSENG, D., LIN, HE-YIN, 2007, "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.
- JURETSCHKO, S., LOY, A., LEHNER, A., WAGNER M., 2002, "The Microbial Community Composition of a Nitrifying-Denitrifying Activated Sludge from an Industrial Sewage Treatment Plant Analyzed by the Full-Cycle rRNA Approach", *Systematic and Applied Microbiology*, v. 25, n. 1, pp. 84-99.
- KAJENTHIRA, A., SIDDIQI, A., ANADON, L. D., 2012, "A new case for promoting wastewater reuse in Saudi Arabia: Bringing energy into the water equation", *Journal Of Environmental Management*, v. 102, pp. 184-192.
- KANG, S. F., YEN, H. Y., YANG, M. H., 2003, "Treatment of textile effluents by H₂O₂/UV oxidation combined with RO separation for reuse", *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/ Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 38, n. 7, pp.1327-1339.
- KARGI, F. e UYGUR, A., 2004, "Salt Inhibition on Biological Nutrient Removal from Saline Wastewater in a Sequencing Batch Reactor", *Enzyme and Microbial Technology*, v. 34, pp. 313 – 318.
- KONG, Y. H., XIA, Y., NIELSEN, J. L., NIELSEN, P. H., 2007, "Structure and function of the microbial community in a full-scale enhanced biological phosphorus removal plant", *Microbiology-SGM*, v. 153, pp. 4061-4073.
- KOO, C. H., MOHAMMAD, A. W., SUJA, F., TALIB, M. Z. M., 2012, "Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices", *Desalination*, v. 28 pp. 167-177.
- KREMEN, S.S., TANNER, M., 1998, "Silt density indices (SDI), percent plugging factor (%PF): their relation to actual foulant deposition", *Desalination*, v. 119, pp.259–262.
- KRZEMIENIEWSKI M., DEBOWSKI, M., DOBRZYNSKA, A., 2004, "Chemical oxygen demand reduction of various wastewater types using magnetic field-assisted Fenton reaction", *Water Environment Research*, v. 76, n. 4, pp. 301-309.

- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N., 2002, "Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis", *Química Nova*, v. 25, 1, pp. 78-82.
- LABELLE, M. A., JUTEAU, P., JOLICOEUR, M., VILLEMUR, R., PARENT, S., COMEAU, Y., 2005, "Seawater denitrification in a closed mesocosm by a submerged moving bed biofilm reactor". *Water Research*, v. 39, n. 14, p. 3409-3417.
- LABELLE, M. A., JUTEAU, P., JOLICOEUR, M., VILLEMUR, R., PARENT, S., COMEAU, Y., 2005, "Seawater denitrification in a closed mesocosm by a submerged moving bed biofilm reactor", *Water Research*, v. 39, n. 14, pp. 3409-3417.
- LEE, C.W., BAE, S.D., HAN, S.W., KANG, L.S., 2007, "Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent", *Desalination*, v. 202, pp. 239–246.
- LEE, S., CHO, J., ELIMELECH, M., 2005, "Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling", *Journal Membrane Science*, v. 262, pp. 27–41.
- LI, H., HAN, H, DU, M., WANG, W., 2011, "Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor", *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 4667–4673.
- LI, H., HAN, H., DU, M., WANG, W., 2011, "Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor", *Bioresource Technology*, v. 102, pp.4667–4673.
- LIU, Y.-Q., LIU, Y., TAY, J.-H., 2004, "The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules". *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 65, p. 143-148.
- LODHA, B., CHAUDHARI, S., 2007, "Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions", *J. Hazard. Mater.*, v. 148, pp. 459-466.
- LOPEZ, A., PAGANO, M., VOLPE, A., Di Pinto, A.C., 2004, "Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate", *Chemosphere*, v. 54, n. 7, pp. 1005-1010.

- LUECK, S., 1999, "Reducing RO operating costs with automated monitoring technology", International Water Conference, IWC, Pittsburgh.
- LUOSTARINEN, S., LUSTE, S., VALENTÍN, L. et al., 2006, "Nitrogen removal from on-site anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures", *Water Research*, v. 40, pp. 1607-1615.
- LUOSTARINEN, S., LUSTE, S., VALENTIN, L., RINTALA, J., 2006, "Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures", *Water Research*, v. 40, n. 8, pp. 1607-1615.
- LYDMARK, P., LIND, M., SORENSSON, F., HERMANSSON, M., 2006, "Vertical distribution of nitrifying populations in bacterial biofilms from a fullscale nitrifying trickling filter", *Environmental Microbiology*, v.8, n.11, p. 2036-2049.
- MACHADO, R. A., 2010, Avaliação de Processo de Lodos Ativado combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo. Dissertação de M.Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MADAENI, S.S., ESLAMIFARD, M.R., 2010, "Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process", *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, pp. 404–409.
- MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J., 1997, Brock biology of microorganisms. 8. ed. New York: Prentice Hall.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C., 2002, "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview", *Applied Catalysis B: Environmental*, v.37, pp. 1-15.
- MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F., 2003, *Reúso de Água*. 1ª Edição, São Paulo, Ed Manole Ltda.
- MANCUSO, P. C., 2001, Reúso de água para torres de resfriamento. São Paulo: FSP/USP, pp.18.
- MARIANO, J.B., 2001, Impactos Ambientais do Refino de Petróleo, Dissertação de M.Sc, PPE/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- MARTINEZ, N.S.S., FERNANDEZ, J.F., SEGURA, X.F., FERRER, A.S., 2003, "Preoxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", *Journal Hazard. Mater*, v. B101, pp.315-322.
- MATIAS, V. R. F., 2000, *Extração e Caracterização Parcial de Exopolímeros de Lodos Ativados*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MCQUARRIE, J. P., BOLTZ, J. P., 2011, "Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance ", *WATER ENVIRONMENT RESEARCH*, v. 83, 6, pp. 560-575.
- METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*, Civil Engineering Series, McGraw- Hill International Ed., Third Ed. McGraw-Hill, New York.
- MONTEIRO, J. P., MAGRINI, A., SZKLO, A. S., 2004, "Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as eprspectivas de reúso", UFRJ, RJ, Brasil
- MORAES, J. E. F., QUINA, F. H., NASCIMENTO, C. A. O., SILVA, D. N., CHIAVONE-FILHO, O., 2004, "Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process", *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 4, pp. 1183-1187.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V., *Manual de soluções, reagentes e solventes – Padronização, preparação e purificação*. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda. 1993.
- MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M., 2009, *Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção/ (coordenadores)*, Rio de Janeiro: ABES.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- NAHRSTEDT, A., CAMARGO-SCHMALE, J., 2008, "New insights into silt density index and modified fouling index measurements", IWA2008, San Francisco, USA.
- NEFF, J. M., 2002. *Bioaccumulation in marine organisms. Effect of contaminants from oil well produced water*, 1 ed., Elsevier, London, p. 452.

- NEYENS, E.; BAEYENS, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, pp. 33–50.
- NIELSEN, J. L., HANSEN, A. A., 2009, "Identification of denitrifying microorganisms in activated sludge by FISH". In: NIELSEN, P. H., DAIMS, H., LEMMER, H. FISH Handbook for Biological Wastewater treatment: Identification and Quantification of Microorganisms in Activated Sludge and Biofilms by FISH. London: IWA Publishing.
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D., OLIVEIRA, C. O., 2007, "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton", *Química Nova*, vol.30, n.2, pp. 400-408.
- NYSTROM, M., PIHLAJAMIIKI, A., EHSANI, N., 1994, "Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements", *Journal Membrane Science.*, v. 87, pp. 245–256.
- ØDEGAARD, H., 2006, "Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process", *Water Science and Technology*, v. 53, 9, pp.17–33.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, "A new moving bed biofilm reactor – applications and results", *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, pp. 157-165.
- OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U., 2007, "Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry", *Sanitary Engineering and Environmental*, v. 12, n. 3, pp. 305–316.
- OKABE, S., HISASHI, S., WATANABE, Y., 1999, "*In situ analysis of Nitrifying biofilms as determined by in situ hybridisation and the use of microelectrodes*". *Applied and Environmental Microbiology*, v. 65, n. 7, p. 3182–3191.
- OLIVEIRA, D. R., 2007, Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. Dissertação de M. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OLIVEIRA, E.P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R.J., 2005, "Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by eletrothermal atomic

absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid”, *Analytica Chimica Acta*, v. 545, pp. 85-91.

PARILTI, N. B., 2010, “Treatment of a Petrochemical Industry Wastewater by a Solar Oxidation Process Using The Box-Wilson Experimental Design Method”, v. 19, 77, pp. 9-15.

PARK, C. e HELM, R. F., 2008, "Application of Metaproteomic Analysis for Studying Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge Flocs and their Fate in Sludge Digestion”, *Water Science and Technology*, v. 57, n. 12, pp. 2009-2015.

PARKER, D.S; RICHARDS, T., 1986, Nitrification in trickling filters, *Journal WPCF*, v. 58, n. 9, pp. 896-901.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C., 2000, “Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon”, *Applied Catalysis B.*, v. 27, 3, pp.153–168.

PERES, J.A., HEREDIA, J. B., DOMÍNGUEZ, J.R., 2004, “Integrated Fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters”, *J. Hazard. Mater.*, v. B107, pp. 115–121.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J., 2002, “Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents”, *Water Res.*, v. 36, pp. 2703–2710.

PEREZ, M., TORRADES, F., HORTAL, J. A. G., DOMÉNECH, X., PERAL, J., 2002, “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions”, *Applied Catalysis B-environmental*, v. 36, 1, pp. 63-74.

PETROBRAS, Refinarias Petrobras, 2010. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.asp> Acesso em: 12/12/ 2010.

PI, Y. Z., WANG, J. L., 2006, “A field study of advanced municipal wastewater treatment technology for artificial groundwater recharge”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 18, n. 6, pp. 1056-1060.

- PIGNATELLO, J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., 2006, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 36, pp. 1-84.
- PISANI, P. L., 2006, "Direct reclamation of potable water at Windhoek's Goreangab reclamation plant", *Desalination*, v. 188, n. 1-3, pp. 79-88.
- QIN, J.J., WAI, M.N., OO, M.H., KEKRE, K.A., SEAH, H., 2006, "Feasibility study for reclamation of a secondary treated sewage effluent mainly from industrial sources using a dual membrane process", *Sep. Purif. Technol.*, v. 50, pp. 380–387.
- RAMALHO, R. S., 1983, *Introduction to wastewater treatment processes*. 2. ed. New York: Academic Press.
- RAMIREZ, J. HERNEY; COSTA, CARLOS A.; MADEIRA, LUIS M.; MATA, G.; VICENTE, MIGUEL A.; ROJAS-CERVANTES, M.L.; LOPEZ-PEINADO, A.J.; MARTIN-ARANDA, R.M., 2007, "*Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 71, pp. 44–56.
- REIS, G. G., 2007, *Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- REITH, C., BIIKENHEAD, B., 1998, "Membranes enabling the affordable and cost effective reuse of wastewater as an alternative water source", *Desalination*, 117, pp. 239–246.
- RITTMANN, B; MCARTY, P., 2001, *Environmental biotechnology: principles and applications*. New York: McGraw-Hill International Editions, p.754.
- RODGERS, M., XIN-MIN, Z., 2004, "Biological nitrogen removal using a vertically moving biofilm system", *Bioresource Technology*, v.93, n. 3, pp. 313-319.
- ROY, R. e KNOWLES, R., 1995, "Differential Inhibition by Allylsulfide of Nitrification and Methane Oxidation in Freshwater Sediment", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 61, pp. 4278 – 4283.

- RUSTEN, B., HEM, L.J., ØDEGAARD, H., 1995, "Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors". *Water Environment Research*, v. 67, n. 1, p. 75-86.
- RUSTEN, B., MATSSON, E., BROCH-DUE, A., WESTRUM, T., 1994, "Treatment of pulp and paper industry wastewater in novel moving bed biofilm reactors". *Water Science and Technology*, v.30, n. 3, p. 161-171.
- RUSTEN, B., MCCOY, M., PROCTOR, R., SILJUDALEN, J.G., 1998, "The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater", *Water Environment Research*, v. 70, n.5.
- RUSTEN, B., ØDEGAARD, H., LUNDAR, A., 1992, "Treatment of dairy wastewater in a novel moving bed biofilm reactor". *Water Science and Technology*, v. 26, n. 3-4, p. 703.
- RUSTEN, B.; EIKEBROKK, J.; ULGENES, Y.; LYGREN E., 2006, "Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors", *Aquacultural Engineering*, v.34, pp. 322–331.
- SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R. et al., 2006, "Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors", *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981-2993.
- SANT'ANNA JUNIOR, G. L., 2010, *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*, Rio de Janeiro, Editora Interciência, Rio de Janeiro.
- SARRIA, V., PARRA, S., ADLER, N., PÉRINGER, P., BENITEZ, N., PULGARIN, C., 2002, "Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds". *Catalysis Today*. v. 76, pp. 301–315.
- SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C., 2003, "Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment". *Appl Catalysis B*, v. 40, n. 3, pp.231–46.
- SCHIPPERS, J. C., VERDOUW, J., 1980, "The Modified Fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water", *Desalination*, v. 32, pp. 137-148.

- SCHIPPERS, J.C., HANEMAAYER, J.H., SMOLDERS, C.A., KOSTENSE, A., 1981, "Predicting flux decline of reverse osmosis membranes", *Desalination*, v. 38, pp. 339.
- SCHMIDT, I., SLIEKERS, O., SCHMID, M., et al., 2003, "New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewater", *FEMS Microbiology Reviews*, v. 27, pp. 481 – 492.
- SCHNEIDER E. E., CERQUEIRA A. C. F. P., DEZOTTI M., 2011, "MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment, with post-ozonation and BAC, for wastewater reuse". *Water Science and technology*, 63, 1, p. 143-148.
- SCHNEIDER, E. E., 2010, Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme Para Tratamento de Efluente da Indústria do Petróleo, com Posterior Ozonização Acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SHENG, C., DEZHI, S., JONG-SHIK, C., 2007, "Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment" *journal of hazardous materials*, v. 144, 1-2, pp. 577-584
- SILVA, A. K. P. S.; FLORES, L. C.; GALDEANO, M. M.; VAL, P. T. do; *Reúso de água e suas implicações jurídicas*. Navegar Editora, São Paulo, 2003.
- SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P., 2004, "Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas", *Ecl. Quím.*, v. 29, n.2, pp.19-26.
- SIMÕES, S. D., 1994, "Efeito da Carga de Suporte no Desempenho de um Bio-reator de Leito Fluidizado Trifásico", Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SIMÕES, S. D., 1994, "Efeito da Carga de Suporte no Desempenho de um Bio-reator de Leito Fluidizado Trifásico", Dissertação (M.Sc), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOKÓŁ, W., 2003, "Treatment of refinery wastewater in a three- phase fluidised bed bioreactor with a low density biomass support", *Biochemistry Engineering Journal*, v. 15, pp. 1-10.

- SOKÓŁ, W.; KORPAL, W., 2004, "Determination of the optimal operational parameters for a three-phase fluidised bed bioreactor with a light biomass support when used in treatment of phenolic wastewaters", *Biochemical Engineering Journal*, v. 20, pp. 49–56.
- SOUSA, O.L., 2006. Tratamento biológico de águas residuárias de indústria petroquímica através de reatores aeróbios inoculados com *Candida* sp. In: *Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos*. Recife: Editora Universitária da UFPE, pp. 149-165.
- SOUZA B. M., CERQUEIRA ANA C., SANT'ANNA G. L. JR., DEZOTTI M., 2011, "MBBR Oil-Refinery Wastewater Treatment Aiming Reuse by Advanced Oxidation Processes (AOPs) Combined with Biological Activated Carbon (BAC)", *Ozone-Science & Engineering*, 33, 5, p.403-409.
- SOUZA, B. M., 2010, *Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme Para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo*. Dissertação de M. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E.M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B.; 2002, *Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater*. *Water Research*, v. 36, n. 9, p. 2167-2172.
- STEWART, P.S., 2003, Diffusion in biofilms. *Journal of Bacteriology*, v. 185, n.5, p. 1485-1491.
- STRATHMANN, H., 2001, "Membrane separation processes: current relevance and future opportunities", *AIChE Journal*, vol. 47, n. 5, p. 1077-108700, 2001.
- STRINGFELLOW, W.T.; ALVAREZ-COHEN, L., 1999, *Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation*. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2535-2544.
- SURAMPALLI, R.Y.; TYAGI. R.D.; SCHEIBLE, O.K. and HEIDMANN, J.A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors", *Bioresource Technology*, v.61, p. 151-157, 1997.

- TAVARES, C. R. G., 1992, Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-reatores de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TAVARES, C.R.G., C. RUSSO, SANT'ANNA Jr., G. L., 1994, "Aerobic treatment of wastewater in a three-phase fluidised-bed bioreactor: Comparison of two types of polymeric supports", *Environment Technology*, v. 15, pp. 687-693.
- TAVARES, C.R.G., SANT'ANNA Jr., G. L., CAPDEVILLE, B., 1995, "The effect of air superficial velocity on biofilm Accumulation in a three-phase fluidized-bed reactor", *Water Research*, v. 29, n.10, pp. 2293-2298.
- TELGEMANN, U., HORN, H. e MORGENROTH, E., 2004, "Influence of Growth History on Sloughing and Erosion from Biofilms", *Water Research*, v. 38, n. 17, pp. 3671 – 3684.
- TENG, C.K., HAWLADER, M.N.A., MALEK, A., 2003, "An experiment with different pretreatment methods", *Desalination*, v. 156, pp.51–58.
- TONY, M. A., PURCELL, P. J., ZHAO, Y. Q., 2012, "Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes", *Journal of environmental science and health part a-toxic/hazardous substances & environmental engineering*, v. 47, 3, pp. 435-440.
- TORRADES, F., PEREZ, M., MANSILLA, H. D., PERAL, J., 2003, "Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents", *Chemosphere*, v.53, pp. 1211–1220
- U.S. PEROXIDE, 2011, *General Chemistry of Fenton's Reagent*. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/>>. Acesso em 15/03/2011.
- UYGUR, A., 2006, "Specific Nutrient Removal Rates in Saline Wastewater Treatment Using Sequencing Batch Reactor", *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 61 – 66.
- VAZQUEZ-PADIN, J.R., POZO, M.J., JARPA, M., FIGUEROA, M., FRANCO, A., MOSQUERA-CORRAL, A., CAMPOS, J.L., MENDEZ, R., 2009, "Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR", *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, pp. 336–341.

