



PROPOSTA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIA DE
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS VISANDO AO REÚSO: TECNOLOGIA MBBR E
PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Haline Bachmann Pinto

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

Orientadoras: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Bianca Miguel de Souza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

PROPOSTA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIA DE
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS VISANDO AO REÚSO: TECNOLOGIA MBBR E
PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Haline Bachmann Pinto

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

Examinada por:

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

Prof^ª. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Dr. Geraldo André Thurler Fontoura, D.Sc.

Eng. Ricardo Moreira Amaral, MBA.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Pinto, Haline Bachmann

Proposta de Tratamento de Águas Residuárias de Indústria de Defensivos Agrícolas visando ao Reúso: Tecnologia MBBR e Processos Físico-químicos/ Haline Bachmann Pinto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XI, 163 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Bianca Miguel de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 150-163.

1. Reúso industrial. 2. Reator de leito móvel com biofilme (MBBR). 3. Processos de tratamento com membranas. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Se, na verdade, não estou no mundo para simplesmente a ele me adaptar, mas para transformá-lo; se não é possível mudá-lo sem um certo sonho ou projeto de mundo, devo usar toda possibilidade que tenha para não apenas falar de minha utopia, mas participar de práticas com ela coerentes”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, que mais que um exemplo de força e coragem, foi a minha própria força e coragem sempre que precisei. Agradeço pela dedicação incansável e pelo afeto constante. Agradeço também ao meu pai *z''l*, que mesmo ausente se faz presente em cada desafio, em cada decisão e em cada conquista.

Agradeço ao meu irmão pelo companheirismo, que vem desde os nossos primeiros dias, que nunca oscila. Agradeço ainda pelo apoio incondicional e pelo carinho, sempre fundamentais.

Agradeço ao meu namorado, Tiago, que durante este trabalho redefiniu todos os limites de apoio, incentivo e compreensão para estar sempre ao meu lado, determinado e confiante para que eu também o fosse. Obrigada, meu amor.

Agradeço a todos os meus amigos durante o mestrado, seja durante as disciplinas ou no laboratório, por toda cumplicidade, todo carinho, todo almoço, todo desespero, todo café, toda risada, toda loucura e todo apoio. Vocês foram essenciais.

Agradeço às minhas orientadoras, Márcia e Bianca, sempre disponíveis e dispostas a ajudar e enriquecer este trabalho. Agradeço por todo conhecimento compartilhado, todos ensinamentos e todo incentivo ao longo desta jornada.

Agradeço aos professores e funcionários do PEQ/COPPE pelo enorme aprendizado proporcionado e por todo suporte durante o mestrado.

Agradeço, por fim, à CAPES pelo apoio financeiro.

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

PROPOSTA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIA DE
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS VISANDO AO REÚSO: TECNOLOGIA MBBR E
PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Haline Bachmann Pinto

Fevereiro/2018

Orientadoras: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Bianca Miguel de Souza

Programa: Engenharia Química

O efluente de um complexo industrial, composto de efluente sanitário (91,5%), efluente pré-tratado da produção de defensivos agrícolas (3,8%) e lixiviado de aterro de resíduos perigosos (4,7%), foi tratado em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) operando com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 h. Durante os 90 dias de operação com efluente industrial, o reator mostrou-se estável quanto à remoção de matéria orgânica (64 a 89% em termos de DQO) e nitrogênio amoniacal (89 a 98%). Mesmo com variações na DQO de entrada (230–721 mg/L), o efluente apresentou DQO sempre abaixo de 100 mg/L na saída. A nitrificação ocorreu sem inibição durante toda a operação, como evidenciado pela menor concentração de nitrogênio amoniacal ($\sim 1,3 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$) e a maior concentração de nitrato ($\sim 20 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$) no efluente tratado. Para avaliar a possibilidade de reúso industrial, o efluente do MBBR foi adicionado à água bruta alimentada à estação de tratamento de água na proporção de 1:9. Os resultados indicam que uma unidade de microfiltração ou ultrafiltração deve ser acoplada ao pré-tratamento convencional para a osmose inversa (coagulação/floculação, decantação, filtração rápida e filtro cartucho) para a obtenção de água com maior qualidade em termos de SDI₁₅, turbidez e cor e, assim, possibilitar o reúso do efluente do complexo industrial.

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

PESTICIDE INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT USING MBBR
TECHNOLOGY AND PHYSICOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER REUSE

Haline Bachmann Pinto

February/2018

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Bianca Miguel de Souza

Department: Chemical Engineering

An industrial complex wastewater containing sanitary wastewater (91.5%), pre-treated wastewater from pesticide production (3.8%) and hazardous waste landfill leachate (4.7%) was treated in a moving bed biofilm reactor (MBBR) operated at a hydraulic retention time (HRT) of 6 h. During 90 days of operation, the reactor was stable regarding the removal of organic matter (64 to 89% in terms of COD) and ammonium nitrogen (89 to 98%). Even with fluctuations in the feed wastewater COD (230–721 mg/L), wastewater after biological treatment always presented COD below 100 mg/L. Nitrification took place without inhibition throughout the operation, as shown by the lower ammonium nitrogen concentration ($\sim 1.3 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$) and higher nitrate concentration ($\sim 20 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$) in treated wastewater. In order to assess the possibility of industrial reuse, the MBBR effluent was added to raw water fed to the water treatment plant in a 1:9 ratio. Results indicate that a microfiltration or ultrafiltration unit must be coupled to the conventional reverse osmosis pre-treatment (coagulation/flocculation, sedimentation, rapid filtration and cartridge filter) in order to produce water with better quality concerning SDI_{15} , turbidity and color, and thus allow for reclamation of the industrial complex wastewater.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Indústria de defensivos agrícolas	4
3.1.1 Caracterização dos efluentes líquidos	9
3.1.2 Processos de tratamento dos efluentes líquidos	10
3.2 Aterro de resíduos perigosos	14
3.2.1 Caracterização do lixiviado	17
3.2.2 Processos de tratamento do lixiviado	19
3.3 Reúso industrial	22
3.3.1 Tecnologias de tratamento terciário de efluentes	24
3.3.2 Principais aplicações da água de reúso	26
3.4 Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)	28
3.4.1 Principais aspectos e parâmetros do MBBR	30
3.4.2 Configurações e desempenho do MBBR	33
3.5 Coagulação/floculação	36
3.5.1 Mecanismos de coagulação/floculação	37
3.6 Filtração rápida	40
3.6.1 Principais parâmetros da filtração rápida	42
3.6.2 Operação e desempenho dos filtros rápidos	44
3.6.3 Filtração rápida para o tratamento de efluentes	46
3.7 Osmose inversa	46
3.7.1 SDI – <i>Silt Density Index</i>	47
3.7.2 Pré-tratamento para a osmose inversa	50
3.8 Processos oxidativos avançados	55
3.9 Complexo industrial	60
3.9.1 Caracterização da água captada e dos efluentes gerados	62
3.9.1.1 Água do rio	62
3.9.1.2 Efluente sanitário	62

3.9.1.3	Efluente industrial	62
3.9.1.4	Lixiviado	63
3.9.2	Configuração atual dos sistemas de tratamento de água e efluentes	65
3.9.2.1	Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI).....	65
3.9.2.2	Estação de tratamento de água (ETA)	66
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1	Água e efluentes utilizados.....	68
4.1.1	Água do rio	68
4.1.2	Efluente sintético	69
4.1.3	Efluentes do complexo industrial	70
4.1.3.1	Efluente sanitário (ES)	71
4.1.3.2	Efluente industrial pré-tratado (EPT)	71
4.1.3.3	Lixiviado	72
4.2	Ensaio de pré-tratamento do lixiviado	73
4.2.1	Coagulação/floculação	73
4.2.2	Processo Fenton	75
4.2.3	Oxidação com peróxido de hidrogênio	76
4.2.4	Ozonização.....	77
4.3	Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)	78
4.3.1	Unidade experimental	79
4.3.2	Parâmetros operacionais	81
4.3.3	Colonização do reator	81
4.3.4	Parâmetros monitorados e frequência de análise	82
4.4	Ensaio de avaliação de reúso.....	83
4.4.1	Coagulação /floculação	83
4.4.2	Filtração rápida	85
4.4.3	Filtro cartucho.....	86
4.4.4	SDI – <i>Silt Density Index</i>	87
4.4.5	Microfiltração e ultrafiltração	89
4.5	Métodos analíticos	90
4.5.1	Demanda química de oxigênio (DQO)	90
4.5.2	Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT).....	90
4.5.3	Nitrogênio amoniacal.....	91
4.5.4	Nitrato	91

4.5.5 Nitrito.....	92
4.5.6 Cloreto	92
4.5.7 Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV).....	92
4.5.8 Sólidos aderidos totais (SAT).....	93
4.5.9 pH.....	93
4.5.10 Turbidez.....	93
4.5.11 Cor	94
4.5.12 Condutividade.....	94
4.5.13 Oxigênio dissolvido e temperatura	94
4.5.14 Microscopia do biofilme.....	94
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
5.1 Ensaio de pré-tratamento do lixiviado	96
5.1.1 Coagulação/floculação	96
5.1.2 Processo Fenton	103
5.1.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio	105
5.1.4 Ozonização.....	105
5.1.5 Avaliação geral	107
5.2 Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)	107
5.2.1 Colonização do reator	108
5.2.2 Remoção de matéria orgânica.....	110
5.2.3 Remoção de nitrogênio amoniacal.....	114
5.2.4 Avaliação da concentração de sólidos suspensos	117
5.2.5 Avaliação da concentração de sólidos aderidos.....	119
5.2.6 Acompanhamento de pH	120
5.2.7 Avaliação de turbidez	121
5.2.8 Acompanhamento de condutividade.....	122
5.2.9 Acompanhamento de oxigênio dissolvido e temperatura	123
5.2.10 Microscopia do biofilme.....	123
5.2.11 Avaliação geral.....	125
5.3 Ensaio de avaliação de reúso	126
5.3.1 Coagulação/floculação	127
5.3.2 Filtração rápida	133
5.3.3 Filtro cartucho.....	138
5.3.4 Avaliação da qualidade da água pré-tratada	139

5.3.5	Microfiltração e ultrafiltração	142
5.3.6	Avaliação geral	145
6.	CONCLUSÕES	147
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

1. INTRODUÇÃO

A água representa um recurso de máxima relevância no desenvolvimento de uma sociedade sustentável. Assuntos estratégicos como crescimento econômico, segurança energética, alimentação e saúde humana dependem do correto gerenciamento desse recurso, capaz de afetar a vida de bilhões de pessoas.

Com o aumento da população mundial, assim como a expansão das indústrias e a intensificação da agricultura, estima-se, por exemplo, que a poluição de águas superficiais aumentou 30% em termos de carga orgânica entre 1990 e 2010 na América Latina. Estima-se, ainda, que 28% da carga orgânica lançada em águas superficiais na América Latina são provenientes de atividades industriais (ONU, 2016).

Nesse cenário, a escassez de água é vista como o maior risco ou o maior ponto de preocupação para a população e a economia mundial nos próximos dez anos (UNESCO, 2017). Idealmente, as águas superficiais e subterrâneas devem ser reservadas para produção de água potável ou para fins mais nobres, enquanto águas salobras, água do mar e efluentes podem ser tratados para atender à demanda industrial (KIM, I. S. *et al.*, 2008; SHANG *et al.*, 2011).

O consumo de água pela indústria pode variar de 4% do consumo total no continente africano, por exemplo, a 54% na Europa, com média de 19% no mundo (FAO, 2016). Além do consumo expressivo desse recurso, a indústria apresenta, em especial, grande potencial poluidor devido à característica dos seus efluentes, que podem conter produtos tóxicos, persistentes e bioacumulativos, como agrotóxicos, compostos farmacêuticos e metais pesados. Se tratados de forma inadequada, esses resíduos podem causar danos irreversíveis à saúde humana e ao meio ambiente.

No Brasil, está estabelecido o maior mercado de defensivos agrícolas do mundo. Em 2014, a indústria de agrotóxicos movimentou 12 bilhões de dólares, principalmente em herbicidas como glifosato e 2,4-D (CARNEIRO *et al.*, 2015; IBAMA, 2014). Como os pesticidas são, na maioria dos casos, compostos tóxicos e resistentes à degradação biológica, os efluentes da indústria de defensivos agrícolas representam elevado risco aos recursos hídricos e à população, devendo passar por controle e tratamento apropriados.