- VENDRAMEL, S. M. R., 2004, Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo em Bio-Reator Aeróbio de Leito Fixo Submerso. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VENDRAMEL, S. M. R., 2009, Nitrificação de efluente industrial em reator de leito móvel com biofilme: efeito da salinidade. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VEOLIA, MBBR, 2011, Disponível em: <http://www.veoliawaterst.com/mbr/en/>
Acessado em 24 de março de 2011.
- VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., GALLETTI, A., ZAMBELLO, E., ZANNI, G., MASOTTI, L., 2012, "A project of reuse of reclaimed wastewater in the Po Valley, Italy: Polishing sequence and cost benefit analysis", *Journal of Hydrology*, v. 432–433, pp. 127–136
- VIAL, D., DOUSSAU, G., 2002, "The use of microfiltration membranes for seawater pretreatment prior to reverse osmosis membranes", *Desalination*, v.153, pp.141–147.
- VIAL, D., DOUSSAUA, G., GALINDOB, R., 2003, "Comparison of three pilot studies using Microza membranes for Mediterranean seawater pre-treatment", *Desalination*, v.156, pp. 43–50.
- VLYSSIDES, A.G., LOUKAKIS, H., KARLIS, P. K., 2003, "Small sewage treatment works using a Fenton oxidation method", *ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY*, v. 24, n. 8, pp.931-935.
- VLYSSIDES, A., KARLIS, P., BARAMPOUTI, E.M., MAI, S., 2004, "Characteristics of leachates from a municipal solid waste composting plant in Kalamata city, Greece", *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 13, n. 6, pp. 491-493.
- VON SPERLING, M., 1996, Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos de tratamento de esgotos. 6ª edição, Editora DESA UFMG, Belo Horizonte.
- VRIJENHOEK, E.M., HONG, S., ELIMELECH, M., 2001, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membrane Science.*, v.188, pp. 115–128.

- VROUWENVELDER, J.S., MANOLARAKIS, S.A., VAN DER HOEK, J.P., VAN PAASSEN, J.A.M., VAN DER MEER, W.G.J., VAN AGTMAAL, J.M.C., PRUMMEL, H.D.M., KRUITHOF, J.C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2008, "Quantitative biofouling diagnosis in full scale nanofiltration and reverse osmosis installations". *Water Research*, v. 42, pp. 4856-4868.
- WAGNER, M, LOY, A., 2002, "Bacterial community composition and function in sewage treatment systems", *Current Opinion Biotechnology*, v. 13, p. 218-227.
- WAGNER, M.; NICELL, J.A., 2001, "Peroxidase-catalyzed removal of phenols from a petroleum refinery wastewater". *Water Science and Technology*, v. 43, n. 2, p. 253-260.
- WAKE, H., 2005, "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment", *Estuarine, Coastal and Shelf Science* v. 62, pp. 131-140.
- WANG, C. W., FU, H. X., LU, Y., ZHAO, X. F., 2012, "Combined Fenton's Oxidation and Biological Aerated Filter Process Reduces Chemical Dosage", *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE*, v. 29, 4, pp. 248-254.
- WANG, S., MA, J., LIU, B., JIANG, Y., ZHANG, H., 2008, "Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration", *J. Hazard. Mater.*, v. 150, pp. 109–114.
- WANG, X. J., XIA, S. Q., CHEN, L., ZHAO, J. F., RENAULT, N. J., CHOVELON, J. M., 2006, "Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor", *Process Biochemistry*, v.41, n. 4, pp. 824-828
- WHO – World Health Organization. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series. 778. Geneva: World Health and Organization, pp 74, 1989.
- WHO (World Healthy Organization), 1973, *Reuse of Effluents: Methods of Wastewater Treatment and Healty Safeguards*. WHO Technical Report Series, n. 517, Geneva, Switzerland.
- XIA, S., LI, J. e WANG, R., 2008, "Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Structure Dynamics Response to Carbon Nitrogen Ratio in a Compact Suspended Carrier Biofilm Reactor", *Ecological Engineering*, v. 32, pp. 256 – 262.

- YANG, S-F., TAY, J-H. e LIU, Y., 2004, "Inhibition of Free Ammonia to the Formation of Aerobic Granules", *Biochemical Engineering Journal*, v. 17, pp. 41 – 48.
- YAVUZ, Y.; KOPARAL, A.S., 2006, "Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode". *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 2, p. 296-302
- YOO, H., AHN, K-H., LEE, H-J., et al., 1999, "Nitrogen Removal from Synthetic Wastewater by Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND) via Nitrite in an Intermittently-Aerated Reactor", *Water Research*, v. 33, n. 1, pp. 145 – 154.
- YUN, Z., JUNG, Y.-H. LIM, B.-R. et al., 2004, "The stability of nitrite nitrification with strong nitrogenous wastewater: effects of organic concentration and microbial diversity", *Water Science and Technology*, v. 49, n. 5-6, pp. 89-96.
- ZAIA, D. A. M., ZAIA, C. T. B., LICHTIG, J., 1998 Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. *Química Nova*, 21(6), PP. 787793.
- ZAK, S., 2005, "The use of Fenton's system in the yeast industry wastewater treatment", *Environmental Technology*, v. 26, n. 1, pp. 11-19.
- ZHANG, H., CHOI, H. J., HUANG, C.-P., 2005, "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, pp. 166-174.
- ZHAO, Y, TAYLOR, J., HONG, S., 2005, "Combined influence of membrane surface properties and feed water qualities on RO/NF mass transfer, a pilot study", *Water Research*, v. 39 pp. 1233–1244.
- ZIEL, R., HAUS, A., TULKE, A, 2008, "Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis", *Journal Membrane. Science*, v. 323, pp.241–246.
- ZORPAS, A. A., COSTA, C. N., 2010, "Combination of Fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mill wastewater from the olive oil industry in Cyprus", *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, pp. 7984-7987.

CAPÍTULO VIII

ANEXOS

Neste Capítulo serão apresentadas as determinações analíticas desenvolvidas ao longo de todo o período de estudo deste trabalho relacionados as determinações analíticas de parâmetros de qualidade dos efluentes, ensaio experimentais, processos químicos e procedimento de ajuste e calibração.

É importante destacar que os procedimentos analíticos foram realizado em respeito às técnicas e procedimento relatados na literatura, bem como as necessidades estatísticas para garantia de resultados confiáveis e possíveis de aplicação em etapas de escalonamento do processo de engenharia química necessária na aplicação deste estudo.

Inicialmente, são apresentados resultados analíticos na construção das curvas analíticas, dados referentes às diversas e inúmeras análises desenvolvidas para caracterização dos efluentes domésticos e industriais e os ensaios de biodegradação e biodegradabilidade.

Em seguida, os resultados para os ensaios com o processo oxidativo avançado (POA) de Fenton e os resultados dos ensaios de biodegradabilidade associando a avaliação da aplicação do POA.

Na sequencia deste capítulo são apresentadas as considerações referentes ao monitoramento e operacionalização do reator de MBBR e os resultados dos ensaios analíticos a montante e a jusante aos reatores alimentados com correntes dos diferentes tipos de efluentes industriais provenientes da refinaria REDUC. Os resultados serão apresentados separadamente para os reatores operado em batelada, contínuo e contínuo em série. Para melhor identificação dos resultados, os mesmo foram organizados na sequência: MBBR_{bat}, MBBR_{cont}, MBBR_{serie}, Para o sistema de MBBR em série (MBBR_{serie}) são apresentados os resultados referentes a alimentação com o efluente A, B e C.

ANEXO I: Curvas e calibração utilizadas nas determinações analíticas

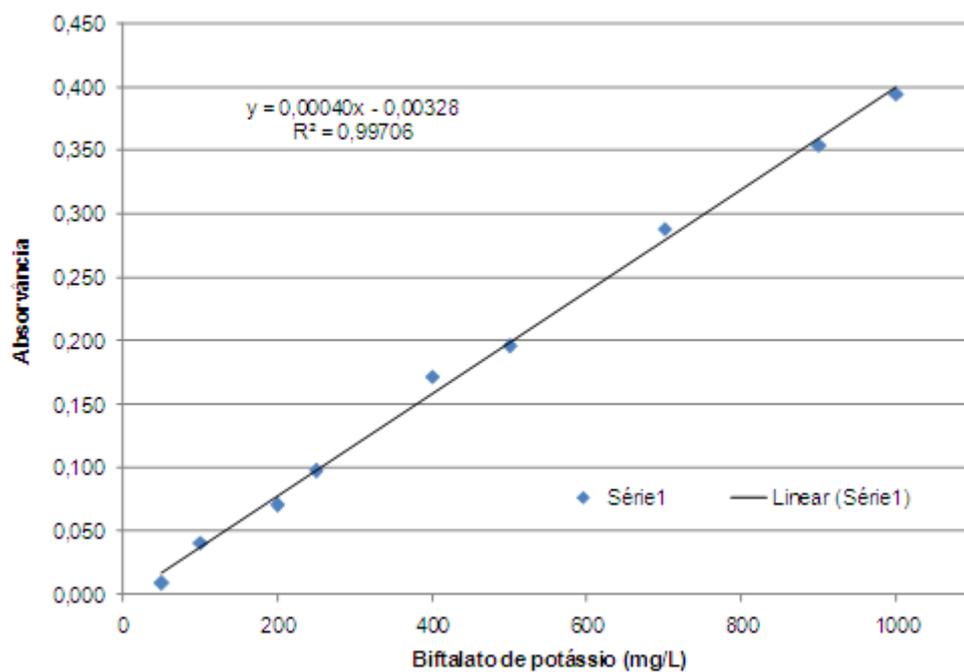


Figura VIII. 1: Curva Analítica típica para DQO de concentração superior a 100mg/L.

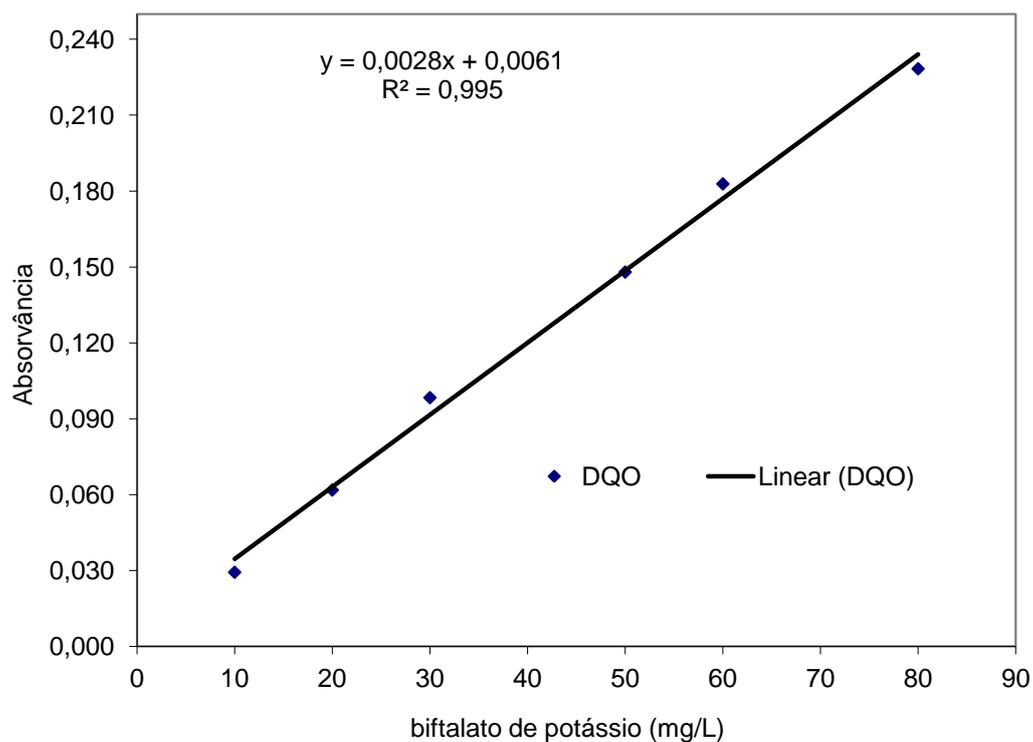


Figura VIII. 2: Curva Analítica típica para DQO de concentração de 0-100mg/L.

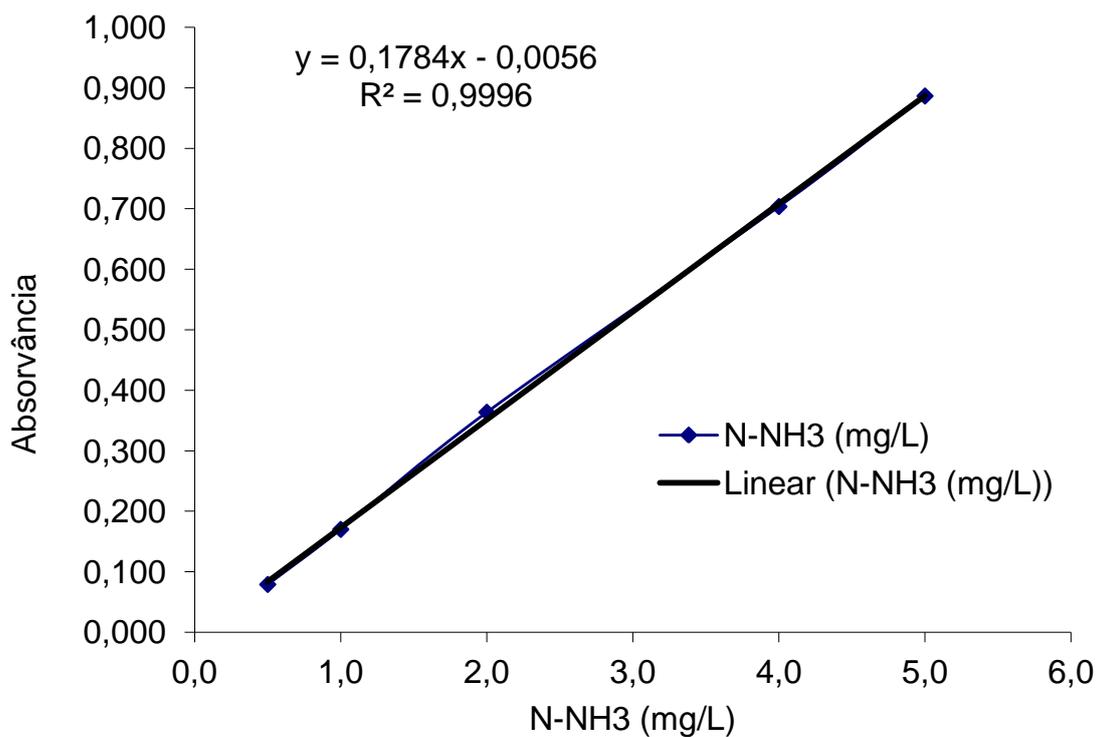


Figura VIII. 3: Curva Analítica típica para determinação de nitrogênio amoniacal

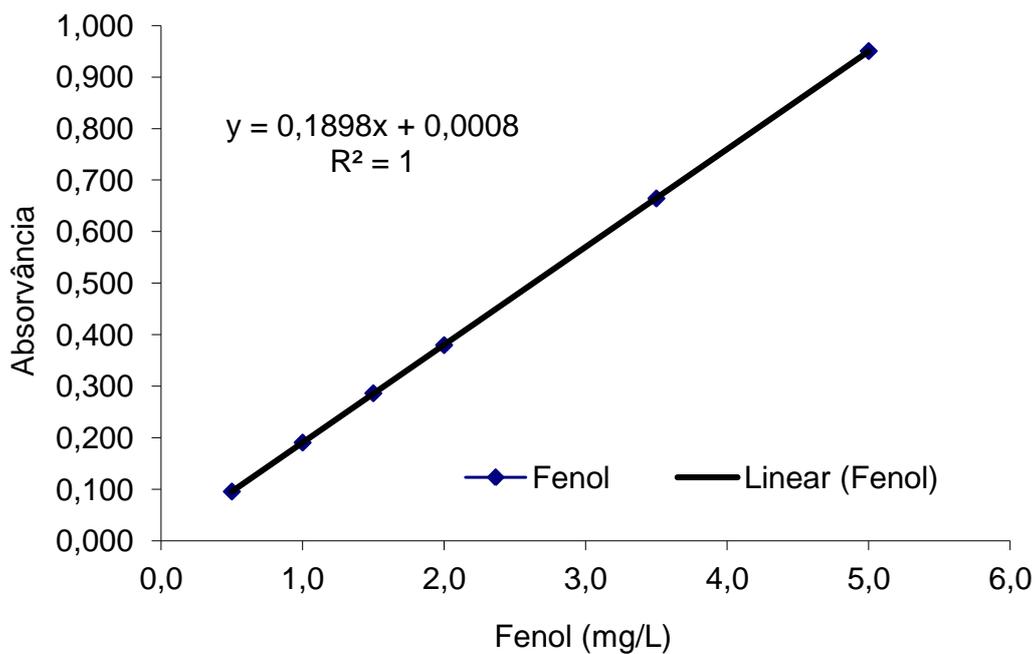


Figura VIII. 4: Curva Analítica típica para determinação de fenol.

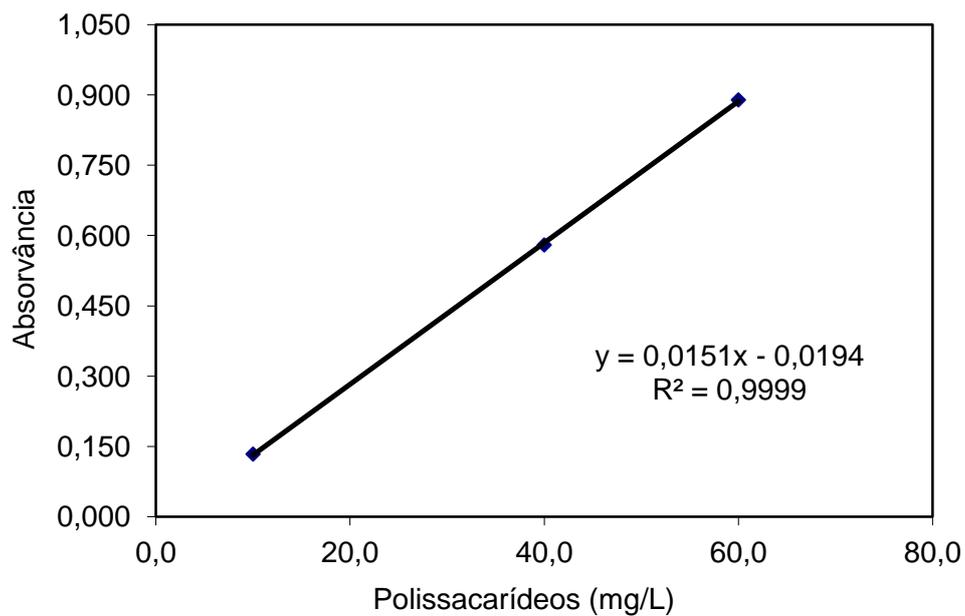


Figura VIII. 5: Curva Analítica típica para determinação de polissacarídeos.