Quanto à destinação final de resíduos sólidos, a disposição em aterros é a solução mais popular, econômica e conveniente, tanto para resíduos urbanos como industriais

(ABETRE, 2013; O'LEARY, TCHOBANOGLOUS, 2002). Apesar de necessitar de grandes espaços, é a alternativa de menor custo. Os aterros industriais recebem sólidos de diferentes características e quantidades e a sua manipulação exige diversas medidas de segurança, de modo a mitigar os danos causados pela disposição dos resíduos (WANG, 2004; WILLIAMS, 2005).

Um dos principais problemas relacionados ao funcionamento de aterros em geral é a geração de lixiviado, um efluente líquido com alta carga poluidora, podendo conter, por exemplo, metais pesados e alta concentração de matéria orgânica recalcitrante. Por isso, representa uma ameaça de contaminação a águas superficiais e subterrâneas, assim como ao solo (O'LEARY, TCHOBANOGLOUS, 2002; WILLIAMS, 2005).

Este trabalho visou avaliar o tratamento do efluente de um complexo industrial localizado no Rio de Janeiro, composto de efluente sanitário, efluente pré-tratado da unidade de produção de defensivos agrícolas e lixiviado de aterro industrial de resíduos perigosos. Atualmente, com a desativação de diversas plantas do complexo, o sistema de lodos ativados está operando com 5–10% da capacidade.

Inicialmente, foram investigados processos para o pré-tratamento do lixiviado (coagulação/floculação, Fenton, oxidação com peróxido de hidrogênio e ozonização) com a finalidade de reduzir a concentração de matéria orgânica não biodegradável e possivelmente a toxicidade do efluente, de modo que pudesse ser encaminhado ao tratamento biológico sem prejuízo à atividade microbiana.

Em seguida, avaliou-se o reator de leito móvel com biofilme (MBBR) para o tratamento biológico da mistura dos efluentes citados. A aplicação do MBBR nesse caso é adequada por representar um sistema robusto, compacto e estável frente às variações de características físico-químicas do efluente industrial. O biofilme desenvolvido nas mídias do reator é altamente especializado, favorecendo a degradação de compostos recalcitrantes e a resistência a choques tóxicos ou de carga orgânica elevada, por exemplo.

Por fim, verificou-se a possibilidade de reúso industrial do efluente do MBBR ao simular a sua alimentação à estação de tratamento de água (ETA) existente no complexo para o tratamento de água do rio. A unidade é composta pelos seguintes processos físico-químicos: coagulação/floculação, filtro de areia, filtro cartucho e osmose inversa, produzindo água para uso industrial, seja nas unidades de produção de defensivos agrícolas ou nos equipamentos de utilidades.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o tratamento do efluente de um complexo industrial – uma mistura contendo efluente sanitário, efluente industrial pré-tratado de planta de produção de defensivos agrícolas e lixiviado de aterro industrial classe I – em reator de leito móvel com biofilme (MBBR) com posterior tratamento físico-químico na estação de tratamento de água (ETA) visando ao reúso industrial.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho de processos físico-químicos (coagulação/floculação e oxidação com Fenton, peróxido de hidrogênio e ozonização) para o pré-tratamento do lixiviado de aterro industrial classe I;
- Avaliar a eficiência do reator de leito móvel com biofilme (MBBR) para o tratamento do efluente do complexo industrial em relação à remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal;
- Avaliar a possibilidade de reúso do efluente do MBBR, simulando a sua alimentação à estação de tratamento de água (ETA) do complexo industrial, a qual recebe água do rio para tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria de defensivos agrícolas

Os defensivos agrícolas, também denominados pesticidas ou agrotóxicos, são, segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), compostos químicos utilizados para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas indesejadas. Pesticidas são empregados na saúde pública para matar vetores de doenças, como mosquitos, e na agricultura, para controlar pragas que prejudicam as plantações. Por sua natureza, os defensivos agrícolas são potencialmente tóxicos a outros organismos, incluindo humanos, e devem ser manuseados com segurança e dispostos adequadamente (FAO, 2014; OMS, 2017).

A legislação brasileira utiliza o termo agrotóxicos para definir os produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos que alteram a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Também são considerados agrotóxicos produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

O mercado brasileiro de agrotóxicos cresceu 190% entre 2002 e 2012, enquanto o mercado mundial cresceu 93%. Entre 2000 e 2012, verificou-se no Brasil um aumento de 288% no uso de agrotóxicos. Com esse crescimento acelerado, em 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e tornou-se o maior mercado mundial de agrotóxicos (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Em 2010, o mercado brasileiro foi estimado em 7,3 bilhões de dólares, ou seja, 19% do mercado mundial, enquanto a indústria de defensivos agrícolas nos Estados Unidos movimentou o correspondente a 17% do mercado global. No ano seguinte, o mercado atingiu 8,5 bilhões de dólares no Brasil e, em termos de volume, 852,8 milhões de litros de agrotóxicos, ou seja, 12 litros por hectare de área plantada, em sua maioria destinada ao cultivo de milho, soja, algodão e cana-de-açúcar. Já em 2014, o mercado nacional de agrotóxicos chegou a 12 bilhões de dólares (CARNEIRO *et al.*, 2015).

O mercado global de pesticidas, por sua vez, alcançou 58,5 bilhões de dólares em 2015 com previsão de 78,7 bilhões de dólares para 2021, o que significa um crescimento de 5,1% ao ano no período 2015–2021 (CHEN, 2017).

O consumo mundial de agrotóxicos está distribuído da seguinte forma: 47,5% de herbicidas, 29,5% de inseticidas, 17,5% de fungicidas e 5,5% de outros pesticidas (DE *et al.*, 2014). No Brasil, a distribuição do mercado é similar: 45% de herbicidas, 14% de fungicidas, 12% de inseticidas e 29% de outras categorias (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Os ingredientes ativos de pesticidas mais comercializados no Brasil em 2014 são apresentados por classe na Tabela 3.1. Os herbicidas representam o maior consumo, especialmente o glifosato, muito utilizado para controlar ervas daninhas nas plantações.

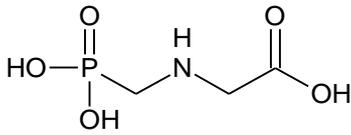
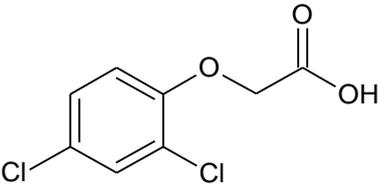
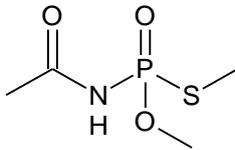
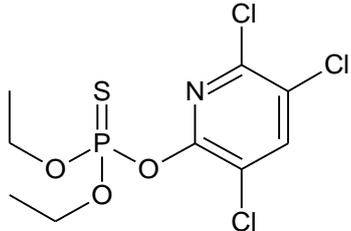
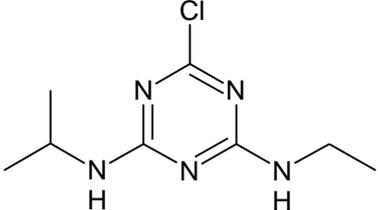
Tabela 3.1 – Consumo dos principais ingredientes ativos de defensivos agrícolas e respectiva participação em relação ao total da classe no Brasil em 2014.

Classe	Ingrediente ativo	Consumo (mil toneladas)	Participação em relação ao total da classe
Herbicida	Glifosato	195	65,8%
	2,4-D	36,5	12,4%
	Atrazina	13,9	4,7%
Inseticida	Acefato	26,2	41,9%
	Clorpirifós	16,5	26,3%
	Metomil	9,8	15,7%
Fungicida	Mancozebe	12,3	22,7%
	Carbedazin	5,1	9,5%
	Tiofanato-metílico	3,9	7,1%

Fonte: IBAMA (2014).

No Brasil, estão registrados cerca de 430 ingredientes ativos e 1400 formulações de agrotóxicos junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (CARNEIRO *et al.*, 2015). Na Tabela 3.2 podem ser vistos os compostos mais comercializados no Brasil em 2014 com suas respectivas fórmulas molecular e estrutural.

Tabela 3.2 – Ingredientes ativos de defensivos agrícolas mais comercializados no Brasil em 2014 e respectivas fórmulas molecular e estrutural.

Ingrediente ativo	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
Glifosato	$C_3H_8NO_5P$	
2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	
Acefato	$C_4H_{10}NO_3PS$	
Clorpirifós	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	

Fonte: IBAMA (2014).

Os defensivos agrícolas podem ser divididos em classes de acordo com alguns critérios, como o seu alvo de atuação, o seu potencial de periculosidade ambiental, o seu grau de toxicidade e a sua estrutura química. Considerando o alvo de atuação de cada pesticida, ou seja, o que se deseja controlar ou matar, tem-se a classificação da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação dos defensivos agrícolas quanto ao alvo de atuação.

Classe	Alvo	Classe	Alvo
Acaricidas	ácaros	Herbicidas	plantas
Algicidas	algas	Inseticidas	insetos
Avicidas	aves	Moluscicidas	moluscos
Bactericidas	bactérias	Nematicidas	nematoides
Desfolhantes	folhas	Reguladores de crescimento	plantas e insetos
Dessecantes	plantas	Rodenticidas	roedores
Fungicidas	fungos		

Fonte: WONG (2004).

Os agrotóxicos podem ser classificados ainda quanto ao potencial de periculosidade ambiental em classe I – Altamente perigoso, classe II – Muito perigoso, classe III – Perigoso e classe IV – Pouco perigoso. A classificação é feita pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) com base em parâmetros como bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos e potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico (BRASIL, 1996).

Quanto à toxicidade, os pesticidas se dividem em classe I – Extremamente tóxico, II – Altamente tóxico, III – Medianamente tóxico e IV – Pouco tóxico. Para classificar os produtos, o Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), utiliza critérios como a dose letal 50 (DL50) dérmica e oral e a concentração letal 50 (CL50) inalatória para ratos, assim como lesões cutâneas e oculares nos animais (BRASIL, 1992). Já a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a classificação toxicológica de acordo com a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Classificação dos defensivos agrícolas quanto à toxicidade.

Classe	DL50 para ratos (mg/kg)	
	oral	dérmica
Ia Extremamente tóxico	< 5	< 50
Ib Altamente tóxico	5-50	50-200
II Moderadamente tóxico	50-2000	200-2000
III Pouco tóxico	> 2000	> 2000
U Improvável de causar dano agudo	> 5000	

Fonte: OMS (2010).

DL50: dose letal a 50% dos animais testados.

Por fim, os defensivos agrícolas podem ser classificados quanto à estrutura química, como mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Classificação dos defensivos agrícolas quanto à estrutura química.

Classe	Grupo químico	Exemplos
Acaricidas	dinitrofenóis	Binapacril, Dinocap
	organoclorados	Dicofol, Tetradifon
	organoestânicos	Azociclotina, Cihexatina
	organofosforados	Dimetoato, Piridafentiona, Sofamida
	piretroides	Acrinatrina, Fenvalerato
	pirazóis	Fenpiroximato, Piflubumida
Fungicidas	dinitrofenóis	Dinocton, Dinosulfon
	ditiocarbamatos	Maneb, Zineb, Ziram
	fentalamidas	Captafol, Triforina
	imidazóis	Fenapanila, Perfurazoato
	organofosforados	Edifenfós, Fosetil
	triazóis	Bitertanol, Flutriafol
Herbicidas	benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil
	carbamatos	Bendiocarbe, Clorbufame
	dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin
	dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
	organofosforados	Glifosato
	triazinas	Atrazina, Triaziflam
	ureias	Diurum, Isourom
Inseticidas	benzoilureias	Diflubenzurom, Teflubenzurom
	carbamatos	Aldicarbe, Carbaril, Carbofuran
	organoclorados	DDT, Endosulfan, Lindane
	organofosforados	Azodrin, Fentoato, Malation
	piretroides	Bifentrina, Deltametrina, Dimetrina
Moluscicidas	carbamatos	Metiocarbe, Trimetacarbe
	organoestânicos	Fentina
Nematicidas	carbamatos	Benomil, Oxamil
	organofosforados	Cadusafos, Diclofention
Rodenticidas	cumarínicos	Coumafuril, Varfarina
	indandiônicos	Pindona, Valone

Fontes: PERES e MOREIRO (2003), WOOD (2014) e OMS (2010).

3.1.1 Caracterização dos efluentes líquidos

As plantas de formulação de defensivos agrícolas têm como finalidade processar os ingredientes ativos, em conjunto com outros compostos inativos, produzindo líquidos, grânulos ou pós para serem comercializados. As unidades operam em batelada e as operações unitárias envolvidas são, em geral, mistura, moagem e dissolução de sólidos. Os efluentes líquidos gerados podem ser provenientes da limpeza de equipamentos e pátios, da lavagem de gases e de laboratórios de controle de qualidade (WONG, 2004).

Normalmente, a limpeza das linhas de produção é a principal fonte de efluentes líquidos, uma vez que ocorre periodicamente, ao fim de cada batelada, a fim de evitar contaminação cruzada entre os diferentes produtos fabricados na mesma planta. A limpeza é feita normalmente com o solvente utilizado na formulação e água, logo, o efluente pode conter ingredientes ativos, assim como solventes utilizados nos pesticidas (WONG, 2004).

Os poluentes comumente encontrados no efluente da produção de pesticidas são compostos aromáticos voláteis, halometanos, cianetos, halo-éteres, fenóis, aromáticos polinucleares, metais pesados, etanos e etenos clorados, nitrosaminas, ftalatos, dicloropropano e dicloropropeno, pesticidas, alcadienos e 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). O efluente pode apresentar valores elevados de DQO (14,0 – 1.220.000 mg/L), COT (53,2 – 79.800 mg/L), DBO (até 60.000 mg/L) e sólidos suspensos (2,0 – 4.090 mg/L) (WONG, 2004).

Os pesticidas de nova geração são altamente solúveis em água, representando risco aos recursos hídricos à medida que contaminam águas subterrâneas e superficiais. Esses compostos são geralmente tóxicos, quimicamente estáveis e dificilmente mineralizados, além de recalcitrantes, ou seja, resistentes ao tratamento biológico. Os agrotóxicos representam, portanto, uma classe de compostos persistentes e bioacumulativos (ZAPATA *et al.*, 2009).

O Instituto Estadual do Ambiente (INEA), no Rio de Janeiro, limita a concentração de pesticidas organofosforados e carbamatos presentes no efluente líquido a ser lançado em 0,1 mg/L por composto e 1,0 mg/L no total, somando todos os pesticidas analisados individualmente (RIO DE JANEIRO, 1986).

3.1.2 Processos de tratamento dos efluentes líquidos

Diversos autores estudaram o tratamento de efluentes líquidos da indústria de defensivos agrícolas, uma vez que são potencialmente tóxicos e pouco biodegradáveis, podendo trazer problemas ao meio ambiente e à saúde humana. A Tabela 3.6 apresenta os artigos publicados nos últimos anos envolvendo os possíveis tratamentos para esse tipo de efluente.

A maioria dos trabalhos investiga os processos Fenton e foto-Fenton como alternativa de tratamento, devido principalmente à sua simplicidade, uma vez que podem ser realizados à pressão atmosférica e temperatura ambiente, e ao baixo custo envolvido quando comparado com outros processos oxidativos avançados. O tratamento com foto-Fenton normalmente apresenta maior eficiência de degradação de compostos recalcitrantes em relação ao Fenton, seja com luz solar ou lâmpada UV.

MOREIRA *et al.* (2012) mostraram que o processo Fenton demora 475 min para alcançar 56% de remoção de COD, enquanto o foto-Fenton utilizando luz solar leva 120 min para atingir a mesma remoção, ou seja, reduz o tempo necessário em 75%. O estudo de CHENG *et al.* (2015) apontou que o processo foto-Fenton com lâmpada de mercúrio apresenta redução de DQO 24% maior em relação ao Fenton nas mesmas condições, evidenciando a maior eficiência do tratamento assistido com luz.

Quando comparado a outros tipos de tratamento, como TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o foto-Fenton também se mostrou mais vantajoso. O trabalho de MOREIRA *et al.* (2012) indica que o foto-Fenton é o mais eficiente para a degradação do efluente contendo defensivos agrícolas como 2,4-D, atrazina, bentazona, isoproturom, MCPA, s-metolacoloro, imidacloprida, dimetoato, diurom, simazina, entre outros. Já CARRA *et al.* (2014) obtiveram o foto-Fenton como tratamento mais eficiente para a degradação de acetamiprida.

Outros autores ainda comprovaram a eficiência do processo foto-Fenton para a degradação de diferentes compostos como malation (ZHANG, PAGILLA, 2010) e uma mistura sintética contendo oxamil, metomil, imidacloprida, dimetoato e pirimetanil (ZAPATA *et al.*, 2009). Além disso, o processo Fenton precedido de coagulação mostrou-se adequado para o tratamento do efluente de uma indústria de pesticidas (PLIEGO *et al.*, 2014) e a fotocatalise para o tratamento de um efluente sintético contendo cloreto de mepiquat (STAN *et al.*, 2012).

Tabela 3.6 – Revisão dos estudos de tratamento do efluente líquido da indústria de defensivos agrícolas (continua).

Referência	Tipo de efluente	Concentração inicial	Tratamento	Resultados	Condições
ZAPATA <i>et al.</i> (2009)	sintético	COD = 200 mg/L	Foto-Fenton	– 15-50% COD	pH 2,8; Fe ²⁺ = 20 mg/L; H ₂ O ₂ = 400 mg/L; luz solar
ZHANG e PAGILLA (2010)	sintético	10 mg/L malation	NF Foto-Fenton	0,06 mg/L malation 0,08 mg/L malation	NF: NF90; ΔP = 1120 kPa Foto-Fenton: pH 3; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 40:1; malation:H ₂ O ₂ = 1:100; 135 min; lâmpada UVC (254 nm)
STAN <i>et al.</i> (2012)	sintético	10 mg/L cloreto de mepiquat	TiO ₂ /UV	0,54 mg/L cloreto de mepiquat	0,5 g/L TiO ₂ P-25; 180 min; pH 3; lâmpada UVA
BADAWY <i>et al.</i> (2006)	industrial	DQO = 3617 mg/L	Foto-Fenton + lodos ativados	– 99,2% DQO	Foto-Fenton: pH 3; Fe ²⁺ = 0,02 mmol/L; 45 min H ₂ O ₂ = 0,4 mmol/L; lâmpada de mercúrio Lodos ativados: TRH = 6h; efluente:esgoto doméstico = 4:1
CHEN <i>et al.</i> (2007)	industrial	DQO = 33700 mg/L	Fenton + MBBR	DQO < 500 mg/L	Fenton: H ₂ O ₂ = 97 mmol/L; Fe ²⁺ = 40 mmol/L; pH 3 Precipitação com Ca(OH) ₂ até pH 7,5 MBBR: 3 kgDQO/m ³ d; TRH = 24h
ZAPATA <i>et al.</i> (2010)	industrial	COD = 200-500 mg/L	Foto-Fenton + IBR	COD = 60 mg/L	Foto-Fenton: pH 2,8; Fe ²⁺ = 20 mg/L; luz solar IBR: dois reatores em série com recirculação TRH = 20h; suporte: <i>Pall Ring</i> ; pH 7

Tabela 3.6 – Revisão dos estudos de tratamento do efluente líquido da indústria de defensivos agrícolas (continuação).

Referência	Tipo de efluente	Concentração inicial	Tratamento	Resultados	Condições
MOREIRA <i>et al.</i> (2012)	industrial	DQO = 1662- 1960 mg/L COD = 513- 696 mg/L	IBR	– 41-56% COD	IBR: pH 6,5-7,5; suporte: anéis de polipropileno; pré-tratamento para todos processos oxidativos UV: luz solar TiO ₂ : 200 mg/L TiO ₂ P-25 H ₂ O ₂ : 500 mg/L Fenton: pH 2,8; Fe ²⁺ = 140 mg/L; H ₂ O ₂ = 500 mg/L; 475 min Foto-Fenton: pH 2,8; Fe ²⁺ = 140 mg/L; H ₂ O ₂ = 500 mg/L; 120 min; luz solar Foto-Fenton: pH 3; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 50:1; H ₂ O ₂ :DQO = 2:1 lâmpada UVA (365 nm); 120 min RBS: OD > 3 mg/L; TRH = 12h efluente:esgoto doméstico = 3:1
			UV	– 17% COD	
			TiO ₂ /UV	– 23% COD	
			H ₂ O ₂ /UV	– 50% COD*	
			TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	– 50% COD*	
			Fenton	– 56% COD	
			Foto-Fenton	– 56% COD	
AFFAM <i>et al.</i> (2014)	industrial	DQO = 3350 mg/L COT = 2960 mg/L	Foto-Fenton + RBS	– 99,3% DQO – 99,4% COT	
CARRA <i>et al.</i> (2014)	industrial	100 µg/L acetamiprida	UV	90 min*	UV: lâmpada UVC (254 nm)
			H ₂ O ₂ /UV	45 min*	H ₂ O ₂ /UV: H ₂ O ₂ = 50 mg/L
			Foto-Fenton	20 min	Foto-Fenton: Fe ²⁺ = 1 mg/L; H ₂ O ₂ = 50 mg/L
			PS/UV	30 min	lâmpada UVC (254 nm)
			PS/Fe ²⁺ /UV	30 min	PS/UV: PS = 100 mg/L PS/Fe ²⁺ /UV: PS = 50 mg/L; Fe ²⁺ = 1 mg/L
			(tempo para degradação completa)		

Tabela 3.6 – Revisão dos estudos de tratamento do efluente líquido da indústria de defensivos agrícolas (conclusão).

Referência	Tipo de efluente	Concentração inicial	Tratamento	Resultados	Condições
PLIEGO <i>et al.</i> (2014)	industrial	DQO = 30.100 mg/L	Coagulação + Fenton	– 91% DQO	Coagulação: policloreto de ferro Fenton: H ₂ O ₂ estequiométrico
			Fenton	– 48,7% DQO	Fenton: pH 5; Fe ²⁺ = 0,6 mmol/L; H ₂ O ₂ = 40 mmol/L;
			Foto-Fenton	– 64,0% DQO	120 min
CHENG <i>et al.</i> (2015)	industrial	DQO = 183 mg/L	MWEUV/Fenton	– 77,9% DQO	Foto-Fenton: pH 5; Fe ²⁺ = 0,6 mmol/L; 120 min; H ₂ O ₂ = 40 mmol/L; lâmpada de mercúrio
					MWEUV/Fenton: pH 5; Fe ²⁺ = 0,8 mmol/L; 120 min H ₂ O ₂ = 100 mmol/L; lâmpada com gerador de micro-ondas
AFFAM <i>et al.</i> (2016)	industrial	DQO = 3350 mg/L COT = 2960 mg/L	FeCAG/H ₂ O ₂ + RBS	– 99,6% DQO – 99,6% COT	FeCAG/H ₂ O ₂ : FeCAG = 15 g/L H ₂ O ₂ = 300 mg/L; 120 min RBS: OD > 3 mg/L; TRH = 12h, pH 7,0; efluente:esgoto doméstico = 3:1
CAO <i>et al.</i> (2016)	industrial	DQO = 357 mg/L COD = 207 mg/L	MBBR + MF + OI	– 99,2 % COD	MBBR: dois reatores em série (anóxico + aeróbio) com recirculação; 0,72 kgDQO/m ³ d MF: 0,45 µm; 2 bar OI: membrana de poliamida; 1,5, 2 e 2,5 MPa

COD: carbono orgânico dissolvido; COT: carbono orgânico total; DQO: demanda química de oxigênio; FeCAG: carvão ativado granular impregnado com ferro; IBR: reator de biomassa imobilizada; MBBR: reator de leito móvel com biofilme; MF: microfiltração; MWEUV: *Microwave Electrodeless Ultraviolet* (radiação ultravioleta a partir de lâmpada de descarga sem eletrodo ativada por micro-ondas); NF: nanofiltração; OD: oxigênio dissolvido; OI: osmose inversa; PS: persulfato; RBS: reator de batelada sequencial; TRH: tempo de retenção hidráulica.

*valor aproximado obtido de gráfico.

Apesar de eficientes e simples, os processos oxidativos apresentam custo relativamente alto se aplicados isoladamente. Por isso, é desejável combiná-los com processos biológicos como lodos ativados, MBBR ou RBS. A oxidação química pode ser utilizada como pré ou pós-tratamento para o tratamento biológico: como pré-tratamento, tem como principal função aumentar a biodegradabilidade do efluente, e como pós-tratamento, mineralizar ou degradar compostos resistentes ao processo biológico.