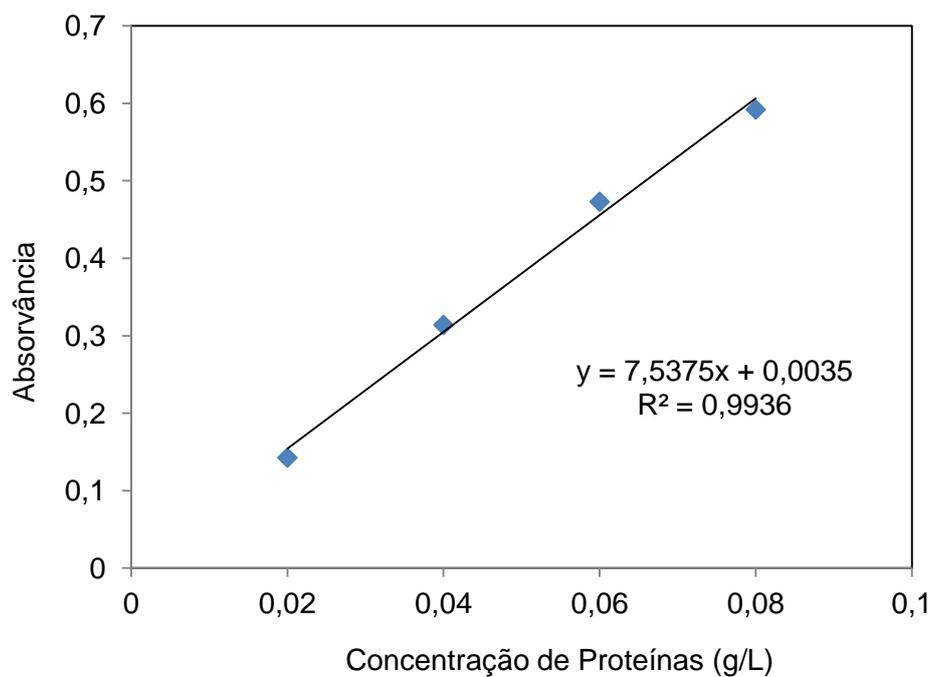


Figura VIII. 6: Curva Analítica típica para determinação de proteínas totais

ANEXO II: Ensaio de biodegradação e biodegradabilidade

Tabela VIII. 1: Valores da concentração de DQO bruta do efluente e Eficiência de remoção em função do tempo de operação do sistema para o reator biológico de lodo ativado alimentado pelo diferentes efluentes da REDUC.

Tempo (horas)	DQO Bruta (mg O ₂ /L)			Eficiência (%)		
	Efluente			Efluente		
	A	B	C	A	B	C
0	776,6	284,1	578,3	-	-	-
2	672,4	253,3	468,3	13,4	67,4	39,7
4	630,8	247,4	414,9	18,8	68,1	46,6
6	573,3	208,3	318,3	26,2	73,2	59,0
24	210,8	163,3	289,9	72,9	79,0	62,7

Tabela VIII. 2: Volume de lodo gerado no ensaio de biodegradabilidade dos efluentes industriais e doméstico em função do tempo de operação do reator biológico.

Tempo (dias)	Volume de lodo biológico (mL)			
	Efluente A	Efluente B	Efluente C	Esgoto Doméstico
0	200	200	200	200
1	300	250	220	220
2	280	230	210	220
3	340	210	205	230

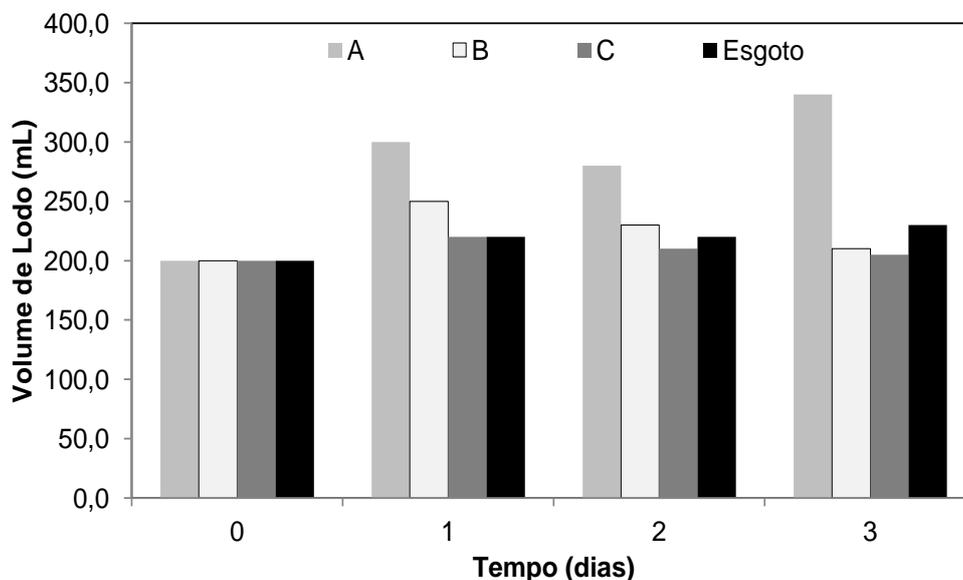


Figura VIII. 7: Volume de lodo gerado no ensaio de biodegradabilidade dos efluentes industriais e doméstico em função do tempo de operação do reator biológico.

ANEXO III: Processo Oxidativo Avançado por Fenton

Tabela VIII. 3: Planejamento Experimental com o níveis variáveis para os diversos parâmetros.

Experimentos	C	H ₂ O ₂	Fe	pH	
1	0	1	1	0	2
2	0	0,5	0,5	0	1
3	0	0	0	0	0
4	0	-0,5	-0,5	0	-1
5	0	-1	-1	0	-2
6	0	0,5	1	0	1,5
7	0	0	0,5	0	0,5
8	0	-0,5	0	0	-0,5
9	0	-1	-0,5	0	-1,5
10	0	1	-1	0	0
11	0	0	1	0	1
12	0	-0,5	0,5	0	0
13	0	-1	0	0	-1
14	0	1	-0,5	0	0,5
15	0	0,5	-1	0	-0,5
16	0	-0,5	1	0	0,5
17	0	-1,0	0,5	0	-0,5
18	0	1,0	0	0	1
19	0	0,5	-0,5	0	0
20	0	0,0	-1	0	-1
21	0	-1,0	1	0	0
22	0	1,0	0,5	0	1,5
23	0	0,5	0	0	0,5
24	0	0,0	-0,5	0	-0,5
25	0	-0,5	-1	0	-1,5

Tabela VIII. 4: Valores de Concentração de COD em função da eficiência de remoção para o reator de POA/Fenton.

Amostras	Tempo (minutos)	TOC	Eficiência de Remoção (%)
Entrada		410,7	
1	30	373,2	9,14
2		392,8	4,36
3		370,2	9,88
4		353,8	13,87
5		343,9	16,28
1	60	374,3	8,86
2		388,8	5,33
3		372,0	9,42
4		347,7	15,35
5		338,0	17,71

Tabela VIII. 5: Valores obtidos para a concentração de carbono total e inorgânico para cálculo do COD utilizando equipamento Shimadzu para o reator de POA/Fenton

Amostra	Carbono Total	Desvio-padrão	Carbono Inorgânico	Desvio padrão	COD (mg/L)
Entrada	414,8	0,078	4,07	0,042	410,7
1	374,5	0,906	1,328	0,024	373,2
2	393,3	2,102	0,479	0,014	392,8
3	372,7	0,551	2,53	0,011	370,2
4	367,1	1,143	13,35	0,665	353,8
5	347,7	2,444	3,821	0,153	343,9
1	375,9	0,039	1,563	0,264	374,3
2	389,3	0,906	0,467	0,041	388,8
3	374,3	0,473	2,255	0,078	372,0
4	361,1	2,654	13,4	0,685	347,7
5	341,4	1,695	3,401	0,097	338,0

ANEXO IV: Reatores biológicos

Tabela VIII. 6: Reator de lodo ativado operado em batelada - LAbat

Tempo (dias)	Efluente A Bruto		Efluente A pré-tratado com POA de Fenton	
	DQO (mg/L)		DQO (mg/L)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
1	806,1	109,4	197,2	31,7
2	861,7	139,3	146,1	21,6
3	857,1	139,3	201,6	68,2
4	899,3	131,6	302,7	93,8
5	866	157,1	337,1	167,1
6	893,8	122,7	398,2	127,1
7	820,4	142,7	384,9	178,2
8	852,7	138,2	426	237,1
9	840,4	151,6	512,7	279,3
10	852,7	170,4	547,7	342,7
11	822,7	144,9	557,1	308,2
12	889,3	187,1	569,3	381,6
13	898,2	157,1	582,7	356
14	874,9	159,3	563,8	299,3

Tabela VIII. 7: Determinações analíticas do MBBR_{cont} alimentado com o efluente A

Tempo (dias)	Data	pH		Condutividade (uS/cm)		DQO total (mg/L)		DQO dissolvida (mg/L)		N-NH ₃ (mg/L)	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
1	1/2/2010	7,84	7,62	1012,20	925,30	1063,1	929,8	717,5	591,7	39,0	31,00
3	3/2/2010	7,59	6,50	985,30	958,23	1017,6	679,8	981,7	868,3	35,1	34,00
5	5/2/2010	7,90	8,20	1023,20	1011,30	1188,7	510,9	531,67	250,83	34,5	35,20
8	8/2/2010	6,44	6,62	912,20	925,30	1322,0	590,9	665,28	645,78	33,7	28,30
10	10/2/2010	7,01	7,50	1085,30	958,23	1362,0	1352,0	760,83	770,22	33,1	34,40
12	12/2/2010	6,90	7,56	1065,20	1015,00	1577,6	854,2	807,50	793,56	32,0	32,10
15	15/2/2010	x	x	x	x	1443,7	1183,3	717,50	591,67	29,9	36,80
17	17/2/2010	8,12	7,85	1085,30	958,23	1972,1	1736,7	981,67	868,33	34,9	30,80
19	19/2/2010	7,26	6,20	1065,20	1015,00	1072,1	501,7	531,67	250,83	27,3	33,60
22	20/2/2010	7,84	7,62	1012,20	925,30	1208,7	985,0	600,00	492,50	29,2	34,10
24	22/2/2010	7,59	6,50	985,30	958,23	1530,4	1181,7	760,83	590,83	28,1	33,30
26	24/2/2010	7,90	8,20	1023,20	1011,30	1623,7	1521,7	807,50	760,83	29,0	29,50
29	26/2/2010	6,78	6,68	987,65	876,98	1757,1	845,0	874,17	422,50	28,8	23,30
31	1/3/2010	7,97	7,39	789,08	1023,94	1745,2	1615,0	1140,00	807,50	28,5	23,10
33	3/3/2010	7,93	7,32	954,34	1032,00	1425,2	333,3	674,17	166,67	25,9	21,80
36	5/3/2010	7,74	7,62	1012,20	925,30	1408,7	408,3	700,00	204,17	34,3	21,20
38	8/3/2010	7,89	6,50	985,30	958,23	1136,2	1628,3	1180,00	814,17	39,3	21,60
40	10/3/2010	7,90	8,20	1023,20	1011,30	1327,1	145,0	659,17	72,50	37,2	20,80
43	12/3/2010	7,34	7,62	1012,20	925,30	1085,4	161,7	538,33	80,83	35,5	21,35
45	15/3/2010	6,59	6,50	985,30	958,23	957,1	165,0	474,17	82,50	36,7	21,27
47	17/3/2010	7,67	7,20	1023,20	1011,30	868,7	180,0	430,00	90,00	40,0	22,37

50	19/3/2010	7,84	7,62	1012,20	925,30	1704,3	161,7	949,17	80,83	29,5	21,95
52	22/3/2010	7,69	6,50	985,30	958,23	1708,7	195,0	850,00	97,50	33,3	22,22
54	24/3/2010	7,90	8,20	1023,20	1011,30	1480,4	181,7	735,83	90,83	28,3	19,00
57	26/3/2010	7,84	7,62	912,20	1225,30	1654,2	258,3	899,17	129,17	36,8	24,46
59	29/3/2010	7,59	7,50	1185,30	1058,23	1854,2	365,0	1096,67	182,50	35,0	21,45
61	31/3/2010	8,50	8,,12	1023,70	1343,50	1478,7	136,7	735,00	68,33	41,2	25,30
64	2/4/2010	5,67	6,93	1208,90	854,76	2292,1	155,0	1141,67	77,50	40,7	21,79
66	5/4/2010	8,62	x	1112,50	954,65	1705,4	218,3	848,33	109,17	53,9	25,86
68	7/4/2010	7,65	7,56	943,23	789,32	1060,4	201,7	525,83	100,83	34,5	22,95
71	9/4/2010	7,62	6,93	1208,90	882,01	597,5	116,1	223,33	96,67	35,1	24,77
73	12/4/2010	7,69	7,49	962,50	954,65	838,6	82,8	250,83	55,83	41,2	26,69
75	14/4/2010	7,65	6,97	983,23	989,32	935,6	103,3	671,67	54,17	36,2	24,10
78	16/4/2010	7,62	6,93	1208,90	942,01	995,8	126,7	869,17	68,33	35,2	24,41
80	19/4/2010	x	x	x	x	952,5	83,3	550,83	99,17	36,6	24,88
82	20/4/2010	7,92	7,93	1008,90	896,70	1058,3	83,3	681,67	91,67	34,6	24,64
85	21/4/2010	x	x	x	x	1040,0	83,3	680,00	87,50	38,2	22,38
87	23/4/2010	6,80	7,09	1056,40	996,45	941,7	100,0	901,67	89,17	36,7	24,25
89	26/4/2010	7,37	7,63	1178,30	1111,50	1148,3	0,0	851,67	20,83	38,4	24,27
92	28/4/2010	7,35	7,50	1188,30	1145,80	975,8	860,8	209,17	156,67	32,0	21,31
94	30/4/2010	7,38	7,66	1182,80	1235,50	1140,0	586,7	351,67	91,67	32,6	22,03
96	2/5/2010	x	x	x	x	698,3	233,3	582,50	70,83	37,9	25,20
99	3/5/2010	7,23	7,32	1081,80	923,80	1138,3	67,5	612,50	68,33	36,5	27,60
101	5/5/2010	7,34	7,69	1011,70	972,70	1115,0	84,2	861,67	73,33	35,2	23,40
103	7/5/2010	7,14	x	839,90	1008,40	958,3	100,8	565,83	85,00	36,8	25,60
106	10/5/2010	7,27	7,90	1107,70	x	560,8	67,5	601,67	68,33	34,5	22,95
108	12/5/2010	7,64	8,05	1065,50	1008,50	625,8	86,7	622,50	75,00	35,1	23,50
110	14/5/2010	7,82	7,67	1015,70	981,70	936,7	81,7	546,67	95,83	43,6	26,69

113	17/5/2010	x	x	x	x	514,2	67,5	569,17	68,33	36,2	24,10
115	19/5/2010	7,77	7,58	1109,70	1158,50	621,7	84,2	616,67	72,50	36,2	28,70
117	20/5/2010	7,55	7,70	1003,50	1090,30	893,3	102,5	724,17	66,67	36,6	24,88
120	21/5/2010	8,56	8,20	985,30	1020,00	514,2	117,5	614,17	68,33	44,6	24,64
122	24/5/2010	7,86	7,80	1081,40	927,60	621,7	116,7	611,67	72,50	39,5	19,50
124	26/5/2010	7,76	7,87	985,20	856,35	960,0	137,5	815,83	85,00	37,6	24,25

Tabela VIII. 8: Determinações analíticas de DQO total e dissolvida para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente A.