MOREIRA *et al.* (2012) estudaram o processo foto-Fenton como polimento após um reator de biomassa imobilizada (IBR). Já o processo oxidativo como pré-tratamento foi investigado por diversos autores. BADAWY *et al.* (2006) trabalharam com o sistema foto-Fenton + lodos ativados, obtendo 99,2% de remoção de DQO no total, e CHEN *et al.* (2007) utilizaram o processo Fenton seguido de MBBR para reduzir a DQO de 33.700 mg/L para 500 mg/L.

ZAPATA *et al.* (2010) estudaram o sistema foto-Fenton + IBR para degradação de um efluente industrial contendo imidacloprida, dimetoato, pirimetanil, tiacloprido, carbofuran, metalaxil, espinosina A, bupirimato, fenamifós, azoxistrobina, malation e tebufenozida. Ao final do tratamento, obtiveram uma concentração de COD igual a 60 mg/L, comprovando a eficiência do processo foto-Fenton em aumentar a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

Outro estudo mostrou que a combinação foto-Fenton + RBS para a degradação dos compostos clorpirifós, cipermetrina e clorotalonil presentes em um efluente industrial da indústria de defensivos agrícolas pode remover 99,3% de DQO no total (AFFAM *et al.*, 2014). Os mesmos autores testaram ainda o processo RBS precedido por FeCAG/H₂O₂, o qual possibilitou uma redução de DQO de 99,6% (AFFAM *et al.*, 2016).

De modo geral, os trabalhos mostram que o sistema de tratamento integrado com processos oxidativos e biológicos pode ser altamente eficaz para a degradação de compostos recalcitrantes como os pesticidas, além de que pode ser vantajoso realizar o tratamento conjunto do efluente industrial pré-tratado com esgoto doméstico na etapa biológica.

3.2 Aterro de resíduos perigosos

A disposição em aterros tem sido o método mais viável para o tratamento de resíduos sólidos em termos econômicos e ambientais por todo o mundo, tanto para resíduos sólidos urbanos, como para resíduos industriais e perigosos. Os aterros são

projetados e operados para representar um método seguro e permanente de disposição de resíduos (O'LEARY, TCHOBANOGLIOUS, 2002; PAVELKA *et al.*, 1993).

No Brasil, em levantamento feito junto a empresas privadas especializadas em tratamento de resíduos, estimou-se que, em média, 76% dos resíduos sólidos industriais são dispostos em aterros, 18% são enviados para coprocessamento em fornos de cimento, 3% passam por incineração ou outros tratamentos térmicos e 3% por tratamento biológico ou outras tecnologias (ABETRE, 2013).

Na cidade do Rio de Janeiro, por exemplo, um estudo apontou que cerca de 70% dos resíduos sólidos industriais não recicláveis tem o aterro como destino final, enquanto 15% são incinerados e outros 15% seguem para coprocessamento (RIO DE JANEIRO, 2015).

A maior vantagem associada aos aterros é o baixo custo comparado com tecnologias alternativas, assim como a grande variedade de resíduos que pode ser tratada. Além disso, outros processos de tratamento de resíduos podem ser responsáveis pela geração de subprodutos sólidos, os quais são destinados aos aterros industriais. É o caso, por exemplo, da incineração, que produz pequena quantidade relativa de cinzas (WANG, 2004; WILLIAMS, 2005).

Apesar do baixo custo envolvido, o projeto e a operação de aterros, em especial de resíduos perigosos, exigem o desenvolvimento de tecnologias avançadas para minimizar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente decorrentes da contaminação do solo, do ar e das águas subterrâneas (O'LEARY, TCHOBANOGLIOUS, 2002; WANG, 2004; WILLIAMS, 2005).

No Brasil, os aterros de resíduos industriais são divididos em três classes, de acordo com o tipo de resíduos que recebem: I – Perigosos, II A – Não perigosos não inertes ou II B – Não perigosos inertes. Os resíduos sólidos são classificados de acordo com a norma NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Para ser classificado como perigoso – classe I, o resíduo deve, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, representar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, quando gerenciado de forma inadequada, ou apresentar características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, ou constar nos anexos A ou B da norma (ABNT, 2004).

Os anexos incluem substâncias perigosas como solventes, lodos provenientes de estações de tratamento de efluentes líquidos, pós e fibras de amianto, lâmpadas com vapor de mercúrio, cinzas provenientes de incineração e óleos usados ou contaminados.

Também são considerados perigosos resíduos derivados da preservação de madeira, da produção de tintas, pigmentos inorgânicos, químicos orgânicos e inorgânicos, explosivos, pesticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, do refino de petróleo, siderúrgicas e metalúrgicas (ABNT, 2004).

Os defensivos agrícolas são, em sua maioria, considerados tóxicos e, por isso, os resíduos da sua produção são classificados como perigosos e são tratados por incineração. A Tabela 3.7 indica alguns pesticidas que conferem periculosidade aos resíduos. A produção desses compostos é responsável pela geração de resíduos perigosos, como lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos, sais gerados ao longo do processo, resíduos sólidos de etapas de filtração, evaporação, centrifugação, resíduos de fundo de destilação, pós dos filtros de mangas e adsorventes usados (ABNT, 2004).

Tabela 3.7 – Defensivos agrícolas que conferem periculosidade aos resíduos.

Aldicarb	Carbofuran	Dimetoato	Endothall
Aldrin	Carbosulfan	Dimetilan	Endrin
Amitrol	Dazomet	Dinoseb	Hidrazida maleica
Carbendazim	Dieldrin	Endosulfan	Kepone

Fonte: ABNT (2004).

Os resíduos classe II, não perigosos, são subdivididos em não inertes – II A – e inertes – II B. A norma classifica como inerte o resíduo que, quando em contato com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, constantes no anexo G da norma. Por fim, a classe II A abrange os resíduos que não são classificados como perigosos nem inertes (ABNT, 2004).

Como exemplos de resíduos não perigosos, pode-se citar: resíduos de restaurantes (restos de alimentos), resíduos de papel e papelão, plástico polimerizado, borracha, madeira, materiais têxteis, minerais não-metálicos e bagaço de cana (ABNT, 2004).

Em termos de geração de resíduos no Brasil, aqueles classificados como perigosos são minoria. Em 2008, 6 milhões de toneladas de resíduos industriais foram tratadas por empresas privadas especializadas em tratamento de resíduos no Brasil, dos quais 26%, ou seja, 1,6 milhão de toneladas correspondem a resíduos perigosos (classe I) (ABETRE, 2013).

Entre 1996 e 2000, foram geradas aproximadamente 6 milhões de toneladas por ano de resíduos sólidos industriais no estado do Rio de Janeiro, sendo 5% de resíduos perigosos. Já no estado de São Paulo, em 1996, o total de resíduos sólidos industriais chegou a cerca de 27 milhões de toneladas, com os resíduos perigosos representando apenas 2% do total (ABETRE, 2003).

Estima-se que no município do Rio de Janeiro sejam geradas 413.500 t/ano de resíduos sólidos industriais, das quais 12% corresponde a resíduos perigosos (classe I), representando uma taxa de geração de 135 t/dia de resíduos perigosos pelas indústrias da cidade. Quanto ao restante, 57% são estimados resíduos não perigosos e não inertes (classe II A) e 31% resíduos não perigosos e inertes (classe II B) (RIO DE JANEIRO, 2015).

Embora sejam gerados em menor quantidade, os resíduos perigosos exigem atenção especial. O projeto, a construção e a operação de aterros de resíduos perigosos devem seguir as normas NBR 8418 e NBR 10157 da ABNT (1983, 1987). Nelas estão estabelecidos critérios para a localização do aterro, considerando a topografia do local, a geologia e tipos de solo existentes, assim como a vegetação, a proximidade de recursos hídricos e de núcleos populacionais. Além disso, não devem ser aceitos resíduos inflamáveis ou reativos sem pré-tratamento, como neutralização, diluição, encapsulamento, vitrificação, ou com menos de 15% de sólidos totais (em massa) (ABNT, 1983, 1987).

O aterro de resíduos perigosos deve possuir sistema de monitoramento de águas subterrâneas, de modo a assegurar a qualidade da água. Também deve possuir uma camada impermeabilizante na base – normalmente utilizam-se mantas de polietileno de alta densidade, de modo que o resíduo e o líquido percolado não entrem em contato com o solo natural. Acima da impermeabilização, deve ser instalado o sistema de drenagem para a coleta e a remoção do lixiviado, o qual deve seguir para um sistema de tratamento adequado. Após o fechamento das células do aterro, deve ser feita a impermeabilização superior (ABNT, 1983, 1987).

3.2.1 Caracterização do lixiviado

Os aterros produzem um efluente líquido denominado lixiviado, resultante da percolação de água da chuva pelos resíduos e também da sua própria biodegradação. O lixiviado pode conter sólidos, componentes solúveis dos resíduos e produtos da

degradação do lixo por diversos micro-organismos. A sua composição química varia com a idade do aterro, atividades realizadas no local, como a cobertura e o material utilizado, condições climáticas, como o volume de chuvas, e características físico-químicas do lixo depositado (O'LEARY, TCHOBANOGLOUS, 2002; PAVELKA *et al.*, 1993; WILLIAMS, 2005).

O lixiviado de resíduos perigosos apresenta normalmente um grande número de compostos com concentrações bastante distintas, é tóxico e resistente à degradação biológica. Esse efluente apresenta alto potencial poluidor, podendo exibir valores extremos de pH e alta concentração de matéria orgânica, biodegradável ou não, sais inorgânicos, sólidos suspensos, amônia, metais pesados, compostos inorgânicos suspensos e dissolvidos, ácidos húmicos e fúlvicos (GOTVAJN *et al.*, 2009; ISMAIL, TAWFIK, 2016; WILLIAMS, 2005).

GHASSEMI *et al.* (1984) avaliaram o lixiviado de 11 aterros de resíduos perigosos, concluindo que os compostos orgânicos encontrados em maior concentração foram: ácido acético (576 mg/L), diclorometano (270 mg/L), ácido butírico (65 mg/L), 1,1-dicloroetano (35 mg/L) e triclorofluormetano (4,59 mg/L) enquanto os inorgânicos foram: ferro, cálcio, magnésio, cádmio e arsênio.

PAVELKA *et al.* (1993) realizaram um trabalho semelhante, analisando amostras do lixiviado de 10 aterros que recebiam resíduos perigosos em diferentes regiões dos Estados Unidos, com diferentes tempos de operação, tipos de resíduos e condições climáticas. Os compostos orgânicos voláteis mais frequentes e com maior concentração foram: metil etil cetona (0,240 – 490 mg/L), acetona (0,120 – 450 mg/L) e metil isobutil cetona (0,081 – 300 mg/L).

Outros compostos voláteis comumente detectados, mas em baixa concentração, foram: tolueno, metanol, álcool butílico e isobutílico. Dentre os compostos semi-voláteis, os mais encontrados foram o ácido ftálico (0,17 – 270 mg/L) e fenol (0,23 – 200 mg/L). Já quanto à presença de metais, foram observados com maior frequência: arsênio, níquel, zinco e bário (PAVELKA *et al.*, 1993). A Tabela 3.8 mostra os principais metais encontrados pelos dois autores e suas respectivas concentrações mínima e máxima no lixiviado de aterro de resíduos perigosos.

Tabela 3.8 – Metais encontrados no lixiviado de aterro de resíduos perigosos.

Metal	Concentração mínima (mg/L)	Concentração máxima (mg/L)
Cálcio	0,15	820
Magnésio	0,83	610
Ferro	<0,030	491
Cádmio	0,007	126
Arsênio	0,001	120
Alumínio	<0,050	78,0
Níquel	<0,05	19,0
Zinco	0,010	12,0
Chumbo	<0,003	11,7
Bário	0,030	9,70
Cobre	<0,010	1,62
Cromo	<0,0097	0,87
Mercúrio	<0,0002	0,04

Fontes: GHASSEMI *et al.* (1984) e PAVELKA *et al.* (1993).

3.2.2 Processos de tratamento do lixiviado

Os principais desafios no tratamento do lixiviado envolvem a presença de moléculas orgânicas com alta masa molar, de difícil remoção, e os efeitos inibitórios de metais e sais orgânicos e inorgânicos aos micro-organismos do lodo ativado (ISMAIL, TAWFIK, 2016).

De uma maneira geral, o tratamento biológico é mais utilizado do que o físico-químico, embora não seja capaz de remover todos os poluentes do lixiviado, devido às suas características recalcitrantes. Além disso, os dois tratamentos não apresentam alta eficiência quando utilizados separadamente (ISMAIL, TAWFIK, 2016). Por isso, é usual a combinação de técnicas distintas combinadas para o tratamento desse efluente, lembrando que os métodos de tratamento podem variar consideravelmente de um lixiviado para outro, pois os aterros possuem na grande maioria dos casos características muito distintas (GOTVAJN *et al.*, 2009).

Na literatura, encontram-se poucos estudos a respeito do tratamento do lixiviado de aterros industriais, alguns trabalhos são resumidos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Revisão dos estudos de tratamento de lixiviado de aterro de resíduos industriais (continua).

Referência	Tipo de resíduo	DQO (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Tratamento	Remoção DQO	Remoção N-NH ₄ ⁺	Condições
SETIADI e FAIRUS (2003)	Resíduos perigosos	1800 – 2036	107,8 – 114,8	Lodos ativados + MF	31,3%	98%	Lodos ativados: TRH = 24h; TRS = 32 dias MF: ΔP = 0,3 bar
ISMAIL e TAWFIK (2016)	Resíduos perigosos (inorgânicos)	2940 – 5410	15,8 – 202,8	UASB	10%*	<0	UASB: TRH = 23h
				Fenton + UASB	60%*	<0	Fenton: pH 3,5; 15 min;
				UASB + DHS	50%*	80%*	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 5:1;
				Fenton + UASB + DHS	80%	95%*	25 mL/L H ₂ O ₂
				DHS	52%	92%	DHS: TRH = 17h
KATTEL <i>et al.</i> (2016)	Resíduos perigosos (extração de óleo de xisto)	851 – 2040	3,5	Lodos ativados	67%	>99%	Lodos ativados: TRH = 24 – 72h;
				Ozonização	58%	N/D	pH 7,3
				Fenton	54%	N/D	Ozonização: 30 mgO ₃ /L; pH 7,9; 4h
				Lodos ativados + Fenton	78%	>99%	Fenton: pH 3; 24h;
				Fenton + lodos ativados	79%	N/D	1 gDQO: 1 gH ₂ O ₂ : 0,2 gFe ²⁺
DI PALMA <i>et al.</i> (2002)	N/D	19900	3926	Evaporação + OI	99,9%	99,6%	Evaporação: 45 mmHg; 40°C OI: 60 bar; pH 6,4

Tabela 3.9 – Revisão dos estudos de tratamento de lixiviado de aterro de resíduos industriais (conclusão).

Referência	Tipo de resíduo	DQO (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Tratamento	Remoção DQO	Remoção N-NH ₄ ⁺	Condições
							pH 3,2; 2h; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 14:1
PETRUZZELLI <i>et al.</i> (2007)	Resíduos não perigosos	10915	2880	Fenton	50%	N/D	
				Arraste com ar	35%	80%	Arraste com ar: pH 11; 50h
				Adsorção com CAG	40%*	N/D	CAG: 10 g/L; 5h
				Coagulação/floculação	51%	6%	Coagulação/floculação: pH 6;
GOTVAJN <i>et al.</i> (2009)	Resíduos não perigosos (curtume)	1200 – 3400	1568 – 2792	Fenton	86%	58%	1000 mgFeCl ₃ /L
				Lodos ativados	80%	0	Fenton: pH 4; 30 min; 3 M H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 10:1
							Lodos ativados: 30% lixiviado + 70% efluente sintético

DQO: demanda química de oxigênio; CAG: carvão ativado granular; DHS: *Downflow Hanging Sponge* (sistema com suporte de espuma para filtros biológicos); MF: microfiltração; OI: osmose inversa; TRH: tempo de retenção hidráulica; TRS: tempo de retenção de sólidos; UASB: reator anaeróbio de fluxo ascendente.

N/D: informação não disponível.

*valor aproximado obtido de gráfico.

Para o tratamento do lixiviado de aterros de resíduos perigosos, os melhores resultados são alcançados quando combinados os processos físico-químicos, especialmente os oxidativos, e os biológicos. ISMAIL e TAWFIK (2016) propuseram um tratamento com alta eficiência utilizando o processo Fenton acoplado com o sistema DHS, um tipo de suporte utilizado em filtros biológicos. O tratamento com Fenton + DHS proporcionou remoção de 85% de DQO e 97% de nitrogênio amoniacal.

Da mesma forma, KATTEL *et al.* (2016) demonstraram que o tratamento mais eficiente para o lixiviado de aterro de resíduos perigosos é a combinação de processo oxidativo com biológico. Os autores estudaram o sistema Fenton + lodos ativados, obtendo 79% de redução de DQO. Com o tratamento em ordem inversa, obtiveram 78% de eficiência em termos de remoção de DQO e mais de 99% em termos de nitrogênio amoniacal. Apesar de as eficiências de remoção de DQO serem muito próximas, o sistema com o tratamento biológico antes do oxidativo é preferível devido à redução de custos, uma vez que é necessária menor quantidade de insumos quando o Fenton é utilizado como pós-tratamento (KATTEL *et al.*, 2016).

PETRUZZELLI *et al.* (2007) e GOTVAJN *et al.* (2009) exploraram o tratamento do lixiviado de aterro de resíduos não perigosos com o processo Fenton, obtendo remoção de DQO de 50% e 86%, respectivamente. Coagulação/floculação – 51% de remoção de DQO – e lodos ativados – 80% de remoção de DQO – também foram testados, porém não foi observada remoção de nitrogênio amoniacal (GOTVAJN *et al.*, 2009).

3.3 Reúso industrial

A demanda de água para as atividades industriais deve aumentar nas próximas décadas, considerando o crescimento da população mundial e o desenvolvimento acelerado da indústria. Já foi previsto, inclusive, que o volume de efluentes industriais deve dobrar até 2025. A escassez de água, portanto, é vista como o maior risco ou o maior ponto de preocupação para a população e a economia mundial nos próximos dez anos (UNESCO, 2017).

A indústria é responsável pela retirada de 768 km³/ano de água dos corpos hídricos em todo o mundo, o equivalente a 19% do volume total retirado para todas as atividades. O maior volume é destinado à agricultura, cerca de 2.769 km³/ano ou 69%. Em países mais industrializados, como na Europa e na América do Norte, a indústria chega a representar por volta de 54% da retirada total de água dos corpos hídricos (FAO,

2016). Da vazão de água captada para a indústria, apenas 16% é consumida, enquanto 84%, ou seja, aproximadamente 650 km³/ano, são despejados como efluente nos cursos d'água (UNESCO, 2017).

No Brasil, estima-se que 350 m³/s (ou 11 km³/ano) de água são retirados dos corpos d'água para a indústria, o que representa 15% da vazão total retirada para todas as atividades (irrigação, abastecimento público, indústria e produção animal). A vazão de consumo para as atividades industriais é de aproximadamente 20% em relação à retirada. Ou seja, 80% da água captada é despejada novamente nos corpos hídricos como efluente. Isso representa cerca de 280 m³/s (ou 8,8 km³/ano) de lançamento de efluentes industriais no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2016).

Particularmente na indústria de defensivos agrícolas, a vazão de consumo estimada é de 32% da vazão de água retirada do corpo d'água, o que significa que a maior parte da água captada retorna como efluente para o meio ambiente. Para a produção dos pesticidas, o coeficiente de consumo estimado é de 3,3 m³ de água por tonelada de produto, já a captação é de 10,3 m³ de água por tonelada de produto (BRASIL, 2011a).

Da água captada para a agricultura, a indústria e o abastecimento público em todo o mundo, mais de 95% é proveniente de águas superficiais ou subterrâneas (FAO, 2016). Esses recursos, no entanto, já apresentam sinais de esgotamento como escassez e alto índice de poluição, devendo ser preferencialmente utilizados para o fornecimento de água potável. Para atender à demanda industrial, a água proveniente de efluentes industriais ou domésticos pode ser utilizada como alternativa (KIM, I. S. *et al.*, 2008; SHANG *et al.*, 2011).

O tratamento de efluentes para reúso industrial minimiza os impactos ambientais e torna a atividade industrial mais sustentável. Algumas empresas, inclusive, implementam estratégias de reúso para possibilitar a obtenção de determinadas certificações relacionadas à sustentabilidade. Porém, a principal motivação do reúso da água na indústria é econômica, uma vez que é possível reduzir os custos associados ao tratamento de água e efluentes (JIMÉNEZ, ASANO, 2008; UNESCO, 2017; USEPA, 2012).

A implementação do reúso na indústria permite economia financeira ao reduzir a vazão de efluente lançado, assim como a vazão de água retirada dos corpos hídricos. Além disso, o tratamento empregado é desenvolvido para atender às necessidades específicas de cada indústria, de modo que o tratamento e os seus custos são otimizados. Como os padrões de qualidade para lançamento em corpos hídricos estabelecidos na

legislação não precisam ser seguidos no caso de reúso total, os riscos de multas pelos órgãos ambientais também são minimizados (KIM, I. S. *et al.*, 2008; UNESCO, 2017).

Nesse cenário, o efluente tratado, ao invés de ser visto como um rejeito, passou a ser considerado um recurso. O mercado de tratamento de água e efluentes para a indústria deve crescer 50% até 2020 com o desenvolvimento de novas tecnologias e alternativas para o tratamento terciário de efluentes visando ao reúso (UNESCO, 2017; VIGNESWARAN *et al.*, 2005).

Algumas barreiras que devem ser superadas são o tempo de retorno elevado para o investimento ou mesmo a falta de retorno econômico em alguns casos. Além disso, podem ser observados maiores gastos com manutenção e energia e variações na quantidade e qualidade da água disponível nos sistemas de reúso (SHANG *et al.*, 2011; UNESCO, 2017).

Quando se trabalha com efluentes para produção de água de reúso, é necessário prever fontes alternativas de água devido a possíveis flutuações de qualidade e quantidade dos efluentes na indústria. Deve ser armazenado volume suficiente de água com qualidade apropriada para o tratamento para ser utilizado quando o efluente apresentar condutividade ou turbidez muito elevadas, por exemplo. A fonte de água reserva pode ser água potável ou superficial (SHANG *et al.*, 2011).

3.3.1 Tecnologias de tratamento terciário de efluentes

O efluente secundário, após tratamento convencional, deve passar por tratamento terciário ou avançado para se tornar apto ao reúso. A aplicação da água de reúso define a qualidade necessária da água e o tipo de tratamento terciário adequado para cada indústria. A água para alimentação de caldeiras, por exemplo, deve ser de alta qualidade, com baixa concentração de sais para evitar corrosão e incrustações. Já a água de reposição para torres de resfriamento pode ser de menor qualidade e requer tratamento mais simples (ASANO *et al.*, 2007; VIGNESWARAN *et al.*, 2005).

Diversos tipos de tratamentos ou combinações de tratamentos são possíveis para o reúso da água, sendo que os tratamentos avançados são, em sua grande maioria, físico-químicos. Aplicados após o tratamento biológico, são responsáveis por remover concentrações residuais de partículas em suspensão, material coloidal, sólidos dissolvidos e poluentes específicos, como micropoluentes, para viabilizar o reúso da água (ASANO *et al.*, 2007; KIM, I. S. *et al.*, 2008).

O tratamento secundário pode ser composto de um sistema convencional de lodos ativados ou sistemas mais modernos como o reator de leito móvel com biofilme (MBBR) ou o biorreator com membranas (MBR), que produzem efluente secundário já com menos sólidos suspensos. O processo biológico normalmente é responsável pela remoção de matéria orgânica e nitrogênio (nitrificação/desnitrificação). O fósforo pode ser removido em etapa posterior por precipitação química (ASANO *et al.*, 2007).

O biorreator com membranas (MBR), por exemplo, une o tratamento biológico com a separação por membranas de microfiltração ou ultrafiltração. Com isso, aumenta-se a eficiência de remoção de biomassa, matéria orgânica e nutrientes, assim como se reduz o volume de lodo produzido e o espaço necessário na planta. O MBR pode ser utilizado como único tratamento quando a água de reúso pode ter menor qualidade, como para lavagem de pisos e automóveis. Quando é necessária água de maior qualidade, são acoplados processos como a nanofiltração ou a osmose inversa na sequência (KIM, I. S. *et al.*, 2008).

O tratamento terciário convencional consiste em coagulação/floculação, filtração, sedimentação e cloração. No entanto, nas últimas décadas têm se destacado os processos de separação por membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, pervaporação, diálise e eletrodialise (ASANO *et al.*, 2007; KIM, I. S. *et al.*, 2008; VIGNESWARAN *et al.*, 2005).