Tempo (dias)	Data	DQO total (mg/L)			Eficiência (%)		DQO dissolvida (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	7/6/2010	1585	929	825	41,4	48,0	1071	594	456	44,6	57,4
3	10/6/2010	1976	431	632	78,2	68,0	1335	258	326	80,7	75,6
5	12/6/2010	1310	801	883	38,8	32,6	885	508	495	42,6	44,0
8	15/6/2010	1411	755	816	46,5	42,1	953	476	450	50,1	52,8
10	17/6/2010	1649	549	741	66,7	55,1	1114	337	399	69,8	64,2
12	19/6/2010	1718	470	366	72,7	78,7	1161	284	146	75,6	87,4
15	22/6/2010	1585	929	528	41,4	66,7	1071	594	255	44,6	76,2
17	24/6/2010	1976	431	328	78,2	83,4	1335	258	120	80,7	91,0
19	26/6/2010	1310	949	871	27,5	33,5	885	607	487	31,4	44,9
22	29/6/2010	1411	311	281	78,0	80,1	953	176	88	81,5	90,7
24	1/7/2010	1649	401	297	75,7	82,0	1114	237	99	78,7	91,1
26	3/7/2010	1718	470	366	72,7	78,7	1161	284	146	75,6	87,4
29	6/7/2010	1817	420	316	76,9	82,6	1227	250	112	79,6	90,8
31	8/7/2010	1914	518	414	72,9	78,4	1293	316	178	75,6	86,2
33	10/7/2010	1521	420	316	72,4	79,2	1027	250	112	75,6	89,1
36	13/7/2010	1559	459	355	70,6	77,2	1053	276	138	73,8	86,9
38	15/7/2010	2121	577	473	72,8	77,7	1433	356	218	75,2	84,8
40	17/7/2010	1498	398	294	73,4	80,4	1012	235	97	76,8	90,4
43	20/7/2010	1320	219	301	83,4	77,2	892	114	102	87,2	88,5
45	22/7/2010	1225	204	280	83,3	77,2	827	104	88	87,4	89,4
47	24/7/2010	1159	266	162	77,0	86,0	783	146	80	81,3	89,8
50	27/7/2010	1928	383	279	80,1	85,5	1302	225	87	82,7	93,3
52	29/7/2010	1781	385	429	78,4	75,9	1203	226	189	81,2	84,3

54	31/7/2010	1612	367	263	77,2	83,7	1089	214	76	80,3	93,0
57	3/8/2010	1854	309	281	83,3	84,9	1252	175	88	86,0	92,9
59	5/8/2010	1850	306	291	83,5	84,3	1250	173	95	86,2	92,4
61	7/8/2010	1611	363	260	77,4	83,9	1088	212	74	80,5	93,2
64	10/8/2010	1917	520	416	72,9	78,3	1295	318	180	75,5	86,1
66	12/8/2010	1778	254	235	85,7	86,8	1202	125	13	89,6	98,9
68	14/8/2010	1301	292	201	77,6	84,6	879	102	96	88,4	89,1
71	17/8/2010	853	282	193	66,9	77,4	577	101	37	82,6	93,6
73	19/8/2010	894	306	202	65,8	77,4	604	173	35	71,4	94,2
75	21/8/2010	1517	417	313	72,5	79,4	1025	248	110	75,8	89,3
78	24/8/2010	1809	413	309	77,2	82,9	1222	245	107	79,9	91,2
80	26/8/2010	1338	238	301	82,2	77,5	904	127	102	86,0	88,7
82	28/8/2010	1532	283	179	81,5	88,3	1035	157	19	84,8	98,1
85	31/8/2010	1529	429	325	71,9	78,7	1033	256	118	75,2	88,6
87	2/9/2010	1857	609	505	67,2	72,8	1255	378	240	69,9	80,9
89	4/9/2010	1783	239	301	86,6	83,1	1205	128	102	89,4	91,5
92	7/9/2010	832	368	264	55,8	68,3	562	215	77	61,8	86,3
94	9/9/2010	1043	305	201	70,8	80,7	705	172	34	75,6	95,1
96	11/9/2010	1385	285	287	79,4	79,3	936	159	92	83,1	90,1
99	14/9/2010	1429	329	225	77,0	84,2	966	189	51	80,5	94,7
101	16/9/2010	1798	402	298	77,6	83,4	1215	238	100	80,4	91,8
103	18/9/2010	1360	260	304	80,9	77,6	919	142	104	84,6	88,7
106	21/9/2010	1413	313	209	77,8	85,2	955	178	40	81,4	95,8
108	23/9/2010	1444	344	240	76,2	83,4	976	199	61	79,6	93,8
110	25/9/2010	1332	232	291	82,6	78,2	900	123	95	86,4	89,4
113	28/9/2010	1365	265	278	80,6	79,7	922	145	86	84,3	90,6
115	30/9/2010	1436	335	291	76,6	79,7	970	193	96	80,1	90,1

117	2/10/2010	1595	347	243	78,2	84,7	1077	201	63	81,4	94,2
120	5/10/2010	1432	332	303	76,8	78,8	967	190	104	80,3	89,3
122	7/10/2010	1428	328	372	77,0	73,9	965	188	150	80,5	84,4
124	9/10/2010	1730	482	378	72,1	78,1	1169	292	154	75,0	86,8
127	12/10/2010	1367	252	258	81,6	81,1	923	136	73	85,3	92,1
129	14/10/2010	1411	296	250	79,0	82,3	953	166	68	82,6	92,9
121	6/10/2010	1780	516	277	71,0	84,5	1203	315	86	73,8	92,9
123	8/10/2010	1342	227	274	83,1	79,6	907	119	84	86,8	90,8
125	10/10/2010	1395	280	454	79,9	67,4	943	155	206	83,5	78,2
127	12/10/2010	1426	311	250	78,2	82,4	963	176	68	81,7	93,0
130	15/10/2010	1314	198	213	84,9	83,8	888	100	42	88,7	95,2
132	17/10/2010	1347	446	232	66,9	66,9	910	123	200	86,5	78,0
134	19/10/2010	1417	302	236	78,7	83,4	958	170	58	82,2	94,0
137	22/10/2010	1576	461	174	70,7	88,9	1065	278	16	73,9	98,5
139	24/10/2010	1413	298	543	78,9	61,6	955	168	266	82,4	72,2
141	26/10/2010	1410	295	253	79,1	82,0	953	165	70	82,6	92,7

Tabela VIII. 9: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente A.

Dias de operação	Data	Turbidez (NTU)			pH			Condutividade (uS/cm)		
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	7/6/2010	38,60	25,73	15,83	8,74	8,51	8,37	272,0	255,1	259,5
3	10/6/2010	63,43	42,29	26,01	7,60	8,10	7,45	250,0	235,4	239,8
5	12/6/2010	66,55	44,37	27,29	7,80	7,57	7,43	277,0	262,0	266,4
8	15/6/2010	42,56	28,37	17,45	8,45	8,22	8,08	358,2	341,9	346,3
10	17/6/2010	55,75	37,17	22,86	8,48	8,25	8,11	275,4	259,0	263,4
12	19/6/2010	62,13	41,42	25,48	7,60	7,67	7,23	259,7	245,1	249,4
15	22/6/2010	42,31	28,21	17,35	8,30	8,07	7,93	279,3	263,3	267,7
17	24/6/2010	45,26	30,17	18,56	8,45	8,22	8,08	335,2	318,9	323,3
19	26/6/2010	38,24	25,49	15,68	8,74	8,51	8,37	368,3	351,4	355,8
22	29/6/2010	35,69	23,79	14,63	7,60	7,43	7,23	367,5	352,9	357,3
24	1/7/2010	39,87	26,58	16,35	8,30	8,07	7,93	426,6	410,6	415,0
26	3/7/2010	42,35	28,23	17,36	8,41	7,43	8,04	324,3	308,1	312,4
29	6/7/2010	48,27	32,18	19,79	8,74	8,51	8,37	278,7	261,8	266,2
31	8/7/2010	66,52	44,35	27,28	7,95	7,72	7,58	269,0	253,7	258,1
33	10/7/2010	27,98	18,65	11,47	8,30	8,07	7,93	358,0	342,0	346,3
36	13/7/2010	39,25	26,17	16,09	8,45	7,32	8,08	367,6	351,3	355,7
38	15/7/2010	42,36	28,24	17,37	8,30	8,07	7,93	394,3	378,3	382,6
40	17/7/2010	45,97	30,65	18,85	8,74	8,51	8,37	356,3	339,4	343,8
43	20/7/2010	43,25	28,83	17,73	7,60	7,43	7,23	268,7	254,1	258,5
45	22/7/2010	52,67	35,11	21,60	8,30	8,07	7,93	269,9	253,9	258,2
47	24/7/2010	62,37	41,58	25,57	8,42	8,19	8,05	324,3	308,0	312,4
50	27/7/2010	37,28	24,85	15,29	8,30	8,07	7,93	232,1	216,1	220,5
52	29/7/2010	43,67	29,11	17,91	8,45	8,22	8,08	237,1	220,8	225,2

54	31/7/2010	52,39	34,93	21,48	8,45	8,22	8,08	239,2	222,9	227,3
57	3/8/2010	62,38	41,59	25,58	8,74	8,51	8,37	252,2	235,4	239,7
59	5/8/2010	45,37	30,25	18,60	7,60	7,80	7,23	265,2	250,6	255,0
61	7/8/2010	42,39	28,26	17,38	8,30	8,07	7,93	297,7	281,7	286,1
64	10/8/2010	43,67	29,11	17,91	8,45	8,22	8,08	298,3	282,0	286,4
66	12/8/2010	46,87	31,25	19,22	7,74	7,51	7,37	229,8	215,0	219,3
68	14/8/2010	49,27	32,85	20,20	7,60	7,53	7,23	305,5	290,9	295,3
71	17/8/2010	52,37	34,91	21,47	8,30	7,43	7,93	350,7	334,7	339,1
73	19/8/2010	49,31	32,87	20,22	8,45	8,12	8,08	307,9	291,6	296,0
75	21/8/2010	54,37	36,25	22,29	8,74	8,51	8,37	335,3	318,4	322,8
78	24/8/2010	47,91	31,94	19,64	7,60	7,62	7,23	239,5	224,9	229,3
80	26/8/2010	53,76	35,84	22,04	8,30	8,07	7,93	264,2	248,2	252,6
82	28/8/2010	63,50	42,33	26,04	8,45	8,22	8,08	288,9	272,6	277,0
85	31/8/2010	42,80	28,53	17,55	8,30	8,07	7,93	293,5	277,5	281,9
87	2/9/2010	37,54	25,03	15,39	8,73	8,50	8,36	278,6	261,8	266,2
89	4/9/2010	38,24	25,49	15,68	7,60	7,32	7,23	233,5	218,9	223,3
92	7/9/2010	39,40	26,27	16,16	8,30	8,07	7,93	229,0	213,0	217,4
94	9/9/2010	39,25	26,17	16,09	8,45	7,77	8,08	293,6	277,3	281,7
96	11/9/2010	37,80	25,20	15,50	8,49	8,26	8,32	255,4	239,0	243,4
99	14/9/2010	55,27	36,85	22,66	8,74	8,51	8,37	215,8	199,0	203,3
101	16/9/2010	46,54	31,03	19,08	7,60	7,62	7,23	219,9	205,3	209,7
103	18/9/2010	32,54	21,69	13,34	8,30	8,07	7,93	246,9	230,9	235,3
106	21/9/2010	39,28	26,19	16,11	8,45	8,25	8,08	226,5	210,2	214,6
108	23/9/2010	36,25	24,17	14,86	8,71	8,48	8,34	299,7	282,9	287,3
110	25/9/2010	38,37	25,58	15,73	8,77	8,34	8,40	240,4	223,4	227,8
113	28/9/2010	39,28	26,19	16,11	7,60	7,42	7,23	281,9	267,3	271,7
115	30/9/2010	46,54	31,03	19,08	8,02	7,79	7,65	249,4	233,9	238,3

117	2/10/2010	43,27	28,85	17,74	8,45	8,43	8,08	286,1	269,8	274,2
120	5/10/2010	44,95	29,97	18,43	8,57	8,34	8,20	273,0	256,5	260,9
122	7/10/2010	39,26	26,17	16,10	7,60	7,37	7,23	246,4	231,8	236,2
124	9/10/2010	46,57	31,05	19,10	8,30	8,07	7,93	257,9	241,9	246,3
127	12/10/2010	44,38	29,59	18,20	8,45	8,22	8,08	219,4	203,1	207,5
129	14/10/2010	43,61	29,07	17,88	8,74	8,51	8,37	301,3	284,4	288,8
121	6/10/2010	39,27	26,18	16,10	7,60	7,37	7,23	301,0	286,4	290,8
123	8/10/2010	39,57	26,38	16,22	8,30	8,07	7,93	250,2	234,2	238,6
125	10/10/2010	42,19	28,13	17,30	8,46	8,23	8,09	298,4	282,1	286,5
127	12/10/2010	43,68	29,12	17,91	7,88	7,65	7,51	321,7	306,5	310,9
130	15/10/2010	44,97	29,98	18,44	8,74	8,51	8,37	123,4	106,6	110,9
132	17/10/2010	48,37	32,25	19,83	7,60	7,37	7,23	213,6	199,0	203,3
134	19/10/2010	53,47	35,65	21,92	8,30	8,07	7,93	260,4	244,4	248,8
137	22/10/2010	55,67	37,11	22,83	8,47	8,24	8,10	294,5	278,2	282,6
139	24/10/2010	44,85	29,90	18,39	8,27	8,13	7,90	284,4	268,4	272,8
141	26/10/2010	48,37	32,25	19,83	7,60	7,37	7,23	268,6	254,0	258,3

Tabela VIII. 10: Determinações analíticas de sólidos (SST e SVT) para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente A

Dias de operação	Data	SST (mg/L)			Eficiência (%)		SVT (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	MBBR _{serie 1}	MBBR _{serie 2}
1	03/11/2010	32,23	7,13	7,97	27,8	60,6	12,87	9,29	5,07	27,8	60,6
2	05/11/2010	25,27	3,75	9,45	67,6	47,3	14,70	4,76	7,74	67,6	47,3
9	12/11/2010	8,92	4,59	2,59	14,2	40,4	23,27	19,97	13,86	14,2	40,4
10	13/11/2010	75,27	4,49	6,81	16,3	28,7	27,56	23,06	19,66	16,3	28,7
16	19/11/2010	95,52	24,74	1,64	6,1	21,1	21,44	20,14	16,91	6,1	21,1
18	21/11/2010	21,15	13,88	7,44	27,5	33,7	24,50	17,76	16,23	27,5	33,7
23	26/11/2010	69,36	12,50	15,25	52,5	58,6	17,76	8,43	7,36	52,5	58,6
25	28/11/2010	51,85	17,67	5,86	41,0	72,3	17,15	10,11	4,76	41,0	72,3
27	30/11/2010	33,71	27,59	11,98	50,8	77,4	18,99	9,35	4,30	50,8	77,4
30	03/12/2010	54,17	11,87	17,67	9,1	24,7	18,93	17,21	14,25	9,1	24,7
32	05/12/2010	22,74	10,29	10,92	45,4	70,3	26,09	14,25	7,76	45,4	70,3
34	07/12/2010	19,78	9,66	6,91	46,2	59,8	23,33	12,56	9,38	46,2	59,8
37	10/12/2010	21,47	18,20	4,91	55,2	78,8	31,14	13,94	6,60	55,2	78,8
39	12/12/2010	22,53	30,75	9,97	44,7	71,1	28,50	15,78	8,25	44,7	71,1
41	14/12/2010	23,79	4,70	6,28	48,3	63,9	23,72	12,26	8,55	48,3	63,9
44	17/12/2010	21,47	14,40	11,34	64,9	79,7	40,53	14,25	8,23	64,9	79,7
46	19/12/2010	17,25	20,21	12,61	23,6	56,4	20,46	15,62	8,92	23,6	56,4
48	21/12/2010	22,32	39,09	8,71	33,9	50,8	22,00	14,55	10,83	33,9	50,8
51	24/12/2010	24,21	11,13	5,65	42,4	67,6	24,02	13,85	7,79	42,4	67,6
53	26/12/2010	25,48	7,44	5,96	56,6	78,3	27,05	11,75	5,86	56,6	78,3
55	28/12/2010	33,71	8,39	4,80	40,0	81,5	25,69	15,42	4,76	40,0	81,5
58	31/12/2010	9,45	8,29	12,29	29,0	67,2	23,81	16,91	7,80	29,0	67,2
60	02/01/2011	26,96	11,87	2,17	33,9	54,1	20,15	13,31	9,26	33,9	54,1

62	04/01/2011	11,13	3,22	5,75	43,7	67,9	24,63	13,88	7,91	43,7	67,9
65	07/01/2011	15,35	5,44	6,07	47,3	73,4	29,19	15,39	7,77	47,3	73,4
67	09/01/2011	17,46	5,33	9,76	38,1	38,2	22,42	13,88	13,85	38,1	38,2
69	11/01/2011	32,23	6,91	7,76	41,9	71,3	27,05	15,73	7,76	41,9	71,3
72	14/01/2011	23,58	12,61	8,92	23,4	57,4	22,00	16,85	9,38	23,4	57,4
74	16/01/2011	23,16	9,45	13,24	31,4	69,2	25,69	17,61	7,91	31,4	69,2
76	18/01/2011	17,88	3,75	3,96	34,7	78,1	30,74	20,06	6,72	34,7	78,1
81	23/01/2011	26,96	6,81	6,91	4,4	35,4	16,95	16,20	10,96	4,4	35,4
83	25/01/2011	18,31	2,80	2,17	62,2	71,3	27,05	10,22	7,76	62,2	71,3
86	28/01/2011	78,86	7,44	4,91	69,7	75,8	25,63	7,76	6,21	69,7	75,8
88	30/01/2011	7,55	3,22	5,96	37,2	57,9	22,11	13,89	9,32	37,2	57,9
89	31/01/2011	53,96	3,54	4,59	36,7	68,8	22,00	13,92	6,87	36,7	68,8
95	06/02/2011	53,12	11,87	5,54	39,9	64,3	23,09	13,88	8,23	39,9	64,3
97	08/02/2011	33,71	4,17	5,54	47,2	67,6	29,19	15,41	9,46	47,2	67,6
100	11/02/2011	55,86	4,28	5,23	0,0	44,9	16,91	16,91	9,32	0,0	44,9
102	13/02/2011	41,94	24,85	3,96	24,6	54,2	20,64	15,56	9,46	24,6	54,2
104	15/02/2011	36,45	5,54	4,17	6,9	68,5	24,74	23,04	7,80	6,9	68,5
109	20/02/2011	18,73	3,86	2,91	60,3	60,3	31,20	12,39	12,38	60,3	60,3
111	22/02/2011	32,44	4,17	2,69	46,7	46,8	26,13	13,92	13,89	46,7	46,8
116	27/02/2011	29,70	2,80	4,70	35,5	62,4	24,62	15,87	9,26	35,5	62,4
118	01/03/2011	78,01	5,44	6,07	35,6	70,2	26,15	16,85	7,80	35,6	70,2
121	04/03/2011	37,29	11,03	4,70	47,4	72,3	30,88	16,23	8,55	47,4	72,3
123	06/03/2011	25,69	18,31	2,48	47,5	75,7	27,05	14,20	6,56	47,5	75,7
125	08/03/2011	75,06	15,46	3,96	47,2	62,4	24,62	12,99	9,26	47,2	62,4
128	11/03/2011	62,29	4,80	5,12	54,8	74,6	30,72	13,89	7,80	54,8	74,6
130	13/03/2011	43,83	9,13	7,13	27,1	60,5	16,95	12,36	6,70	27,1	60,5
132	15/03/2011	46,37	4,07	3,96	35,5	70,2	23,09	14,89	6,87	35,5	70,2