Para o efluente secundário se tornar apto ao reúso, pode passar por coagulação, filtração rápida, microfiltração ou ultrafiltração para remoção de material suspenso e coloidal, dependendo das exigências da aplicação pretendida. Os sólidos dissolvidos, por sua vez, podem ser retidos com nanofiltração, osmose inversa ou eletrodialise. Ainda podem ser removidos alguns componentes específicos ou residuais por meio de processos como adsorção com carvão ativado, oxidação avançada ou troca iônica. Por fim, é feita a desinfecção com cloro, ozônio ou radiação UV, e a água de reúso pode ser encaminhada para utilização na indústria (ASANO *et al.*, 2007).

Durante a operação, no entanto, é necessário monitorar a qualidade da água de reúso para evitar problemas como corrosão, formação de espuma, incrustações e formação de biofilme no processo. Os parâmetros monitorados devem ser, por exemplo, concentração de matéria orgânica, amônia, fósforo, sólidos suspensos e dissolvidos na água. Ainda pode ser necessário acompanhar a concentração de patógenos, compostos orgânicos voláteis e micropoluentes (KIM, I. S. *et al.*, 2008).

A osmose inversa, muito utilizada para produzir água de reúso com baixa condutividade, tem como principal problema operacional a incrustação das membranas devido à formação de biofilme. O biofilme se desenvolve facilmente quando há matéria orgânica e nutrientes em quantidades significativas na água. Na análise de quatro sistemas de osmose inversa para reúso em operação na Holanda, foi observado que tanto os processos operando com águas superficiais como aqueles com efluente enfrentam como principal desafio a precipitação de sais e a formação de biofilme nas membranas (SHANG *et al.*, 2011).

Por isso, a água deve passar por pré-tratamento adequado de modo que a osmose inversa tenha um bom desempenho. O melhor pré-tratamento deve ser estudado e investigado em cada situação, mas pode envolver microfiltração e ultrafiltração para reter material particulado, coagulação, para remover matéria orgânica, fósforo e sílica e carvão ativado granular para reduzir turbidez, DQO e COT (SHANG *et al.*, 2011).

3.3.2 Principais aplicações da água de reúso

Na indústria, a água de reúso pode ser direcionada para o sistema de resfriamento e a alimentação de caldeiras ou para uso em unidades específicas de cada processo. Originalmente, o tratamento de efluentes para reúso foi implementado para a reposição de água em torres de resfriamento nas indústrias de papel e celulose e têxtil, responsáveis pelo consumo de grandes quantidades de água (USEPA, 2012).

Atualmente, a utilização em sistemas de resfriamento é a aplicação mais comum de reúso na indústria, uma vez que a demanda de água é elevada, a qualidade da água é relativamente baixa, a implementação é simples e comum a diversos tipos de indústria. Nas indústrias de petróleo e carvão, por exemplo, o maior consumo de água é para resfriamento (ASANO *et al.*, 2007; JIMÉNEZ, ASANO, 2008).

Um dos principais desafios na operação de torres de resfriamento é o desenvolvimento de micro-organismos devido à presença de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo na água. Os micro-organismos podem formar biofilmes nos trocadores de calor e nas próprias torres de resfriamento, seja no recheio ou nos distribuidores, prejudicando a transferência de calor e diminuindo a eficiência do processo. Além disso, a formação de biofilme pode causar entupimentos e a corrosão de superfícies metálicas (BLUM, 2003; USEPA, 2012).

Outro problema recorrente são as incrustações pela precipitação de sais (*scaling*), quando a água possui elevada alcalinidade e concentração de cálcio, magnésio, sulfato, fosfato ou sílica e são formados sais como fosfato de cálcio, sílica e sulfato de cálcio. Para evitar a sua formação e controlar as incrustações, pode-se adicionar agentes químicos ou alterar os ciclos de concentração (ASANO *et al.*, 2007; USEPA, 2012).

Para evitar os possíveis problemas operacionais citados, a água de reposição (*make-up*) dos sistemas de resfriamento com recirculação deve atender alguns padrões de qualidade, conforme a Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Parâmetros de qualidade recomendados para a água de reposição de sistemas de resfriamento com recirculação.

Parâmetro	Unidade	Limite
pH	-	6,0 a 9,0
DQO	mg/L	75
DBO	mg/L	25 a 30
N-NH ₄ ⁺	mg/L	1,0
SST	mg/L	30 a 100
SDT	mg/L	500
Turbidez	UNT	50
Cloro residual	mg/L	1,0
Coliformes fecais	unidades/mL	200
Dureza	mgCaCO ₃ /L	130 a 650
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	20 a 350
Cálcio	mg/L	50
Magnésio	mg/L	0,5
Bicarbonatos	mg/L	25
Sílica	mg/L	50
Alumínio	mg/L	0,1
Ferro	mg/L	0,5
Manganês	mg/L	0,5
Fosfatos	mg/L	4
Sulfatos	mg/L	200
Cloretos	mg/L	500

Fontes: ASANO *et al.* (2007), BLUM (2003) e USEPA (2012).

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; SST: sólidos suspensos totais; SDT: sólidos dissolvidos totais.

3.4 Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

De maneira geral, o tratamento biológico de efluentes pode ser realizado em reatores com biomassa em suspensão, como o tratamento convencional de lodos ativados, ou biomassa aderida. Os reatores com biomassa aderida ou reatores com biofilme incluem os tradicionais filtros biológicos e os reatores biológicos rotativos de contato. Além disso, os reatores de leito fixo submerso, leito móvel, como o MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*), leito fluidizado e o reator de lodo granular. Ainda são possíveis processos híbridos, que apresentam tanto biomassa suspensa como aderida (GONÇALVES, 2007; MORGENROTH, 2008).

Nos reatores com biomassa aderida, os micro-organismos são retidos no reator por meio da formação de biofilme em um suporte inerte, que pode ser um leito de areia, um disco, pedras ou materiais plásticos. Normalmente, não está previsto o reciclo da biomassa como no tratamento convencional de lodos ativados. O crescimento do biofilme e o tempo de retenção celular são limitados pelo desprendimento de biomassa das camadas mais externas, fazendo com que seja mantido um biofilme ativo e estável no reator (DAVIS, 2010; MORGENROTH, 2008).

Os princípios de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo são essencialmente os mesmos em sistemas com biomassa em suspensão e aderida. Quando a biomassa está aderida, no entanto, o processo de degradação é limitado pela transferência de massa pelas camadas do biofilme. O transporte de substratos e produtos pelo biofilme determina a sua composição, que não é, portanto, uniforme no que diz respeito à diversidade de micro-organismos presentes (MORGENROTH, 2008; WEF, 2010).

Em sistemas aeróbios, a transferência de oxigênio para as células é a etapa limitante para a degradação biológica de matéria orgânica. Por isso, as bactérias na parte mais externa do biofilme são responsáveis pela maior parte do consumo de substrato. Devido às limitações de difusão do oxigênio, o biofilme pode ter zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias, em que atuam micro-organismos distintos com diferentes reações metabólicas (GONÇALVES, 2007; MORGENROTH, 2008; WEF, 2010).

As bactérias na parte mais interna do biofilme, por outro lado, estão mais protegidas e não se desprendem facilmente. Esse ambiente proporciona o desenvolvimento de micro-organismos que requerem tempo de retenção celular elevado, como as bactérias nitrificantes (MORGENROTH, 2008; ØDEGAARD, 2006).

Os reatores com biofilme, quando comparados com os reatores com biomassa suspensa, são mais compactos, pois a concentração de biomassa no reator é geralmente maior. A etapa de separação sólido-líquido também demanda uma área menor, já que a concentração de sólidos suspensos na saída do reator é pelo menos dez vezes menor no sistema com biofilme em relação ao de lodos ativados (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

Com isso, os reatores com biomassa aderida ainda proporcionam maior flexibilidade na escolha da tecnologia de separação sólido-líquido. Como alternativa à decantação, pode-se empregar a flotação ou a filtração, por exemplo. Uma vez que a concentração de sólidos suspensos é menor, a qualidade do efluente final é menos dependente da eficiência da separação sólido-líquido, o que torna o tratamento com biofilme um processo mais estável (ØDEGAARD, 2006).

Como não é necessário o reciclo de biomassa, o tempo de retenção celular é elevado e a biomassa aderida é mais especializada e ativa, ou seja, possui maior concentração de micro-organismos relevantes para o tratamento, além de estar mais protegida devido à estrutura do biofilme. Deste modo, os reatores com biomassa aderida são mais estáveis e resistentes a variações de pH, temperatura e choques de toxicidade, além de degradarem compostos orgânicos recalcitrantes e resistentes à degradação no sistema de lodos ativados (GONÇALVES, 2007; WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006).

Em contrapartida, algumas desvantagens relacionadas aos reatores com biofilme são: o entupimento frequente dos filtros biológicos, as falhas mecânicas dos reatores biológicos rotativos de contato, a distribuição ineficiente, a formação de caminhos preferenciais e o entupimento do leito fixo submerso e a instabilidade hidráulica dos reatores de leito fluidizado, que são de difícil operação (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

Os reatores de leito móvel têm a vantagem de não apresentar problemas de distribuição, caminhos preferenciais e entupimento do leito, como ocorre nos reatores de leito fixo. O custo operacional, no entanto, é maior devido à energia necessária para manter o leito em movimento, e o alto custo das mídias utilizadas como suporte pode ser uma desvantagem (GONÇALVES, 2007; VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*) foi criado na Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU) no fim da década de 1980. Em 1989, foi patenteado e comercializado pela Kaldnes, que se tornou AnoxKaldnes em 2004. Desde 2007, a AnoxKaldnes pertence a Veolia Water

Technologies (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006).

Estima-se que o número de plantas utilizando a tecnologia comercializada pela AnoxKaldnes dobrou entre 2006 e 2012, quando foram registradas mais de 600 plantas em operação ou em construção em mais de 50 países. Já em 2015, a AnoxKaldnes registrou mais de 700 referências de aplicação do MBBR (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; VEOLIA WATER TECHNOLOGIES, 2015; ØDEGAARD, 2006).

Atualmente, outras empresas também são fornecedoras de reatores MBBR e tecnologias semelhantes, embora a principal seja a AnoxKaldnes. Alguns exemplos são: Aqwise, Degremont, Eimco, Entex, Headworks e Siemens (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; WEF, 2010).

Dentre as possíveis aplicações do MBBR, estão: tratamento de esgoto e efluentes industriais, tratamento biológico de água potável e tratamento de efluentes de piscicultura para reúso. O MBBR já foi empregado para tratar concentrado de osmose inversa, efluente da indústria de alimentos e bebidas, papel e celulose, mineração, óleo e gás e químicos e farmacêuticos (VEOLIA WATER TECHNOLOGIES, 2010; ØDEGAARD, 2006).

3.4.1 Principais aspectos e parâmetros do MBBR

No reator de leito móvel com biofilme, a biomassa cresce aderida a suportes plásticos com densidade próxima à da água, os quais circulam livremente pelo reator. Os suportes ou mídias devem proporcionar elevada área superficial de modo a promover o crescimento do biofilme. Para que as mídias não sejam carregadas com o efluente, a saída é dotada de peneiras, normalmente horizontais e cilíndricas ou retangulares e planas (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

O MBBR original não prevê reciclo de lodo, logo a concentração de biomassa suspensa no reator é bastante reduzida e corresponde apenas à biomassa excedente que se desprende do biofilme ou sólidos suspensos presentes na alimentação. A agitação deve ser suficiente para garantir o movimento constante das mídias em suspensão e também para evitar o crescimento excessivo do biofilme (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

É possível utilizar o reator MBBR tanto para processos aeróbios como anóxicos e anaeróbios. Nos reatores aeróbios, ar é injetado por meio de difusores no fundo do

reator, de modo a garantir o aporte necessário de oxigênio e a livre circulação das mídias. Para cumprir este objetivo, as bolhas devem ser médias (cerca de 4 mm) e não finas como no sistema de lodos ativados. Nos reatores aeróbios, as peneiras normalmente são horizontais e cilíndricas. Já nos sistemas anóxicos e anaeróbios, utiliza-se um agitador mecânico vertical, horizontal ou inclinado e as peneiras são retangulares e planas (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006). A Figura 3.1 mostra o aspecto básico dos dois sistemas.

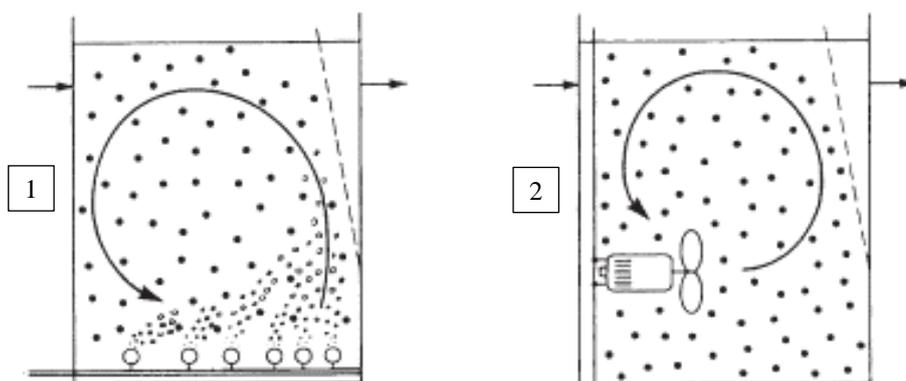


Figura 3.1 – Reator de leito móvel com biofilme (MBBR) aeróbio (1) e anóxico ou anaeróbio (2).
Fonte: ØDEGAARD (2006).

A mídia original desenvolvida para o MBBR é a K1, ilustrada na Figura 3.2. Comercializada pela AnoxKaldnes, ainda é uma das mais utilizadas nos reatores atualmente. As peças são feitas de polietileno com densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$ e área superficial específica de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Essa área corresponde à superfície protegida ou interna da mídia, onde o biofilme se desenvolve, já que na superfície externa pouca biomassa permanece aderida devido à agitação do meio e a colisão entre as mídias (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

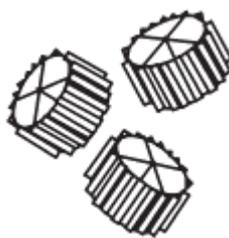


Figura 3.2 – Mídia K1 fornecida pela AnoxKaldnes para o MBBR.
Fonte: ØDEGAARD (2006).

O biofilme deve ser fino e estar distribuído uniformemente de modo a não bloquear os orifícios da mídia, o que prejudicaria o transporte de substrato e oxigênio. Para que isso seja possível, a agitação deve proporcionar turbulência suficiente para limitar a espessura do biofilme (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Outras mídias foram desenvolvidas para otimizar o tratamento em termos de eficiência e custo. As principais mídias comercializadas pela AnoxKaldnes são listadas na Tabela 3.11 com as suas respectivas características. Os *biochips* possuem espessura bastante reduzida em relação ao diâmetro, similar a uma moeda, e diversos pequenos orifícios, como uma peneira. Com isso, proporcionam área superficial específica bastante elevada em relação às mídias tipo K e são utilizados especialmente para promover micro-organismos de crescimento lento como as bactérias nitrificantes e anammox (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Tabela 3.11 – Características das principais mídias fornecidas pela AnoxKaldnes para o MBBR.

Mídia	Área superficial específica* (m ² /m ³)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)
K1	500	9	7
K3	500	25	12
BiofilmChip P	900	48	2
BiofilmChip M	1200	48	2

Fonte: WEF (2010).

*considerando apenas a superfície protegida ou interna da mídia.

Para que as mídias possam circular livremente pelo reator, a fração de enchimento não deve ultrapassar 70% do volume do reator, sendo usuais valores entre 50 e 65%. Durante a operação, se for necessário aumentar a capacidade de tratamento, é possível aumentar a fração de recheio ao adicionar mídias ao reator, o que confere grande flexibilidade ao MBBR (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

A fração utilizada e a mídia selecionada determinam a superfície disponível para o crescimento do biofilme, um parâmetro chave para o tratamento biológico com biomassa aderida. A carga orgânica, portanto, é preferencialmente expressa em termos de gDQO/m²d (ØDEGAARD, 2006).

A concentração de biomassa aderida no reator pode variar de 1 a 8 kg/m³ em termos de sólidos suspensos totais no volume do reator. A concentração é similar ou

pouco superior à do sistema de lodos ativados, porém a carga orgânica volumétrica aplicada no MBBR é significativamente maior devido ao menor volume do reator. A biomassa, portanto, é mais especializada e ativa no reator com biofilme (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006).

Quanto aos micro-organismos predominantes no biofilme do MBBR, espera-se que com cargas elevadas, de cerca de 30 gDQO/m²d, a concentração de bactérias seja alta e os protozoários estejam ausentes ou presentes apenas alguns livre-natantes e *Vorticella* spp. Cargas moderadas, entre 10 e 15 gDQO/m²d, produzem biofilme com uma população variada de protozoários ciliados. Com cargas baixas, menores que 5 gDQO/m²d, predominam os protozoários ciliados pedunculados. Em relação ao aspecto do biofilme, é prevista a formação de um biofilme mais compacto e denso quanto maior a carga orgânica aplicada (ØDEGAARD, 2006).

Cargas orgânicas volumétricas bastante reduzidas, de 2 a 3 kgDQO/m³d, promovem o crescimento de micrometazoários como rotíferos além dos protozoários ciliados pedunculados. Ambos se alimentam de bactérias livres e são responsáveis por clarificar o efluente. Portanto, quando aplicadas ao tratamento, as cargas extremamente baixas produzem um efluente com poucos sólidos suspensos e favorecem a separação sólido-líquido posterior ao MBBR (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

3.4.2 Configurações e desempenho do MBBR

O reator de leito móvel com biofilme é versátil e permite diversas configurações de reatores em série para alcançar diferentes objetivos, sejam eles: remoção de matéria orgânica, nitrificação e/ou desnitrificação. Após o tratamento biológico, é prevista uma unidade de separação sólido-líquido, normalmente a decantação devido ao baixo custo e à simplicidade do processo (WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006).

Quando os sólidos suspensos do efluente do reator biológico não sedimentam a velocidades satisfatórias, no entanto, pode ser adotada uma etapa de coagulação/floculação anterior ao sedimentador ou pode ser utilizada outra tecnologia mais eficiente de separação sólido-líquido como a flotação ou a filtração. Quando é necessária a remoção de fósforo do efluente tratado, emprega-se a coagulação/floculação após o reator para remoção de fosfato por precipitação química (ØDEGAARD, 2006).

No tratamento biológico com MBBR com o objetivo de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, é comum a instalação de dois reatores aeróbios em série,

porém a quantidade adequada de reatores depende do efluente, do pré-tratamento e do nível de exigência da legislação local (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Normalmente, o primeiro reator é responsável pela remoção de matéria orgânica (DQO ou DBO), com a predominância de bactérias heterotróficas no biofilme. A matéria orgânica biodegradável solúvel é rapidamente consumida, enquanto a matéria particulada adere ao biofilme, é hidrolisada e por fim degradada. O tempo de residência para remoção de DQO é geralmente baixo, de cerca de 15 a 90 min (ØDEGAARD, 2006).

O segundo reator conta com a presença de bactérias nitrificantes para conversão de nitrogênio amoniacal. Para o processo de nitrificação, é desejável que a carga orgânica seja reduzida, uma vez que as bactérias heterotróficas crescem rapidamente consumindo oxigênio e espaço e inibindo o crescimento das nitrificantes. Já foi demonstrado que, mantendo a concentração de oxigênio constante, quanto maior a carga orgânica, menor é a taxa de remoção de nitrogênio amoniacal (HEM *et al.*, 1994).

Além da concentração de matéria orgânica, outros fatores influenciam o processo de nitrificação, são eles: concentração de nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido, temperatura e pH. Na maioria das plantas em operação, a concentração de nitrogênio amoniacal é relativamente alta, ou seja, a relação mássica $O_2/N-NH_4^+$ é menor que 3 e a concentração de oxigênio limita a nitrificação, cuja taxa aumenta linearmente com a concentração de O_2 (HEM *et al.*, 1994; WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006).

Por isso, concentrações mais altas de oxigênio dissolvido, de 3 a 7 mgO_2/L , são aplicadas para a nitrificação, ao passo que a remoção de matéria orgânica exige apenas de 2 a 3 mgO_2/L . Com a configuração de dois reatores MBBR em série, é possível otimizar cada processo separadamente, o que pode trazer maior eficiência e economia para o tratamento biológico (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

Os reatores MBBR também podem ser utilizados para remoção biológica de nitrogênio, o que engloba os processos de nitrificação e desnitrificação. Nesse caso, são possíveis sistemas de pré-desnitrificação, pós-desnitrificação e o processo combinado de pré- e pós-desnitrificação. Em concentrações acima de 3 $mgN-NO_3^-/L$, a desnitrificação é controlada pelo tipo e disponibilidade de matéria orgânica facilmente biodegradável (RUSTEN *et al.*, 1995).

Similar aos processos com lodos ativados, a pré-desnitrificação demanda um reator anóxico seguido de um aeróbio com reciclo de efluente para o primeiro reator. No caso da pós-desnitrificação, o sistema engloba um reator aeróbio seguido de um anóxico,

em que há adição de matéria orgânica externa para permitir a desnitrificação. São sistemas mais compactos, com taxas de desnitrificação elevadas, porém a principal desvantagem é a necessidade de adicionar uma fonte de carbono adicional (ØDEGAARD, 2006).

Por isso, foi criado o processo combinado, em que o reator anóxico é seguido de um aeróbio, de onde parte do efluente é recirculado e outra parte segue para um reator anóxico em série com adição de matéria orgânica externa. Como grandes vantagens, estão a menor quantidade de matéria orgânica externa necessária, a maior eficiência de remoção de nitrogênio (maior que 75%) e a flexibilidade operacional (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

De modo geral, os sistemas com reatores MBBR são empregados quando novas estações são projetadas e é necessário um processo extremamente compacto e robusto, capaz de se manter estável frente a variações de vazão e composição do efluente, oscilações de pH e temperatura e efluentes com componentes tóxicos (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Uma alternativa, no entanto, é associar a tecnologia do MBBR a plantas existentes de tratamento convencional de lodos ativados quando são necessárias maiores eficiências no processo para atender a legislação vigente. Uma relação dos principais tratamentos envolvendo o MBBR é apresentada na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Possíveis sistemas de tratamento biológico envolvendo o MBBR e o seu objetivo.

Sistema	Objetivo
MBBR	remoção de matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação
MBBR + lodos ativados	pré-tratamento para remoção de matéria orgânica
Lodos ativados + MBBR	pós-tratamento para nitrificação ou desnitrificação
IFAS	nitrificação ou desnitrificação

Fontes: VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE (2012), WEF (2010) e ØDEGAARD (2006).

IFAS: *Integrated Fixed-film Activated Sludge* (reator híbrido integrado de lodos ativados e biofilme).

Como pré-tratamento, um MBBR aeróbio pode ser instalado antes do sistema de lodos ativados em operação com a finalidade de degradar a maior parte da matéria orgânica do efluente e promover a nitrificação no reator de lodos ativados. Utilizado como pós-tratamento, o MBBR aeróbio pode ser responsável pela nitrificação e pela remoção de compostos orgânicos recalcitrantes do efluente do tratamento convencional por lodos ativados. Outra possibilidade é a instalação de um reator MBBR anóxico após o

convencional de lodos ativados para pós-desnitrificação (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

Por fim, um sistema integrado de lodos ativados e biofilme (IFAS) é possível ao introduzir as mídias plásticas do MBBR em um reator de lodos ativados ou em um compartimento desse reator, normalmente na zona de nitrificação ou pós-desnitrificação. O processo híbrido, portanto, possui biomassa em suspensão e biomassa aderida e é muito utilizado quando se deseja implementar a nitrificação e/ou a remoção biológica de nitrogênio e fósforo em uma planta de tratamento secundário de lodos ativados existente (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

3.5 Coagulação/floculação

O principal objetivo da etapa de coagulação/floculação em uma estação de tratamento é otimizar a remoção de material particulado nos processos subsequentes de decantação e filtração. Para isso, a coagulação proporciona a desestabilização dos coloides e a floculação a aglomeração de partículas de modo a aumentar a eficiência de separação nas etapas seguintes (SHAMMAS, 2005).

O material particulado geralmente é dividido em suspenso e coloidal, de acordo com o seu tamanho. As partículas ditas coloidais são bastante pequenas, com tamanho entre 0,001 e 10 μm , e não podem ser removidas por decantação, uma vez que não sedimentam a uma velocidade razoável, ao contrário das partículas suspensas (SHAMMAS, 2005; METCALF & EDDY, 2003).