134	17/03/2011	44,89	7,76	4,91	16,2	61,4	20,18	16,91	7,79	16,2	61,4
137	20/03/2011	61,56	18,52	4,17	47,3	68,1	29,19	15,38	9,30	47,3	68,1
138	21/03/2011	35,40	8,60	3,33	51,3	59,6	24,60	11,98	9,93	51,3	59,6
1	03/11/2010	32,23	7,13	7,97	27,8	60,6	12,87	9,29	5,07	27,8	60,6
2	05/11/2010	25,27	3,75	9,45	67,6	47,3	14,70	4,76	7,74	67,6	47,3
9	12/11/2010	8,92	4,59	2,59	14,2	40,4	23,27	19,97	13,86	14,2	40,4
10	13/11/2010	75,27	4,49	6,81	16,3	28,7	27,56	23,06	19,66	16,3	28,7
16	19/11/2010	95,52	24,74	1,64	6,1	21,1	21,44	20,14	16,91	6,1	21,1
18	21/11/2010	21,15	13,88	7,44	27,5	33,7	24,50	17,76	16,23	27,5	33,7
23	26/11/2010	69,36	12,50	15,25	52,5	58,6	17,76	8,43	7,36	52,5	58,6
25	28/11/2010	51,85	17,67	5,86	41,0	72,3	17,15	10,11	4,76	41,0	72,3
27	30/11/2010	33,71	27,59	11,98	50,8	77,4	18,99	9,35	4,30	50,8	77,4
30	03/12/2010	54,17	11,87	17,67	9,1	24,7	18,93	17,21	14,25	9,1	24,7
32	05/12/2010	22,74	10,29	10,92	45,4	70,3	26,09	14,25	7,76	45,4	70,3
34	07/12/2010	19,78	9,66	6,91	46,2	59,8	23,33	12,56	9,38	46,2	59,8
37	10/12/2010	21,47	18,20	4,91	55,2	78,8	31,14	13,94	6,60	55,2	78,8

Tabela VIII. 11: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH₃) para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente A

Dias de operação	Data	N-NH ₃ (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	7/6/2010	39,8	24,3	16,6	39,0	58,2
3	10/6/2010	35,9	20,4	19,6	43,2	45,3
5	12/6/2010	35,3	19,8	20,8	44,0	41,0
8	15/6/2010	34,5	19,0	13,9	45,0	59,7
10	17/6/2010	33,9	18,4	20,0	45,8	40,9
12	19/6/2010	32,8	17,3	17,7	47,3	46,0
15	22/6/2010	30,7	15,2	22,4	50,6	26,9
17	24/6/2010	35,7	20,2	16,4	43,5	54,0
19	26/6/2010	28,1	12,6	19,2	55,2	31,6
22	29/6/2010	30,0	14,5	19,7	51,7	34,2
24	1/7/2010	28,9	13,4	18,9	53,7	34,5
26	3/7/2010	29,8	14,3	15,1	52,1	49,3
29	6/7/2010	29,6	14,1	8,9	52,4	69,9
31	8/7/2010	29,3	13,8	8,7	53,0	70,3
33	10/7/2010	26,7	11,2	7,4	58,1	72,2
36	13/7/2010	35,1	19,6	6,8	44,2	80,6
38	15/7/2010	40,1	24,6	7,2	38,7	82,0
40	17/7/2010	38,0	22,5	6,4	40,8	83,1
43	20/7/2010	36,3	20,8	7,0	42,7	80,8
45	22/7/2010	37,5	22,0	6,9	41,4	81,7
47	24/7/2010	40,8	25,3	8,0	38,0	80,5
50	27/7/2010	30,3	14,8	7,6	51,2	75,1
52	29/7/2010	34,0	18,5	7,8	45,6	77,0
54	31/7/2010	29,0	13,5	4,6	53,4	84,2
57	3/8/2010	37,6	22,1	10,1	41,3	73,2
59	5/8/2010	35,7	20,2	7,1	43,4	80,3
61	7/8/2010	42,0	26,5	10,9	36,9	74,0
64	10/8/2010	41,5	26,0	7,4	37,4	82,2
66	12/8/2010	54,7	39,2	11,5	28,4	79,0
68	14/8/2010	35,2	19,7	8,6	44,0	75,7
71	17/8/2010	35,9	20,4	10,4	43,2	71,1
73	19/8/2010	41,9	26,4	12,3	37,0	70,7
75	21/8/2010	36,9	21,4	9,7	42,0	73,8
78	24/8/2010	36,0	20,5	10,0	43,1	72,1
80	26/8/2010	37,3	21,8	10,5	41,5	71,9
82	28/8/2010	35,4	19,9	10,2	43,8	71,1
85	31/8/2010	38,9	23,4	8,0	39,8	79,5
87	2/9/2010	37,5	22,0	9,8	41,3	73,7
89	4/9/2010	39,2	23,7	9,9	39,6	74,8

92	7/9/2010	32,8	17,3	6,9	47,3	78,9
94	9/9/2010	33,4	17,9	7,6	46,5	77,1
96	11/9/2010	38,6	23,1	10,8	40,1	72,0
99	14/9/2010	37,3	21,8	13,2	41,6	64,6
101	16/9/2010	36,0	20,5	9,0	43,1	75,0
103	18/9/2010	37,6	22,1	11,2	41,3	70,2
106	21/9/2010	35,2	19,7	8,6	44,0	75,7
108	23/9/2010	35,9	20,4	9,1	43,2	74,6
110	25/9/2010	44,4	28,9	12,3	34,9	72,3
113	28/9/2010	36,9	21,4	9,7	42,0	73,8
115	30/9/2010	37,0	21,5	14,3	41,9	61,3
117	2/10/2010	37,3	21,8	10,5	41,5	71,9
120	5/10/2010	45,4	29,9	10,2	34,2	77,4
122	7/10/2010	40,3	24,8	5,1	38,5	87,3
124	9/10/2010	38,4	22,9	9,8	40,4	74,3
127	12/10/2010	34,5	19,0	17,6	44,9	49,1
129	14/10/2010	40,6	25,1	23,6	38,2	41,8
121	6/10/2010	35,6	20,1	13,6	43,5	61,8
123	8/10/2010	44,6	29,1	17,7	34,8	60,4
125	10/10/2010	46,0	30,5	18,4	33,7	60,0
127	12/10/2010	44,0	28,5	12,2	35,2	72,3
130	15/10/2010	47,6	32,1	13,5	32,6	71,6
132	17/10/2010	36,1	20,6	18,2	42,9	49,6
134	19/10/2010	37,8	22,3	14,6	41,0	61,4
137	22/10/2010	36,8	21,3	14,5	42,1	60,6
139	24/10/2010	39,2	23,7	15,1	39,5	61,6
141	26/10/2010	40,2	24,7	20,3	38,6	49,4

Tabela VIII. 12: Determinações analíticas de fenol para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente A.

Dias de operação	Data	Fenol (mg/L)		Eficiência (%)
		Entrada	MBBR _{série 2}	MBBR _{série}
3	10/6/2010	350,59	1,28	99,6
19	26/6/2010	453,27	1,59	99,6
36	13/7/2010	351,24	0,58	99,8
52	29/7/2010	280,76	1,29	99,5
68	14/8/2010	367,68	1,35	99,6
85	31/8/2010	447,25	1,28	99,7
101	16/9/2010	362,54	1,43	99,6
117	2/10/2010	467,24	1,31	99,7
123	8/10/2010	362,60	1,45	99,6
139	24/10/2010	371,34	1,50	99,6

Tabela VIII. 13: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente A.

Dias de operação	Data	Polissacarídeos		Proteínas (g/L)	
		MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
8	15/6/2010	89,70	9,32	0,56	0,116
24	1/7/2010	93,49	20,33	0,22	0,09
40	17/7/2010	52,32	22,24	0,17	0,09
57	3/8/2010	65,71	23,60	0,40	0,12
73	19/8/2010	28,16	11,01	0,13	0,06
89	4/9/2010	44,13	14,91	0,16	0,19
106	21/9/2010	82,27	21,77	0,16	0,15
122	7/10/2010	100,51	23,60	0,19	0,06
127	12/10/2010	76,41	25,48	0,13	0,03
141	26/10/2010	88,54	16,58	0,26	0,15

Tabela VIII. 14: Determinações analíticas de DQO Bruta e Filtrada para o MBBRserie alimentado com o Efluente B

Tempo (dias)	Data	DQO total (mg/L)			Eficiência (%)		DQO dissolvida (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	3/11/2010	382,8	161,7	90,2	57,8	76,4	257,5	107,7	58,8	58,2	77,2
2	5/11/2010	440,5	103,9	117,7	76,4	73,3	296,4	68,6	77,3	76,8	73,9
9	12/11/2010	451,0	367,8	148,6	18,5	67,1	353,6	246,9	98,2	30,2	72,2
10	13/11/2010	426,4	186,9	154,7	56,2	63,7	286,9	124,7	102,3	56,5	64,3
16	19/11/2010	538,1	368,9	283,3	31,4	47,4	362,4	247,7	189,2	31,7	47,8
18	21/11/2010	438,1	186,9	185,3	57,3	57,7	294,8	124,7	123,0	57,7	58,3
23	26/11/2010	301,5	56,5	68,7	81,2	77,2	202,5	36,6	44,2	81,9	78,2
25	28/11/2010	399,0	114,8	92,9	71,2	76,7	268,4	76,0	60,6	71,7	77,4
27	30/11/2010	400,2	139,4	135,0	65,2	66,3	269,2	92,6	89,0	65,6	66,9
30	3/12/2010	330,0	85,9	79,1	74,0	76,0	221,8	56,5	51,2	74,5	76,9
32	5/12/2010	415,5	128,4	97,0	69,1	76,7	279,5	85,2	63,3	69,5	77,3
34	7/12/2010	372,1	106,8	94,1	71,3	74,7	250,2	70,6	61,4	71,8	75,5
37	10/12/2010	165,8	77,8	94,0	53,1	43,3	110,8	51,0	61,3	54,0	44,7
39	12/12/2010	331,8	98,3	83,2	70,4	74,9	223,0	58,1	54,0	73,9	75,8
41	14/12/2010	385,4	148,5	119,6	61,5	69,0	259,2	85,2	75,2	67,1	71,0
44	17/12/2010	526,7	102,5	87,4	80,5	83,4	354,7	67,7	56,9	80,9	84,0
46	19/12/2010	515,2	106,4	84,2	79,3	83,7	346,9	70,4	58,8	79,7	83,1
48	21/12/2010	541,7	123,4	123,0	77,2	77,3	364,8	81,8	80,9	77,6	77,8
51	24/12/2010	576,4	501,7	259,1	12,9	55,0	388,2	349,6	132,9	10,0	65,8
53	26/12/2010	533,4	335,6	184,0	37,1	65,5	359,2	225,2	122,1	37,3	66,0
55	28/12/2010	575,2	306,3	148,0	46,8	74,3	387,5	205,4	97,8	47,0	74,8
58	31/12/2010	573,9	319,0	174,6	44,4	69,6	386,5	214,0	115,8	44,6	70,0
60	2/1/2011	579,4	210,4	123,9	63,7	78,6	390,3	140,6	81,5	64,0	79,1

62	4/1/2011	497,6	243,7	163,4	51,0	67,2	335,0	163,1	108,2	51,3	67,7
65	7/1/2011	512,7	192,5	123,0	62,4	76,0	345,2	128,5	80,9	62,8	76,6
67	9/1/2011	549,4	269,6	151,2	50,9	72,5	370,0	180,6	100,0	51,2	73,0
69	11/1/2011	502,5	246,2	133,8	51,0	73,4	338,3	164,8	88,2	51,3	73,9
72	14/1/2011	534,9	321,0	177,6	40,0	66,8	360,2	215,3	117,8	40,2	67,3
74	16/1/2011	556,8	273,3	172,1	50,9	69,1	375,0	183,1	114,1	51,2	69,6
76	18/1/2011	496,4	405,4	184,4	18,3	62,9	334,2	272,4	122,4	18,5	63,4
81	23/1/2011	410,0	199,9	127,0	51,2	69,0	275,8	133,5	83,6	51,6	69,7
83	25/1/2011	327,4	158,6	133,8	51,6	59,1	220,0	105,6	88,2	52,0	59,9
86	28/1/2011	363,2	191,2	117,2	47,3	67,7	244,2	127,7	77,0	47,7	68,5
88	30/1/2011	242,3	116,1	91,8	52,1	62,1	162,5	76,9	59,8	52,7	63,2
89	31/1/2011	165,8	97,4	95,5	41,3	42,4	110,8	64,2	62,3	42,0	43,8
95	6/2/2011	305,5	221,5	136,1	27,5	55,5	205,2	148,1	89,7	27,8	56,3
97	8/2/2011	263,3	126,5	95,5	51,9	63,7	176,7	83,9	62,3	52,5	64,7
100	11/2/2011	264,5	112,4	99,7	57,5	62,3	177,5	74,4	65,2	58,1	63,3
102	13/2/2011	233,4	198,5	151,5	14,9	35,1	156,5	132,6	100,2	15,3	36,0
104	15/2/2011	182,0	155,1	121,3	14,8	33,4	121,8	103,2	92,6	15,3	24,0
109	20/2/2011	200,9	163,3	142,7	18,7	29,0	164,6	122,3	94,2	25,7	42,8
111	22/2/2011	279,0	134,4	114,1	51,8	59,1	187,3	89,3	74,9	52,3	60,0
116	27/2/2011	197,6	151,4	127,3	23,4	35,6	132,3	100,8	83,8	23,8	36,7
118	1/3/2011	212,4	101,1	99,9	52,4	53,0	142,3	66,8	65,3	53,1	54,1
121	4/3/2011	250,3	193,6	139,1	22,7	44,4	167,9	129,3	91,8	23,0	45,3
123	6/3/2011	202,6	185,2	128,9	15,3	36,4	135,7	103,5	74,9	23,7	44,8
125	8/3/2011	234,6	186,1	157,0	20,7	33,1	157,3	124,2	103,9	21,0	34,0
128	11/3/2011	256,9	197,3	129,0	23,2	49,8	172,4	131,8	85,0	23,6	50,7
130	13/3/2011	196,0	172,9	121,3	12,5	38,1	131,3	115,2	107,3	12,2	18,2
132	15/3/2011	258,0	109,6	110,7	57,5	57,1	173,1	72,5	72,6	58,2	58,1

134	17/3/2011	175,4	97,4	83,5	44,5	52,4	117,3	64,2	54,2	45,2	53,8
137	20/3/2011	211,2	153,7	100,0	27,2	52,6	141,5	102,3	65,4	27,7	53,8
138	21/3/2011	192,3	153,8	123,0	20,0	36,0	115,2	102,4	94,5	11,2	18,0

Tabela VIII. 15: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBRserie alimentado com o Efluente B.

Tempo (dias)	Data	Turbidez (NTU)			pH			Condutividade (uS/cm)		
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	3/11/2010	40,5	23,0	13,0	6,98	6,70	5,92	572,3	600,7	576,3
2	5/11/2010	34,3	19,4	11,0	6,35	6,07	5,29	417,7	446,1	421,7
9	12/11/2010	33,3	18,9	10,7	7,56	7,28	6,50	421,3	449,6	425,2
10	13/11/2010	36,0	20,4	11,6	6,38	6,10	5,32	413,7	442,0	417,6
16	19/11/2010	23,5	13,4	7,6	6,52	6,24	5,46	413,3	441,6	417,2
18	21/11/2010	37,5	21,3	12,1	7,39	7,11	6,33	420,8	449,2	424,8
23	26/11/2010	34,7	19,7	11,2	7,24	6,96	6,18	421,9	450,2	425,8
25	28/11/2010	27,5	15,6	8,9	6,57	6,29	5,51	422,8	451,2	426,7
27	30/11/2010	36,8	20,9	11,9	8,21	7,93	7,15	413,6	442,0	417,5
30	3/12/2010	33,3	18,9	10,7	7,29	7,01	6,23	406,6	435,0	410,5
32	5/12/2010	35,7	20,2	11,5	6,35	6,07	5,29	422,6	451,0	426,5
34	7/12/2010	23,6	13,4	7,6	7,28	7,00	6,22	427,5	455,9	431,4
37	10/12/2010	45,3	25,7	14,6	8,27	7,99	7,21	428,5	456,9	432,4
39	12/12/2010	38,3	21,7	12,3	8,24	7,96	7,18	516,3	544,7	520,2
41	14/12/2010	25,6	14,5	8,2	8,27	7,99	7,21	417,9	446,3	421,8
44	17/12/2010	32,6	18,5	10,5	8,23	7,95	7,17	422,1	450,5	426,1
46	19/12/2010	33,5	19,0	10,8	6,74	6,46	5,68	417,5	445,9	421,4
48	21/12/2010	37,0	21,0	11,9	7,35	7,07	6,29	413,8	442,2	417,8
51	24/12/2010	29,4	16,7	9,5	7,94	7,66	6,88	412,6	441,0	416,6
53	26/12/2010	29,0	16,4	9,3	7,28	7,00	6,22	413,6	442,0	417,5
55	28/12/2010	36,6	20,8	11,8	7,39	7,11	6,33	417,5	445,9	421,4
58	31/12/2010	37,6	21,3	12,1	7,31	7,03	6,25	421,6	449,9	425,5
60	2/1/2011	38,5	21,9	12,4	8,50	8,22	7,44	428,6	457,0	432,6

62	4/1/2011	29,4	16,7	9,5	7,37	7,09	6,31	429,0	457,4	432,9
65	7/1/2011	22,4	12,7	7,2	7,39	7,11	6,33	414,0	442,3	417,9
67	9/1/2011	38,3	21,8	12,3	7,73	7,45	6,67	430,6	459,0	434,5
69	11/1/2011	43,2	24,5	13,9	7,19	6,91	6,13	413,8	442,2	417,8
72	14/1/2011	44,2	25,1	14,2	7,49	7,21	6,43	418,1	446,5	422,0
74	16/1/2011	32,5	18,5	10,5	7,28	7,00	6,22	389,3	417,6	393,2
76	18/1/2011	33,7	19,1	10,8	7,37	7,09	6,31	429,6	458,0	433,6
81	23/1/2011	37,9	21,5	12,2	8,27	7,99	7,21	414,1	442,5	418,1
83	25/1/2011	33,2	18,9	10,7	7,29	7,01	6,23	413,0	441,4	416,9
86	28/1/2011	29,6	16,8	9,5	7,37	7,09	6,31	417,8	446,2	421,8
88	30/1/2011	28,4	16,1	9,1	7,82	7,54	6,76	423,9	452,2	427,8
89	31/1/2011	29,4	16,7	9,5	7,73	7,45	6,67	421,8	450,2	425,7
95	6/2/2011	33,3	18,9	10,7	7,61	7,33	6,55	422,5	450,9	426,5
97	8/2/2011	37,3	21,2	12,0	7,82	7,54	6,76	419,9	448,3	423,8
100	11/2/2011	44,4	25,2	14,3	8,27	7,99	7,21	421,3	449,6	425,2
102	13/2/2011	44,8	25,4	14,4	6,50	6,22	5,44	413,7	442,0	417,6
104	15/2/2011	29,7	16,9	9,6	7,80	7,52	6,74	498,3	526,7	502,3
109	20/2/2011	46,3	26,3	14,9	7,65	7,37	6,59	420,8	449,2	424,8
111	22/2/2011	29,6	16,8	9,5	7,61	7,33	6,55	421,9	450,2	425,8
116	27/2/2011	33,9	19,2	10,9	7,50	7,22	6,44	422,8	451,2	426,7
118	1/3/2011	37,9	21,5	12,2	7,29	7,01	6,23	433,6	462,0	437,5
121	4/3/2011	45,4	25,7	14,6	8,37	8,09	7,31	426,6	455,0	430,5
123	6/3/2011	29,9	17,0	9,6	8,30	8,02	7,24	482,6	471,0	446,5
125	8/3/2011	28,7	16,3	9,3	8,47	8,19	7,41	477,5	475,9	451,4
128	11/3/2011	33,6	19,1	10,8	7,29	7,01	6,23	448,5	476,9	502,4
130	13/3/2011	39,6	22,5	12,7	7,81	7,53	6,75	536,8	465,2	501,2
132	15/3/2011	37,5	21,3	12,1	6,57	6,29	5,51	537,9	466,3	441,8

134	17/3/2011	38,3	21,7	12,3	8,30	8,02	7,24	462,1	470,5	446,1
137	20/3/2011	35,6	20,2	11,5	7,87	7,59	6,81	457,5	465,9	441,4
138	21/3/2011	38,3	21,7	12,3	7,61	7,33	6,55	433,84	432,21	437,76

Tabela VIII. 16: Determinações analíticas de parâmetros SST e SVT para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente B.

Tempo (dias)	Data	SST (mg/L)			Eficiência (%)		SVT (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	03/11/2010	32,23	7,13	7,97	27,8	60,6	12,87	9,29	5,07	27,8	60,6
2	05/11/2010	25,27	3,75	9,45	67,6	47,3	14,70	4,76	7,74	67,6	47,3
9	12/11/2010	8,92	4,59	2,59	14,2	40,4	23,27	19,97	13,86	14,2	40,4
10	13/11/2010	75,27	4,49	6,81	16,3	28,7	27,56	23,06	19,66	16,3	28,7
16	19/11/2010	95,52	24,74	1,64	6,1	21,1	21,44	20,14	16,91	6,1	21,1
18	21/11/2010	21,15	13,88	7,44	27,5	33,7	24,50	17,76	16,23	27,5	33,7
23	26/11/2010	69,36	12,50	15,25	52,5	58,6	17,76	8,43	7,36	52,5	58,6
25	28/11/2010	51,85	17,67	5,86	41,0	72,3	17,15	10,11	4,76	41,0	72,3
27	30/11/2010	33,71	27,59	11,98	50,8	77,4	18,99	9,35	4,30	50,8	77,4
30	03/12/2010	54,17	11,87	17,67	9,1	24,7	18,93	17,21	14,25	9,1	24,7
32	05/12/2010	22,74	10,29	10,92	45,4	70,3	26,09	14,25	7,76	45,4	70,3
34	07/12/2010	19,78	9,66	6,91	46,2	59,8	23,33	12,56	9,38	46,2	59,8
37	10/12/2010	21,47	18,20	4,91	55,2	78,8	31,14	13,94	6,60	55,2	78,8
39	12/12/2010	22,53	30,75	9,97	44,7	71,1	28,50	15,78	8,25	44,7	71,1
41	14/12/2010	23,79	4,70	6,28	48,3	63,9	23,72	12,26	8,55	48,3	63,9
44	17/12/2010	21,47	14,40	11,34	64,9	79,7	40,53	14,25	8,23	64,9	79,7
46	19/12/2010	17,25	20,21	12,61	23,6	56,4	20,46	15,62	8,92	23,6	56,4
48	21/12/2010	22,32	39,09	8,71	33,9	50,8	22,00	14,55	10,83	33,9	50,8
51	24/12/2010	24,21	11,13	5,65	42,4	67,6	24,02	13,85	7,79	42,4	67,6
53	26/12/2010	25,48	7,44	5,96	56,6	78,3	27,05	11,75	5,86	56,6	78,3
55	28/12/2010	33,71	8,39	4,80	40,0	81,5	25,69	15,42	4,76	40,0	81,5
58	31/12/2010	9,45	8,29	12,29	29,0	67,2	23,81	16,91	7,80	29,0	67,2
60	02/01/2011	26,96	11,87	2,17	33,9	54,1	20,15	13,31	9,26	33,9	54,1

62	04/01/2011	11,13	3,22	5,75	43,7	67,9	24,63	13,88	7,91	43,7	67,9
65	07/01/2011	15,35	5,44	6,07	47,3	73,4	29,19	15,39	7,77	47,3	73,4
67	09/01/2011	17,46	5,33	9,76	38,1	38,2	22,42	13,88	13,85	38,1	38,2
69	11/01/2011	32,23	6,91	7,76	41,9	71,3	27,05	15,73	7,76	41,9	71,3
72	14/01/2011	23,58	12,61	8,92	23,4	57,4	22,00	16,85	9,38	23,4	57,4
74	16/01/2011	23,16	9,45	13,24	31,4	69,2	25,69	17,61	7,91	31,4	69,2
76	18/01/2011	17,88	3,75	3,96	34,7	78,1	30,74	20,06	6,72	34,7	78,1
81	23/01/2011	26,96	6,81	6,91	4,4	35,4	16,95	16,20	10,96	4,4	35,4
83	25/01/2011	18,31	2,80	2,17	62,2	71,3	27,05	10,22	7,76	62,2	71,3
86	28/01/2011	78,86	7,44	4,91	69,7	75,8	25,63	7,76	6,21	69,7	75,8
88	30/01/2011	7,55	3,22	5,96	37,2	57,9	22,11	13,89	9,32	37,2	57,9
89	31/01/2011	53,96	3,54	4,59	36,7	68,8	22,00	13,92	6,87	36,7	68,8
95	06/02/2011	53,12	11,87	5,54	39,9	64,3	23,09	13,88	8,23	39,9	64,3
97	08/02/2011	33,71	4,17	5,54	47,2	67,6	29,19	15,41	9,46	47,2	67,6
100	11/02/2011	55,86	4,28	5,23	0,0	44,9	16,91	16,91	9,32	0,0	44,9
102	13/02/2011	41,94	24,85	3,96	24,6	54,2	20,64	15,56	9,46	24,6	54,2
104	15/02/2011	36,45	5,54	4,17	6,9	68,5	24,74	23,04	7,80	6,9	68,5
109	20/02/2011	18,73	3,86	2,91	60,3	60,3	31,20	12,39	12,38	60,3	60,3
111	22/02/2011	32,44	4,17	2,69	46,7	46,8	26,13	13,92	13,89	46,7	46,8
116	27/02/2011	29,70	2,80	4,70	35,5	62,4	24,62	15,87	9,26	35,5	62,4
118	01/03/2011	78,01	5,44	6,07	35,6	70,2	26,15	16,85	7,80	35,6	70,2
121	04/03/2011	37,29	11,03	4,70	47,4	72,3	30,88	16,23	8,55	47,4	72,3
123	06/03/2011	25,69	18,31	2,48	47,5	75,7	27,05	14,20	6,56	47,5	75,7
125	08/03/2011	75,06	15,46	3,96	47,2	62,4	24,62	12,99	9,26	47,2	62,4
128	11/03/2011	62,29	4,80	5,12	54,8	74,6	30,72	13,89	7,80	54,8	74,6
130	13/03/2011	43,83	9,13	7,13	27,1	60,5	16,95	12,36	6,70	27,1	60,5
132	15/03/2011	46,37	4,07	3,96	35,5	70,2	23,09	14,89	6,87	35,5	70,2

134	17/03/2011	44,89	7,76	4,91	16,2	61,4	20,18	16,91	7,79	16,2	61,4
137	20/03/2011	61,56	18,52	4,17	47,3	68,1	29,19	15,38	9,30	47,3	68,1
138	21/03/2011	35,40	8,60	3,33	51,3	59,6	24,60	11,98	9,93	51,3	59,6

Tabela VIII. 17: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH₃) para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente B.

Tempo (dias)	Data	N-NH ₃ (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}
1	3/11/2010	22,00	16,30	7,65	25,9	65,2
2	5/11/2010	18,10	12,40	15,00	31,5	17,1
9	12/11/2010	17,50	11,80	16,20	32,6	7,4
10	13/11/2010	16,70	11,00	9,30	34,1	44,3
16	19/11/2010	16,10	10,40	15,40	35,4	4,3
18	21/11/2010	15,00	9,30	13,10	38,0	12,7
23	26/11/2010	12,90	10,52	9,24	18,4	28,4
25	28/11/2010	17,90	12,20	11,80	31,8	34,1
27	30/11/2010	10,30	9,60	9,40	6,8	8,7
30	3/12/2010	12,20	6,50	15,10	46,7	-23,8
32	5/12/2010	11,10	5,40	14,30	51,4	-28,8
34	7/12/2010	12,00	6,30	10,50	47,5	12,5
37	10/12/2010	11,80	6,10	4,30	48,3	63,6
39	12/12/2010	11,50	5,80	4,10	49,6	64,3
41	14/12/2010	18,90	13,20	10,30	30,2	45,5
44	17/12/2010	17,30	11,60	2,20	32,9	87,3
46	19/12/2010	14,52	12,36	2,60	14,9	82,1
48	21/12/2010	20,20	14,50	1,80	28,2	91,1
51	24/12/2010	18,50	12,80	2,35	30,8	87,3
53	26/12/2010	19,72	14,02	2,27	28,9	88,5
55	28/12/2010	23,02	17,32	3,37	24,8	85,4
58	31/12/2010	12,52	6,82	2,95	45,5	76,4
60	2/1/2011	16,26	10,56	3,22	35,1	80,2
62	4/1/2011	11,28	5,58	4,14	50,5	63,3
65	7/1/2011	19,81	14,11	5,46	28,8	72,4
67	9/1/2011	17,98	12,28	2,45	31,7	86,4
69	11/1/2011	24,22	18,52	6,30	23,5	74,0
72	14/1/2011	23,73	18,03	2,79	24,0	88,2
74	16/1/2011	36,89	31,19	6,86	15,5	81,4
76	18/1/2011	17,47	11,77	3,95	32,6	77,4
81	23/1/2011	20,20	14,50	1,80	28,2	91,1
83	25/1/2011	18,50	12,80	2,35	30,8	87,3
86	28/1/2011	19,72	14,02	2,27	28,9	88,5
88	30/1/2011	23,02	17,32	3,37	24,8	85,4
89	31/1/2011	12,52	6,82	2,95	45,5	76,4
95	6/2/2011	16,26	10,56	3,22	35,1	80,2
97	8/2/2011	11,28	5,58	3,56	50,5	68,4
100	11/2/2011	19,81	14,11	5,46	28,8	72,4

102	13/2/2011	17,98	12,28	2,45	31,7	86,4
104	15/2/2011	24,22	18,52	6,30	23,5	74,0
109	20/2/2011	23,73	18,03	2,79	24,0	88,2
111	22/2/2011	24,56	18,86	6,86	23,2	72,1
116	27/2/2011	17,47	11,77	3,95	32,6	77,4
118	1/3/2011	16,26	10,56	8,56	35,1	47,4
121	4/3/2011	11,28	5,58	3,58	50,5	68,3
123	6/3/2011	19,81	14,11	12,11	28,8	38,9
125	8/3/2011	11,98	6,28	5,28	47,6	55,9
128	11/3/2011	14,22	8,52	6,52	40,1	54,1
130	13/3/2011	13,73	8,03	6,03	41,5	56,1
132	15/3/2011	16,89	11,19	9,19	33,7	45,6
134	17/3/2011	11,5	5,80	4,80	49,6	58,3
137	20/3/2011	12,72	7,02	5,02	44,8	60,5
138	21/3/2011	18,2	14,3	10,2	21,8	43,9

Tabela VIII. 18: Determinações analíticas de fenol para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente B.

Dias de operação	Data	Fenol (mg/L)		Eficiência (%)
		Entrada	MBBR _{série 2}	MBBR _{série}
18	21/11/2010	85,36	1,29	98,5
37	10/12/2010	95,36	0,68	99,3
53	26/12/2010	102,54	0,74	99,3
69	11/1/2011	85,70	1,39	98,4
88	30/1/2011	92,78	0,55	99,4
109	20/2/2011	115,97	0,99	99,1
128	11/3/2011	70,29	0,73	99,0

Tabela VIII. 19: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente B.

Dias de operação	Data	Polissacarídeos		Proteínas (g/L)	
		MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	3/11/2010	16,15	2,06	0,02	0,085
25	28/11/2010	5,52	14,46	0,06	0,04
41	14/12/2010	9,46	2,19	0,08	0,04
58	31/12/2010	3,26	0,63	0,14	0,07
74	16/1/2011	12,03	1,23	0,10	0,02
95	6/2/2011	6,93	2,73	0,29	0,07
116	27/2/2011	10,92	2,35	0,11	0,05
132	15/3/2011	4,66	1,73	0,05	0,12

Tabela VIII. 20: Determinações analíticas de DQO Bruta e Filtrada para o MBBRserie alimentado com o Efluente C.

Tempo (dias)	Data	DQO total (mg/L)			Eficiência (%)		DQO dissolvida (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
2	1/4/2011	706	79	91	88,8	87,1	196	63	98	67,7	49,8
5	4/4/2011	601	102	144	83,1	76,0	187	114	111	38,9	40,6
7	6/4/2011	363	117	152	67,7	58,3	183	102	119	44,6	35,0
9	8/4/2011	1013	119	117	88,3	88,5	250	157	176	37,4	29,7
12	11/4/2011	1074	170	89	84,2	91,7	220	95	93	56,8	57,6
14	13/4/2011	875	164	102	81,3	88,3	487	119	97	75,5	80,0
16	15/4/2011	1098	1058	175	3,6	84,1	397	137	110	65,4	72,3
19	18/4/2011	1246	1027	137	17,6	89,0	292	151	109	48,5	62,7
21	20/4/2011	1284	303	125	76,4	90,3	395	141	125	64,4	68,4
26	25/4/2011	825	256	281	69,0	66,0	468	171	124	63,6	73,6
28	27/4/2011	719	238	179	66,9	75,1	389	176	128	54,8	67,1
30	29/4/2011	931	175	161	81,2	82,8	645	126	168	80,5	73,9
33	2/5/2011	942	264	167	72,0	82,2	566	137	173	75,8	69,5
35	4/5/2011	942	515	173	45,3	81,7	528	201	166	62,0	68,6
40	9/5/2011	849	143	124	83,2	85,4	476	149	135	68,6	71,7
42	11/5/2011	922	547	133	40,6	85,6	542	151	105	72,2	80,6
44	13/5/2011	807	231	133	71,4	83,6	523	144	123	72,5	76,5
47	16/5/2011	706	377	154	46,6	78,2	438	138	124	68,4	71,7
49	18/5/2011	642	203	137	68,4	78,6	356	133	123	62,7	65,5
51	20/5/2011	736	194	127	73,7	82,7	415	125	117	69,9	71,8
54	23/5/2011	817	166	83	79,7	89,9	254	101	73	60,4	71,3
56	25/5/2011	682	382	237	44,0	65,2	553	213	196	61,5	64,5
61	30/5/2011	607	208	100	65,7	83,5	299	118	97	60,5	67,4

63	1/6/2011	425	98	103	76,9	75,7	243	91	85	62,7	65,1
65	3/6/2011	480	142	111	70,3	76,9	213	104	95	51,2	55,5
68	6/6/2011	550	108	77	80,3	85,9	193	121	77	37,5	60,4
70	8/6/2011	514	152	91	70,4	82,4	227	132	80	42,1	64,9
75	13/6/2011	412	176	91	57,4	78,0	212	154	90	27,2	57,5
77	15/6/2011	497	140	118	71,9	76,2	246	92	77	62,7	68,5
79	17/6/2011	475	136	115	71,4	75,8	316	122	100	61,2	68,4
82	20/6/2011	647	126	107	80,6	83,4	272	99	102	63,6	62,7
84	22/6/2011	377	139	70	63,1	81,4	186	92	67	50,3	64,2
89	27/6/2011	441	139	105	68,4	76,2	241	115	83	52,3	65,4
91	29/6/2011	312	111	128	64,5	58,8	207	84	88	59,3	57,3
93	1/7/2011	1159	107	93	90,8	92,0	241	75	80	68,9	66,8
96	4/7/2011	720	179	82	75,1	88,7	164	111	72	32,5	55,9
98	6/7/2011	692	167	122	75,9	82,3	263	106	99	59,8	62,4
100	8/7/2011	900	74	82	91,8	90,8	182	65	62	64,4	65,8
103	11/7/2011	933	296	90	68,3	90,4	312	96	90	69,3	71,1
105	13/7/2011	1072	132	92	87,7	91,5	247	118	89	52,2	64,0
107	15/7/2011	555	106	89	80,9	84,0	212	79	71	62,6	66,6
110	18/7/2011	964	74	59	92,3	93,9	164	77	74	53,3	54,9
112	20/7/2011	714	153	95	78,5	86,7	273	92	73	66,2	73,2
114	22/7/2011	1036	92	80	91,1	92,3	230	87	77	62,0	66,3
119	27/7/2011	957	177	104	81,5	89,1	297	124	86	58,3	71,2
121	29/7/2011	1029	226	84	78,1	91,8	233	112	84	51,8	64,0
124	1/8/2011	1069	212	118	80,1	88,9	233	103	92	55,7	60,7
126	3/8/2011	930	220	91	76,4	90,2	375	175	80	53,4	78,8
128	5/8/2011	1031	130	155	87,4	85,0	226	113	126	50,1	44,2
131	8/8/2011	884	113	115	87,2	87,0	227	105	101	53,6	55,4

133	10/8/2011	816	221	130	72,9	84,1	231	168	113	27,1	51,0
135	12/8/2011	1026	201	106	80,4	89,7	130	104	89	19,9	31,5
138	15/8/2011	1367	112	88	91,8	93,6	283	92	77	67,7	73,0
140	17/8/2011	1346	106	103	92,2	92,3	362	77	78	78,8	78,4
142	19/8/2011	1147	114	244	90,1	78,7	357	90	85	74,9	76,3
145	22/8/2011	1041	122	106	88,2	89,8	242	76	83	68,8	65,7
147	24/8/2011	617	117	103	81,0	83,3	406	83	77	79,5	80,9
149	26/8/2011	1165	241	122	79,3	89,5	339	123	102	63,7	70,1
152	29/8/2011	878	83	113	90,5	87,1	287	76	87	73,7	69,6
154	31/8/2011	618	87	90	85,9	85,5	263	67	83	74,4	68,4
156	2/9/2011	1062	83	87	92,2	91,8	237	87	74	63,1	68,7
159	5/9/2011	1052	94	99	91,1	90,6	222	90	97	59,6	56,2
163	9/9/2011	961	102	115	89,3	88,0	216	97	106	54,9	51,0
166	12/9/2011	1005	100	104	90,1	89,7	198	99	100	50,0	49,6
168	14/9/2011	532	88	94	83,4	82,3	332	84	94	74,7	71,7
170	16/9/2011	568	87	95	84,6	83,3	294	63	80	78,5	72,8
173	19/9/2011	686	82	93	88,0	86,4	220	71	90	67,8	59,1
175	21/9/2011	368	92	112	74,9	69,7	190	77	81	59,3	57,5
177	23/9/2011	531	84	89	84,2	83,2	271	84	84	69,0	69,0
180	26/9/2011	573	73	80	87,2	86,1	282	74	77	73,8	72,6
182	28/9/2011	960	106	87	89,0	91,0	276	89	86	67,7	68,9
187	3/10/2011	478	113	99	76,3	79,3	169	103	95	39,0	43,9
189	5/10/2011	954	262	133	72,5	86,0	237	214	121	9,8	49,2
191	7/10/2011	962	188	134	80,4	86,1	456	134	131	70,6	71,3
194	10/10/2011	919	219	107	76,2	88,4	355	99	102	72,1	71,4
198	14/10/2011	972	77	74	92,0	92,4	257	76	73	70,5	71,5
201	17/10/2011	1022	175	69	82,9	93,2	322	81	74	75,0	77,0

203	19/10/2011	1055	60	64	94,3	94,0	230	55	63	76,0	72,8
205	21/10/2011	941	103	111	89,1	88,2	285	98	94	65,8	67,2
208	24/10/2011	939	154	60	83,6	93,6	329	91	77	72,4	76,7
215	31/10/2011	902	106	75	88,3	91,7	200	72	63	64,1	68,7
219	4/11/2011	603	89	71	85,2	88,2	254	73	70	71,4	72,4
222	7/11/2011	892	134	67	84,9	92,5	252	84	67	66,5	73,5
224	9/11/2011	793	94	89	88,2	88,8	272	85	76	68,7	72,0
226	11/11/2011	1034	150	68	85,5	93,5	273	113	60	58,7	77,9
229	14/11/2011	654	125	97	80,9	85,2	149	83	77	44,6	48,6
231	16/11/2011	1077	124	104	88,5	90,4	208	105	91	49,4	56,2
233	18/11/2011	679	144	93	78,7	86,3	174	95	88	45,2	49,5
236	21/11/2011	1117	116	124	89,6	88,9	188	104	109	44,4	42,2
238	23/11/2011	714	108	110	84,9	84,6	324	104	118	67,8	63,7
240	25/11/2011	1021	120	117	88,2	88,6	260	111	91	57,3	65,0
243	28/11/2011	888	375	116	57,7	86,9	181	151	110	16,6	39,1
247	2/12/2011	977	166	101	83,0	89,6	155	72	80	53,6	48,5
250	5/12/2011	594	151	79	74,6	86,7	150	95	84	36,7	43,6
252	7/12/2011	1200	227	80	81,1	93,4	153	86	76	43,8	50,0
257	12/12/2011	985	135	102	86,2	89,6	92	72	50	22,4	45,7
259	14/12/2011	977	124	65	87,4	93,4	143	83	50	42,3	65,0

Tabela VIII. 21: Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente C.

Tempo (dias)	Data	Turbidez (NTU)			pH			Condutividade (uS/cm)		
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}	Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{serie 2}
2	1/4/2011	93,8	5,1	6,4	6,99	5,74	6,14	1500,3	1511,2	1512,7
5	4/4/2011	21,7	27,1	5,7	7,05	5,77	5,22	1556,6	1512,6	1609,1
7	6/4/2011	57,5	21,6	6,4	6,84	6,31	5,52	1471,8	1417,1	1571,8
9	8/4/2011	50,0	27,4	28,4	7,31	6,89	5,87	1474,8	1505,0	1462,4
12	11/4/2011	21,7	27,1	5,7	7,05	5,77	5,22	1556,6	1512,6	1609,1
14	13/4/2011	57,5	21,6	6,4	6,84	6,31	5,52	1471,8	1417,1	1571,8
16	15/4/2011	50,0	27,4	28,4	7,31	6,89	5,87	1474,8	1505,0	1462,4
19	18/4/2011	29,9	79,3	14,2	7,11	7,35	5,94	1436,0	1475,7	1549,8
21	20/4/2011	61,8	45,7	11,2	7,10	7,33	6,48	1483,7	1537,9	1427,3
26	25/4/2011	81,7	15,5	41,5	7,20	7,28	5,94	1586,2	1597,9	1571,6
28	27/4/2011	32,9	12,7	18,3	7,15	7,46	5,97	1937,9	1753,8	1736,1
30	29/4/2011	87,2	9,9	4,8	7,21	7,92	7,85	1629,1	1580,5	1443,2
33	2/5/2011	53,0	23,9	7,5	7,15	7,79	7,95	1581,9	1575,1	1383,0
35	4/5/2011	61,3	50,8	6,3	7,03	7,49	7,61	1631,8	1379,2	1555,4
40	9/5/2011	95,8	7,1	9,4	7,06	7,90	7,00	1621,9	1631,1	1666,5
42	11/5/2011	73,9	60,2	12,2	7,09	7,32	6,00	1550,2	1519,6	1579,9
44	13/5/2011	81,9	24,0	8,3	7,15	7,79	5,90	1601,7	1542,1	1514,0
47	16/5/2011	65,9	59,8	10,4	7,24	7,43	6,15	1623,0	1639,1	1538,2
49	18/5/2011	52,6	14,3	6,1	7,07	7,05	6,37	1617,2	1620,0	1590,1
51	20/5/2011	60,2	13,4	5,3	6,94	6,75	6,16	1264,5	1267,1	1254,3
54	23/5/2011	65,0	15,0	7,3	6,95	5,95	5,81	1270,7	1246,9	1198,7
56	25/5/2011	86,2	15,1	19,6	7,01	7,21	7,05	1082,8	1080,4	1085,7

61	30/5/2011	91,5	35,5	2,1	6,67	6,61	6,65	938,4	999,8	1187,5
63	1/6/2011	58,9	14,8	6,6	6,61	6,14	5,29	937,8	989,3	1113,8
65	3/6/2011	42,1	14,9	14,7	6,66	5,84	5,12	968,5	1056,6	993,8
68	6/6/2011	60,1	3,7	6,2	6,59	5,29	4,37	1000,9	1220,9	1028,6
70	8/6/2011	36,2	10,1	13,7	6,46	6,42	4,51	946,8	969,8	1042,1
75	13/6/2011	45,1	20,5	8,5	6,62	6,53	4,48	979,1	1080,3	1089,7
77	15/6/2011	35,2	12,2	25,8	6,34	6,25	5,41	931,9	988,1	1054,0
79	17/6/2011	51,7	3,2	6,5	6,48	6,50	5,27	988,3	1022,2	998,7
82	20/6/2011	44,3	7,6	9,7	6,75	6,53	4,60	1113,4	1025,5	943,9
84	22/6/2011	65,2	12,4	7,3	6,64	6,10	5,12	1100,5	1002,3	993,4
89	27/6/2011	55,8	11,9	10,5	6,69	6,32	4,27	970,1	1183,7	1044,6
91	29/6/2011	78,9	7,3	18,0	6,81	7,05	6,28	933,4	964,9	974,4
93	1/7/2011	70,7	0,7	6,8	2,45	6,39	4,83	918,2	1029,0	937,9
96	4/7/2011	68,3	10,3	8,4	6,92	6,51	6,10	1003,1	1105,2	943,7
98	6/7/2011	35,9	6,2	12,1	7,03	7,02	6,48	929,3	915,9	820,2
100	8/7/2011	17,8	4,4	9,5	7,04	6,87	6,09	936,8	937,0	823,0
103	11/7/2011	29,4	31,5	4,7	7,34	7,08	7,07	971,6	957,2	854,9
105	13/7/2011	41,5	7,8	5,3	7,06	7,13	5,68	948,7	954,2	809,2
107	15/7/2011	37,8	4,3	4,1	6,61	6,64	5,00	971,2	1001,0	773,2
110	18/7/2011	27,3	5,1	4,1	6,08	4,67	3,85	982,0	1160,5	1013,2
112	20/7/2011	32,5	12,4	6,1	6,52	6,80	4,13	928,3	916,3	950,2
114	22/7/2011	15,4	5,3	4,5	6,93	6,19	4,18	805,0	800,2	684,1
117	25/7/2011	55,0	11,5	4,0	7,55	7,50	8,02	1122,0	972,0	880,2
119	27/7/2011	54,4	23,2	6,1	6,55	6,41	3,77	1009,4	944,5	934,7
121	29/7/2011	22,8	14,4	6,1	6,74	5,77	3,74	912,7	890,1	1099,4
124	1/8/2011	52,4	26,1	2,0	6,74	6,16	3,77	927,7	959,1	952,7
126	3/8/2011	25,1	17,1	16,1	6,32	6,34	3,99	841,3	937,2	943,5

128	5/8/2011	23,5	10,1	9,6	7,53	7,26	7,39	1009,8	990,1	996,5
131	8/8/2011	31,8	3,5	3,5	7,42	7,39	7,45	1022,5	1022,0	910,2
133	10/8/2011	26,2	37,2	5,2	6,34	6,72	7,42	799,8	794,3	940,8
135	12/8/2011	32,3	23,3	2,2	6,43	5,69	6,85	907,5	920,4	862,2
138	15/8/2011	42,1	3,2	1,8	7,14	7,20	6,70	1218,4	1203,4	1050,0
140	17/8/2011	16,3	5,7	6,5	7,11	6,41	5,93	1258,1	1263,7	1091,6
142	19/8/2011	21,2	2,0	32,7	7,14	6,34	5,50	1232,0	1215,1	1224,1
145	22/8/2011	41,3	2,1	10,8	7,07	5,73	4,74	1253,9	1252,1	1292,9
147	24/8/2011	30,5	5,9	7,5	8,74	7,83	7,29	1520,4	1505,1	1359,6
149	26/8/2011	34,7	18,4	4,2	8,22	7,68	7,61	1566,5	1534,8	1439,5
152	29/8/2011	45,9	3,9	3,4	7,88	7,57	7,61	1482,0	1433,0	1569,2
154	31/8/2011	45,4	2,7	4,4	9,22	8,29	7,21	1653,2	1658,6	1414,5
156	2/9/2011	77,5	1,2	1,0	9,33	8,32	7,84	2417,0	2323,0	1772,5
159	5/9/2011	82,4	1,5	3,2	9,25	8,43	8,47	2443,0	2398,0	2075,0
163	9/9/2011	80,8	1,7	1,9	9,13	8,64	8,72	2311,0	2317,0	2238,0
166	12/9/2011	79,6	0,6	1,1	8,80	8,56	8,64	2517,0	2347,0	2574,0
168	14/9/2011	36,1	2,2	3,7	8,76	8,26	8,87	1779,7	1775,0	2249,0
170	16/9/2011	54,0	2,6	4,0	6,65	7,97	8,74	1759,8	1679,0	2330,0
173	19/9/2011	54,9	2,1	3,9	8,67	8,17	8,84	1802,0	1768,3	2147,0
175	21/9/2011	31,5	0,6	4,6	8,24	8,15	8,83	1914,5	1865,5	2280,0
177	23/9/2011	45,2	1,2	2,9	7,54	8,17	8,62	1485,9	1826,3	1909,2
180	26/9/2011	60,5	0,0	0,7	7,61	7,77	8,49	1476,4	1811,3	2086,0
182	28/9/2011	58,3	5,4	1,5	7,52	6,29	7,13	1408,7	1381,3	1627,8
187	3/10/2011	55,7	3,9	2,6	7,49	5,85	4,76	1424,7	1352,9	1464,1
189	5/10/2011	72,9	15,2	4,4	7,47	7,47	7,27	1546,1	1436,8	1305,1
191	7/10/2011	47,1	13,7	3,4	8,49	7,65	7,85	1479,2	1439,4	1471,6
194	10/10/2011	56,9	21,1	2,4	8,11	7,17	7,97	1495,5	1402,2	1465,1

198	14/10/2011	60,9	1,0	2,5	7,91	6,78	7,06	1489,3	1389,4	1409,9
201	17/10/2011	46,1	14,9	0,8	8,24	7,32	7,45	1490,3	1357,1	1393,9
203	19/10/2011	43,1	1,8	1,0	7,92	5,97	7,15	1481,8	1360,9	1361,0
205	21/10/2011	72,3	1,0	0,8	7,83	7,02	7,20	1509,5	1348,9	1414,0
208	24/10/2011	52,4	33,7	0,4	8,31	7,87	7,68	1460,9	1455,8	1390,6
215	31/10/2011	45,1	4,3	1,2	7,53	6,70	6,72	1371,1	1251,3	1406,7
219	4/11/2011	50,3	5,4	0,3	7,80	7,40	7,80	1483,1	1328,8	1559,9
222	7/11/2011	54,1	20,8	1,2	7,77	7,14	7,54	1511,8	1403,4	1497,8
224	9/11/2011	53,6	3,1	1,0	7,76	6,58	7,53	1459,7	1322,8	1438,4
226	11/11/2011	32,8	12,9	2,1	8,68	7,61	7,89	1418,2	1394,2	1590,0
229	14/11/2011	61,7	4,3	2,2	7,99	6,98	8,02	1463,8	1610,7	1581,2
231	16/11/2011	32,7	4,1	3,0	8,91	7,80	7,94	1553,9	1506,4	1632,0
233	18/11/2011	47,7	5,1	2,4	8,74	7,79	7,97	1563,9	1510,2	1753,5
236	21/11/2011	40,1	2,8	1,7	8,22	7,78	8,28	1614,4	1578,3	2039,0
238	23/11/2011	62,9	5,4	1,6	9,00	7,50	8,40	1452,3	1427,0	2089,0
240	25/11/2011	51,7	7,2	1,1	8,70	7,89	8,38	1465,3	1488,4	2206,0
243	28/11/2011	69,1	26,6	0,5	7,37	7,69	7,70	1498,5	1489,9	1658,8
245	30/11/2011	50,6	8,8	5,0	8,17	7,07	6,72	1345,9	1338,9	1349,2
247	2/12/2011	85,9	1,2	3,7	7,44	6,80	8,58	1433,2	1385,3	1733,5
250	5/12/2011	61,4	6,4	1,4	7,69	7,42	6,93	1591,9	1440,4	1485,5
257	12/12/2011	80,0	10,0	10,9	8,76	7,67	8,25	1533,4	1464,8	1464,9
259	14/12/2011	75,8	7,4	2,3	7,15	7,21	7,36	1686,4	1504,3	1497,0

Tabela VIII. 22: Determinações analíticas de sólidos (SST e SVT) para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente C.

Tempo (dias)	Data	SST (mg/L)			Eficiência (%)		SVT (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{serie 1}	MBBR _{serie 2}	MBBR _{serie 1}	MBBR _{serie 2}	Entrada	MBBR _{serie 1}	MBBR _{serie 2}	MBBR _{serie 1}	MBBR _{serie 2}
2	01/04/2011	197,0	37,5	44,0	81,0	77,7	145,0	26,0	30,0	82,1	79,3
5	04/04/2011	144,0	12,0	43,0	91,7	70,1	112,0	10,0	37,0	91,1	67,0
7	06/04/2011	44,0	19,5	10,5	55,7	76,1	34,5	14,0	4,5	59,4	87,0
9	08/04/2011	192,0	34,5	26,0	82,0	86,5	149,0	13,5	24,5	90,9	83,6
12	11/04/2011	145,0	115,0	24,0	20,7	83,4	145,0	109,5	22,3	24,5	84,6
14	13/04/2011	108,0	66,0	36,0	38,9	66,7	92,5	58,0	27,5	37,3	70,3
16	15/04/2011	166,0	56,0	68,5	66,3	58,7	121,0	51,5	64,5	57,4	46,7
19	18/04/2011	108,0	96,0	37,5	11,1	65,3	108,0	76,0	20,0	29,6	81,5
21	20/04/2011	189,0	141,5	56,0	25,1	70,4	152,0	123,0	49,0	19,1	67,8
26	25/04/2011	190,0	54,5	95,0	71,3	50,0	149,0	48,5	76,0	67,4	49,0
28	27/04/2011	132,0	47,5	51,5	64,0	61,0	100,0	41,0	44,0	59,0	56,0
30	29/04/2011	116,0	47,5	30,0	59,1	74,1	86,0	38,0	25,0	55,8	70,9
33	02/05/2011	118,0	94,0	25,5	20,3	78,4	94,0	78,5	15,5	16,5	83,5
35	04/05/2011	135,0	91,5	48,5	32,2	64,1	99,0	88,0	39,5	11,1	60,1
40	09/05/2011	132,0	91,0	27,5	31,1	79,2	105,0	14,5	22,0	86,2	79,0
42	11/05/2011	185,0	82,0	63,5	55,7	65,7	94,0	60,5	46,0	35,6	51,1
44	13/05/2011	106,0	91,5	53,0	13,7	50,0	74,0	45,0	32,0	39,2	56,8
47	16/05/2011	152,0	112,0	48,5	26,3	68,1	98,0	77,5	33,5	20,9	65,8
49	18/05/2011	131,0	53,0	22,5	59,5	82,8	107,0	45,0	19,0	57,9	82,2
51	20/05/2011	162,0	34,5	25,0	78,7	84,6	113,0	27,5	20,5	75,7	81,9
54	23/05/2011	176,0	36,5	21,5	79,3	87,8	142,0	32,0	15,0	77,5	89,4
56	25/05/2011	111,0	44,5	57,0	59,9	48,6	37,0	31,5	20,5	14,9	44,6
61	30/05/2011	169,0	67,5	11,0	60,1	93,5	120,0	48,5	2,5	59,6	97,9

63	01/06/2011	81,0	20,0	34,5	75,3	57,4	45,0	7,5	19,5	83,3	56,7
65	03/06/2011	98,0	29,0	25,5	70,4	74,0	65,0	18,0	21,0	72,3	67,7
68	06/06/2011	121,0	24,5	45,5	79,8	62,4	75,0	17,5	38,5	76,7	48,7
70	08/06/2011	181,0	28,5	33,5	84,3	81,5	145,0	25,0	29,0	82,8	80,0
75	13/06/2011	165,0	77,0	53,5	53,3	67,6	104,0	52,0	34,5	50,0	66,8
77	15/06/2011	111,0	35,5	57,5	68,0	48,2	92,0	37,0	55,0	59,8	40,2
79	17/06/2011	122,0	22,5	24,0	81,6	80,3	77,0	10,0	11,0	87,0	85,7
82	20/06/2011	146,0	27,5	26,5	81,2	81,8	120,0	24,5	25,0	79,6	79,2
84	22/06/2011	111,0	17,5	8,0	84,2	92,8	79,0	5,5	2,5	93,0	96,8
89	27/06/2011	187,0	31,0	17,0	83,4	90,9	166,0	27,5	15,5	83,4	90,7
91	29/06/2011	48,0	21,5	35,5	55,2	26,0	28,0	7,5	20,5	73,2	26,8
93	01/07/2011	180,0	14,5	15,5	91,9	91,4	122,0	9,0	14,0	92,6	88,5
96	04/07/2011	185,0	53,0	19,5	71,4	89,5	94,0	48,5	18,5	48,4	80,3
98	06/07/2011	185,0	15,5	19,5	91,6	89,5	52,0	12,0	18,5	76,9	64,4
100	08/07/2011	134,0	16,5	19,0	87,7	85,8	107,0	12,5	17,0	88,3	84,1
103	11/07/2011	150,0	136,0	17,5	9,3	88,3	91,0	80,0	11,0	12,1	87,9
105	13/07/2011	113,0	30,5	19,5	73,0	82,7	65,0	18,5	12,0	71,5	81,5
107	15/07/2011	114,0	14,5	11,5	87,3	89,9	81,0	10,5	6,0	87,0	92,6
110	18/07/2011	172,0	14,0	6,0	91,9	96,5	146,0	12,0	5,0	91,8	96,6
112	20/07/2011	150,0	7,5	12,0	95,0	92,0	123,0	5,5	14,5	95,5	88,2
114	22/07/2011	106,0	35,5	29,0	66,5	72,6	62,0	18,0	21,0	71,0	66,1
119	27/07/2011	113,0	54,5	16,0	51,8	85,8	69,0	44,5	14,5	35,5	79,0
121	29/07/2011	108,0	92,0	10,5	14,8	90,3	94,0	79,0	4,0	16,0	95,7
124	01/08/2011	111,0	76,0	15,0	31,5	86,5	98,0	65,5	11,0	33,2	88,8
126	03/08/2011	82,5	23,0	22,0	72,1	73,3	77,5	15,0	16,5	80,6	78,7
128	05/08/2011	157,0	37,0	29,5	76,4	81,2	100,0	35,5	26,0	64,5	74,0
131	08/08/2011	116,0	22,5	21,5	80,6	81,5	112,0	11,5	11,0	89,7	90,2

133	10/08/2011	54,0	33,0	19,0	38,9	64,8	45,0	29,0	15,5	35,6	65,6
135	12/08/2011	49,0	30,5	12,5	37,8	74,5	84,0	80,0	12,0	4,8	85,7
138	15/08/2011	88,0	36,0	14,0	59,1	84,1	134,0	33,0	8,0	75,4	94,0
140	17/08/2011	63,0	24,0	25,0	61,9	60,3	94,0	15,0	15,0	84,0	84,0
142	19/08/2011	56,0	15,5	24,5	72,3	56,3	92,0	12,5	81,0	86,4	12,0
145	22/08/2011	78,3	19,0	37,5	75,7	52,1	90,0	12,5	29,0	86,1	67,8
147	24/08/2011	51,0	26,0	14,5	49,0	71,6	18,0	11,5	11,0	36,1	38,9
152	29/08/2011	80,3	25,5	30,0	68,2	62,6	60,7	16,5	25,5	72,8	58,0
154	31/08/2011	120,0	20,0	15,0	83,3	87,5	79,0	6,0	7,5	92,4	90,5
159	05/09/2011	162,3	21,5	9,0	86,8	94,5	48,0	18,5	7,5	61,5	84,4
163	09/09/2011	105,0	13,0	8,0	87,6	92,4	45,0	10,0	5,0	77,8	88,9
166	12/09/2011	148,3	24,5	16,0	83,5	89,2	65,0	15,5	9,5	76,2	85,4
168	14/09/2011	59,0	12,0	7,5	79,7	87,3	50,0	10,5	7,0	79,0	86,0
170	16/09/2011	106,0	35,5	18,0	66,5	83,0	90,0	33,5	17,5	62,8	80,6
173	19/09/2011	80,0	24,5	21,0	69,4	73,8	36,0	13,5	10,5	62,5	70,8
175	21/09/2011	89,0	20,5	38,0	77,0	57,3	67,0	17,0	36,5	74,6	45,5
177	23/09/2011	108,0	10,0	14,5	90,7	86,6	77,0	5,0	9,5	93,5	87,7
180	26/09/2011	109,0	10,0	12,0	90,8	89,0	87,0	4,5	7,5	94,8	91,4
182	28/09/2011	116,0	18,5	11,5	84,1	90,1	81,0	20,5	12,0	74,7	85,2
189	05/10/2011	88,0	42,0	33,0	52,3	62,5	46,0	39,5	31,0	14,1	32,6
191	07/10/2011	95,0	59,0	17,0	37,9	82,1	56,0	54,0	14,5	3,6	74,1
194	10/10/2011	113,0	93,0	20,0	17,7	82,3	94,0	88,5	17,5	5,9	81,4
198	14/10/2011	101,7	5,0	7,0	95,1	93,1	91,7	1,5	6,0	98,4	93,5
201	17/10/2011	158,0	90,0	33,0	43,0	79,1	73,0	53,5	22,0	26,7	69,9
203	19/10/2011	146,0	6,5	7,5	95,5	94,9	103,0	4,0	1,0	96,1	99,0
205	21/10/2011	126,0	3,0	7,5	97,6	94,0	92,0	2,0	1,5	97,8	98,4
208	24/10/2011	194,0	63,5	22,5	67,3	88,4	99,0	59,0	20,0	40,4	79,8

215	31/10/2011	121,0	15,0	12,0	87,6	90,1	89,0	13,5	11,0	84,8	87,6
219	04/11/2011	99,0	23,0	8,5	76,8	91,4	86,0	21,0	8,0	75,6	90,7
222	07/11/2011	124,0	54,0	21,0	56,5	83,1	160,0	53,5	20,5	66,6	87,2
224	09/11/2011	109,0	22,5	18,0	79,4	83,5	108,0	19,0	13,5	82,4	87,5
226	11/11/2011	129,0	37,5	16,5	70,9	87,2	73,0	35,5	14,5	51,4	80,1
229	14/11/2011	130,5	59,5	43,5	54,4	66,7	189,5	50,5	30,5	73,4	83,9
231	16/11/2011	101,0	19,0	14,0	81,2	86,1	119,0	19,0	13,5	84,0	88,7
236	21/11/2011	101,0	12,0	6,5	88,1	93,6	190,0	10,0	5,0	94,7	97,4
240	25/11/2011	165,0	29,5	11,0	82,1	93,3	139,0	26,5	10,5	80,9	92,4
243	28/11/2011	113,5	51,5	29,0	54,6	74,4	101,0	49,5	28,5	51,0	71,8
245	30/11/2011	188,0	32,5	14,0	82,7	92,6	97,0	31,0	13,0	68,0	86,6
247	02/12/2011	164,0	39,0	18,0	76,2	89,0	92,0	37,5	17,5	59,2	81,0
250	05/12/2011	105,0	42,0	24,0	60,0	77,1	83,0	42,5	23,5	48,8	71,7
252	07/12/2011	190,0	86,5	14,5	54,5	92,4	76,0	72,5	6,0	4,6	92,1
257	12/12/2011	195,0	59,0	17,0	69,7	91,3	94,0	58,5	17,5	37,8	81,4
259	14/12/2011	195,0	34,6	13,9	82,3	92,9	91,7	51,5	16,0	43,8	82,6

Tabela VIII. 23: Determinações analíticas de Nitrogênio amoniacal (N-NH₃) para o MBBR_{serie} alimentado com o Efluente C.

Dias de operação	Data	N-NH ₃ (mg/L)			Eficiência (%)	
		Entrada	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
2	1/4/2011	55,6	42,8	48,5	22,9	12,6
5	4/4/2011	114,7	92,2	95,8	19,7	16,5
7	6/4/2011	119,8	93,5	99,1	21,9	17,3
9	8/4/2011	53,2	40,9	45,5	23,1	14,5
12	11/4/2011	30,6	23,0	23,3	24,8	23,7
14	13/4/2011	34,4	24,6	22,3	28,3	35,0
16	15/4/2011	33,6	25,5	22,4	24,2	33,2
19	18/4/2011	32,4	28,4	23,5	12,4	27,5
21	20/4/2011	35,4	30,7	20,9	13,4	40,9
26	25/4/2011	62,8	39,1	33,8	37,7	46,1
28	27/4/2011	63,2	52,0	34,4	17,7	45,6
30	29/4/2011	73,9	53,9	46,8	27,0	36,7
33	2/5/2011	66,9	55,1	46,8	17,6	30,1
35	4/5/2011	66,9	56,4	42,4	15,7	36,7
40	9/5/2011	72,6	55,6	26,4	23,5	63,6
42	11/5/2011	68,5	47,1	28,5	31,3	58,4
44	13/5/2011	74,7	55,5	26,8	25,7	64,2
47	16/5/2011	68,0	52,5	35,7	22,8	47,4
49	18/5/2011	63,5	51,6	42,2	18,7	33,6
51	20/5/2011	54,8	43,0	32,6	21,4	40,4
54	23/5/2011	53,4	31,8	32,9	40,4	38,4
56	25/5/2011	43,5	37,5	40,4	13,7	7,0
61	30/5/2011	38,2	34,7	26,4	9,0	30,8
63	1/6/2011	36,5	25,5	22,1	29,9	39,3
65	3/6/2011	41,4	40,4	23,1	2,6	44,2
68	6/6/2011	44,4	56,9	24,7	-28,1	44,4
70	8/6/2011	38,5	33,1	26,8	14,0	30,2
75	13/6/2011	41,9	49,3	30,4	-17,7	27,4
77	15/6/2011	35,2	36,9	31,2	-5,1	11,3
79	17/6/2011	37,9	41,0	27,8	-8,3	26,7
82	20/6/2011	37,2	39,2	29,1	-5,5	21,6
84	22/6/2011	38,3	41,3	33,0	-7,8	13,7
89	27/6/2011	37,1	48,3	30,9	-30,1	16,8
91	29/6/2011	37,3	35,0	27,9	6,1	25,2
93	1/7/2011	81,8	75,9	46,2	7,2	43,5
96	4/7/2011	33,4	35,5	24,7	-6,3	26,1
98	6/7/2011	36,1	32,3	24,0	10,6	33,5
100	8/7/2011	34,6	32,0	19,0	7,5	45,1
103	11/7/2011	39,5	34,6	29,1	12,3	26,2

105	13/7/2011	35,7	31,7	15,6	11,3	56,4
107	15/7/2011	32,4	30,5	15,2	6,1	53,1
110	18/7/2011	34,5	37,3	23,6	-7,9	31,7
112	20/7/2011	37,1	31,4	29,8	15,2	19,6
114	22/7/2011	35,9	25,9	19,5	27,8	45,5
119	27/7/2011	33,8	30,1	18,4	10,9	45,4
121	29/7/2011	34,1	25,7	21,4	24,7	37,4
124	1/8/2011	34,9	29,4	21,3	15,6	38,9
126	3/8/2011	26,8	26,6	22,0	1,0	18,0
128	5/8/2011	25,4	19,1	21,1	24,6	16,9
131	8/8/2011	30,0	25,8	21,1	13,9	29,4
133	10/8/2011	21,1	22,7	21,5	-7,2	-1,5
135	12/8/2011	20,8	19,3	18,3	7,1	12,2
138	15/8/2011	31,9	27,1	19,7	15,1	38,1
140	17/8/2011	37,1	28,5	20,8	23,3	44,0
142	19/8/2011	38,3	24,8	24,4	35,1	36,3
145	22/8/2011	35,0	27,3	23,6	22,0	32,6
147	24/8/2011	37,8	30,1	16,4	20,5	56,6
149	26/8/2011	35,1	25,0	2,7	28,9	92,3
152	29/8/2011	34,7	17,8	6,0	48,7	82,7
154	31/8/2011	32,6	13,0	4,7	60,1	85,5
156	2/9/2011	23,5	4,3	1,7	81,6	92,6
159	5/9/2011	26,5	3,2	2,2	88,0	91,6
163	9/9/2011	21,8	2,4	2,2	88,8	89,8
166	12/9/2011	31,2	1,7	3,1	94,5	90,2
168	14/9/2011	37,3	3,1	1,4	91,8	96,4
170	16/9/2011	39,1	2,5	1,2	93,7	97,1
173	19/9/2011	48,0	7,2	1,0	85,0	97,9
175	21/9/2011	33,2	12,9	1,3	61,1	96,2
177	23/9/2011	52,0	4,8	1,1	90,8	98,0
180	26/9/2011	57,4	1,5	1,3	97,4	97,7
182	28/9/2011	55,2	24,0	4,2	56,5	92,4
187	3/10/2011	51,9	6,2	5,2	88,1	90,0
189	5/10/2011	45,2	40,9	23,9	9,6	47,0
191	7/10/2011	43,6	28,0	13,4	35,7	69,3
194	10/10/2011	41,9	4,2	0,4	89,9	99,0
198	14/10/2011	42,6	10,0	1,0	76,6	97,6
201	17/10/2011	43,5	13,6	0,9	68,7	98,0
203	19/10/2011	41,4	7,5	1,1	82,0	97,4
205	21/10/2011	45,2	8,9	1,1	80,3	97,5
208	24/10/2011	45,9	34,3	1,2	25,3	97,5
215	31/10/2011	34,0	10,2	0,8	69,9	97,6
219	4/11/2011	43,4	5,8	0,8	86,6	98,2
222	7/11/2011	43,5	5,5	0,9	87,5	98,0
224	9/11/2011	46,5	1,9	0,9	95,9	98,0

226	11/11/2011	40,1	20,2	1,4	49,7	96,6
229	14/11/2011	39,8	19,7	0,9	50,5	97,7
231	16/11/2011	31,4	4,4	1,1	86,0	96,5
233	18/11/2011	30,8	6,1	1,5	80,3	95,0
236	21/11/2011	31,6	2,7	1,3	91,5	95,9
238	23/11/2011	35,7	6,9	1,5	80,6	95,9
240	25/11/2011	39,1	23,6	1,3	39,5	96,8
243	28/11/2011	42,9	22,0	4,8	48,7	88,8
247	2/12/2011	38,0	21,6	13,0	43,1	65,7
250	5/12/2011	30,2	5,8	1,7	80,9	94,2
252	7/12/2011	40,5	18,2	1,0	55,2	97,7
257	12/12/2011	28,5	14,6	1,5	49,0	94,6
259	14/12/2011	20,0	2,1	1,4	89,4	92,9

Tabela VIII. 24: Determinações analíticas de Fenol para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente C.

Operação (dias)	Data	Fenol (mg/L)		Eficiência (%)
		Entrada	MBBR _{série 2}	MBBR _{série}
13	12/4/2011	4,82	0,07	98,6
34	3/5/2011	7,50	0,70	90,7
48	17/5/2011	5,47	0,67	87,8
55	24/5/2011	34,99	0,10	99,7
62	31/5/2011	21,91	0,21	99,1
69	7/6/2011	1,32	0,07	95,0
76	14/6/2011	16,77	0,38	97,7
83	21/6/2011	21,47	0,14	99,3
90	28/6/2011	16,83	0,41	97,6
97	5/7/2011	25,57	0,52	98,0
104	12/7/2011	28,28	0,34	98,8
139	16/8/2011	43,60	0,57	98,7
146	23/8/2011	15,50	0,69	95,5
153	30/8/2011	21,15	0,24	98,9
160	6/9/2011	36,54	0,29	95,6
167	13/9/2011	35,97	0,44	98,8
174	20/9/2011	14,67	0,72	95,1
181	27/9/2011	36,32	0,43	98,8
188	4/10/2011	46,01	0,65	98,6
195	11/10/2011	26,23	0,60	97,7
202	18/10/2011	28,18	0,46	98,4
216	1/11/2011	24,39	0,61	97,5
223	8/11/2011	14,91	0,71	95,3
246	1/12/2011	25,35	0,49	98,1

Tabela VIII. 25: Determinações analíticas de polissacarídeos e proteínas totais para o MBBR_{série} alimentado com o Efluente C.

Operação (dias)	Data	Polissacarídeos		Proteínas totais (g/L)	
		MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}	MBBR _{série 1}	MBBR _{série 2}
1	31/3/2011	113,07	74,44	-	-
8	7/4/2011	33,36	5,99	0,07	0,10
15	14/4/2011	-	-	0,08	0,16
29	28/4/2011	16,25	7,55	0,00	0,08
43	12/5/2011	22,81	4,44	0,19	0,08
50	19/5/2011	38,02	16,78	0,19	0,07
57	26/5/2011	48,53	19,12	0,34	0,08
64	2/6/2011	47,38	16,89	0,29	0,31
78	16/6/2011	32,59	12,08	0,10	0,13
92	30/6/2011	60,76	17,64	0,10	0,10
99	7/7/2011	69,81	15,43	0,28	0,09
141	18/8/2011	56,43	20,64	0,07	0,02
148	25/8/2011	65,39	13,43	0,20	0,10
155	1/9/2011	80,00	16,80	0,16	0,13
162	8/9/2011	37,71	8,79	0,21	0,14
177	23/9/2011	84,20	8,61	0,15	0,03
183	29/9/2011	74,23	19,12	0,13	0,04
190	6/10/2011	69,77	23,67	0,15	0,07
197	13/10/2011	66,23	15,35	0,13	0,05
204	20/10/2011	76,43	16,47	0,16	0,06
218	3/11/2011	41,73	14,20	0,11	0,05
225	10/11/2011	34,75	14,55	0,04	0,04
232	17/11/2011	103,01	14,77	0,12	0,05
239	24/11/2011	52,42	14,46	0,10	0,04
244	29/11/2011	38,64	18,02	0,11	0,06
253	8/12/2011	20,80	8,92	0,07	0,04