Nos coloides, como existem partículas com dimensões reduzidas e elevada área superficial específica, predominam os fenômenos de superfície. As partículas coloidais normalmente apresentam superfície carregada, o que impede a sua aglomeração devido às forças eletrostáticas repulsivas e contribui para a sua dispersão e estabilidade. Nas águas superficiais, a maior parte das partículas apresenta carga negativa (ALLEY, 2007; SHAMMAS, 2005).

As águas superficiais apresentam matéria orgânica natural em sua composição, principalmente substâncias húmicas. Essas substâncias são derivadas do solo e da decomposição da vegetação, por exemplo, e são recalcitrantes, ou seja, persistem no meio ambiente por séculos. As substâncias húmicas são polieletrólitos aniônicos de massa molecular baixa a moderada, cuja carga negativa se deve a grupos carboxílicos e

fenólicos. Podem ser classificadas em ácidos fúlvicos, predominantes, e ácidos húmicos (LETTERMAN *et al.*, 1999).

A coagulação ou a desestabilização dos coloides permite remover matéria particulada, assim como matéria orgânica natural à medida que as substâncias húmicas se ligam com os produtos de hidrólise do coagulante ou adsorvem nos flocos formados. Outros contaminantes, como metais, componentes tóxicos e vírus, também são adsorvidos pelos precipitados e podem ser removidos no processo (LETTERMAN *et al.*, 1999; SHAMMAS, 2005).

Logo, a coagulação/floculação pode ser aplicada no tratamento de águas superficiais para abastecimento, com a função de remover sólidos suspensos e substâncias húmicas, reduzir a turbidez, controlar cor, odor e gosto da água e remover bactérias e vírus. Esse processo também pode ser empregado no tratamento primário de efluentes industriais, para remoção de metais e componentes tóxicos, e no tratamento terciário de efluentes secundários visando ao reúso (SHAMMAS, 2005).

3.5.1 Mecanismos de coagulação/floculação

A desestabilização dos coloides é possível a partir da adição de coagulantes, que podem ser sais de alumínio ou ferro, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, sais de metais pré-hidrolisados, como o PAC (cloreto de polialumínio), ou polieletrólitos catiônicos, como epiclorigrindrina-dimetilamina (epi-DMA) e cloreto de poli-dialildimetilamônio (poli-DADMAC) (CRITTENDEN *et al.*, 2012; METCALF & EDDY, 2003; SHAMMAS, 2005).

Os sais de ferro, como o cloreto férrico, possuem algumas vantagens em relação ao sulfato de alumínio, como a sua atuação em faixa ampla de pH, produção de flocos densos e facilmente sedimentáveis e sua maior eficiência em remover cor, gosto e odor da água. Quando dosados em quantidade inadequada, no entanto, podem ser responsáveis pela coloração marrom avermelhada da água (SHAMMAS, 2005).

Já os polímeros catiônicos são aplicados em baixas concentrações e produzem flocos menores e mais densos. A dosagem típica dos polímeros catiônicos é na faixa de 1 a 10 mg/L e normalmente é feita de forma complementar à dosagem de sais de metais, como auxiliar de coagulação ou floculante. A vantagem da sua utilização é a redução de 40 a 80% na quantidade necessária do coagulante de ferro ou alumínio (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Os sais de alumínio e ferro, quando adicionados à água, passam por uma série de reações de hidrólise que levam à formação de complexos com carga positiva, os quais podem ser mononucleares, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, ou polinucleares, como $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LETTERMAN *et al.*, 1999; SHAMMAS, 2005).

Além dos sais de ferro e alumínio, também podem ser utilizados coagulantes pré-hidrolisados como o PAC (cloreto de polialumínio), que possui fórmula geral $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$. Comercializado na forma líquida, o PAC é um produto em que o alumínio já está na forma de complexos poliméricos com carga positiva (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LETTERMAN *et al.*, 1999).

A grande vantagem é que na produção do PAC o cloreto de alumínio é adicionado à água e as reações de hidrólise ocorrem de maneira controlada e otimizada com adição de base (OH^-). É possível alterar a basicidade, ou seja, a proporção molar OH/Al , para formar complexos maiores e melhorar a neutralização de cargas e o processo de coagulação (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LETTERMAN *et al.*, 1999).

Outras vantagens de se empregar coagulantes pré-hidrolisados envolvem a ampla faixa de pH de operação (4,5 a 9,5), redução na dosagem de coagulante em termos de Al^{3+} , os flocos são mais resistentes e densos e o processo de coagulação é menos dependente da temperatura (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Dependendo do pH e da dosagem de coagulante, as espécies hidrolisadas podem precipitar na forma de hidróxido de alumínio ou ferro, normalmente amorfos. Os precipitados são formados quando se empregam concentrações de coagulante relativamente elevadas e pH entre 5,5 e 7,7 para o sulfato de alumínio e entre 5,0 e 8,5 ou mais para o cloreto férrico. Para o sulfato de alumínio, por exemplo, a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre normalmente para concentrações acima de 30 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$ quando o pH está entre 6 e 8 (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Em geral, nas estações de tratamento de água emprega-se pH entre 6 e 8 na coagulação para remoção de turbidez, matéria orgânica natural e cor. A adição de coagulantes, no entanto, pode reduzir o pH da água, por isso pode ser necessário adicionar uma fonte de alcalinidade, como hidróxido de sódio ou cálcio, para evitar reduções drásticas durante o tratamento. A redução de pH ocorre porque as reações de hidrólise e

a formação dos hidroxocomplexos causa a liberação de íons H_3O^+ no meio (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SHAMMAS, 2005).

O controle de pH é essencial, pois além de determinar o mecanismo predominante no processo de coagulação, determina se espécies solúveis de ferro e alumínio vão permanecer na água tratada em quantidades significativas, o que pode reduzir a sua qualidade e as possibilidades de utilização (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A coagulação é capaz de desestabilizar os colóides por meio de dois mecanismos principais. O primeiro, conhecido como adsorção e neutralização de cargas, ocorre quando os complexos de ferro ou alumínio formados, ou mesmo polímeros catiônicos utilizados como coagulantes, todos carregados positivamente, adsorvem nas partículas poluidoras neutralizando a sua carga superficial. Isso é possível porque a maior parte do material particulado presente na água, como argila, ácidos húmicos e bactérias, possui carga negativa na faixa de pH de 6 a 8 (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Uma vez que não há mais repulsão eletrostática entre as partículas devido à sua carga superficial, as partículas passam a se aglomerar em flocos, possibilitando a sua separação em uma etapa posterior. No caso dos polímeros catiônicos, outro mecanismo além da neutralização de cargas auxilia na coagulação/floculação: como possuem grandes cadeias moleculares, os polímeros podem adsorver e formar pontes entre as partículas (SHAMMAS, 2005).

O segundo mecanismo principal é denominado varredura (*sweep coagulation*) e resulta da precipitação de hidróxido de ferro ou alumínio. Quando os coagulantes são dosados em concentrações suficientemente elevadas e na faixa de pH adequada, forma-se um precipitado amorfo, $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$, capaz de aprisionar material particulado e inclusive matéria orgânica solúvel, possibilitando a sua remoção da água (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Quando se trabalha com o sistema convencional de coagulação, floculação, decantação e filtração rápida, a varredura é o mecanismo mais utilizado, uma vez que os flocos formados são maiores e sedimentam mais rápido que os flocos resultantes da coagulação por adsorção e neutralização de cargas. A operação com varredura é mais apropriada nesse caso pois proporciona maior eficiência em termos de remoção de turbidez (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Já na filtração direta, quando não há uma etapa de decantação no tratamento de água, o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas é preferível, visto que as partículas desestabilizadas podem ser retidas no meio granular do filtro e não é necessária

a formação de flocos densos e resistentes para a decantação (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A matéria orgânica natural pode ser removida pelos dois mecanismos, dependendo do pH de coagulação, com eficiência de até 70%. Com sulfato de alumínio e pH entre 6 e 8, por exemplo, ocorre a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e a remoção é devido à adsorção das substâncias húmicas no precipitado. Quando o pH se encontra na faixa de 4,0 a 5,5, as substâncias húmicas são possivelmente neutralizadas pelos complexos hidrolisados de alumínio, positivos, e a matéria orgânica precipita na forma de humato de alumínio (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Em todo caso, a dosagem dos coagulantes deve ser seguida de mistura rápida para dispersão imediata e uniforme do eletrólito, visto que a velocidade de formação e adsorção das espécies hidrolisadas é bastante elevada. As reações de hidrólise dos sais se completam em até 1 segundo (ALLEY, 2007; SHAMMAS, 2005).

Em complemento aos coagulantes, podem ser adicionados auxiliares de coagulação com o objetivo de acelerar a formação de flocos, produzir flocos mais densos e resistentes, diminuir a dosagem de coagulante necessária ou melhorar a remoção de material particulado e turbidez. Os auxiliares de coagulação, também denominados floculantes, normalmente são polímeros orgânicos aniônicos ou não iônicos como poliácridamidas e poliácridatos (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SHAMMAS, 2005).

Os polímeros proporcionam a formação de pontes entre as partículas desestabilizadas na coagulação, já que possuem cadeia extensa devido à elevada massa molecular (10^4 a 10^7 g/mol). Com isso, favorecem o desenvolvimento de flocos maiores e mais resistentes (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SHAMMAS, 2005).

Após a adição dos polieletrólitos, a agitação deve ser lenta para que as partículas já desestabilizadas e os precipitados possam entrar em contato e se aglomerar para formar flocos maiores e facilmente sedimentáveis. O principal objetivo da floculação, portanto, é otimizar o contato e a taxa de colisão entre partículas para que os flocos formados sejam grandes o suficiente para serem separados com eficiência nas etapas posteriores de decantação e filtração (SHAMMAS, 2005).

3.6 Filtração rápida

No tratamento convencional de águas superficiais, a filtração rápida é utilizada principalmente para remover material particulado após as etapas de

coagulação/floculação e decantação. O meio filtrante pode reter partículas de argila e silte, micro-organismos (bactérias, vírus, cistos de protozoários), substâncias húmicas precipitadas e coloidais, precipitados de alumínio e ferro gerados na etapa de coagulação, precipitados de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio decorrentes do processo de abrandamento e precipitados de ferro e manganês (CLEASBY, LOGSDON, 1999).

Logo, a filtração promove a clarificação da água, reduzindo a concentração de sólidos e a turbidez, assim como colabora para a sua desinfecção por meio da eliminação de patógenos. Para um bom desempenho da etapa de filtração rápida, no entanto, o pré-tratamento com coagulação/floculação e decantação é essencial (CLEASBY, LOGSDON, 1999; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Os principais objetivos do tratamento anterior ao filtro são: remover a maior parte de sólidos suspensos possível para estender a carreira de filtração e promover a desestabilização das cargas das partículas, permitindo a sua aglomeração e a formação de flocos, partículas maiores mais facilmente retidas no meio filtrante. Além disso, sem a etapa de coagulação para desestabilização das cargas das partículas, a carga superficial negativa das partículas e os grãos de areia sofrem repulsão devido às forças eletrostáticas, o que impede o contato da partícula com o grão e a sua consequente retenção no filtro (AWWA, 2011; CLEASBY, LOGSDON, 1999; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A filtração rápida ocorre preferencialmente com ação de profundidade, em que as impurezas são retidas ao longo do leito, ao contrário da ação superficial, em que se observa retenção significativa apenas no topo da camada filtrante. Para proporcionar a ação de profundidade, utiliza-se areia com granulometria praticamente uniforme, o que permite carreiras de filtração mais longas e maior volume de produção de água filtrada. Quando se utiliza um leito de areia não uniforme, a colmatação do filtro se dá de maneira mais rápida nas camadas superiores, exigindo lavagens frequentes e podendo inviabilizar a filtração rápida (ALLEY, 2007; DI BERNARDO, 2003).

Uma alternativa muito utilizada na filtração rápida são os filtros com camada filtrante dupla, geralmente de antracito e areia. A camada superior de antracito (densidade aproximada de 1600 kg/m³ e porosidade entre 0,56 e 0,60) e inferior de areia (densidade de 2650 kg/m³ e porosidade de 0,42-0,47) permitem a filtração em profundidade, aumentando a eficiência e diminuindo a necessidade de retrolavagem do filtro (ALLEY, 2007; CLEASBY, LOGSDON, 1999).

A filtração com ação de profundidade envolve uma série de mecanismos complexos para remoção de partículas presentes na água, influenciados pelas

características físico-químicas das partículas, da água e do meio filtrante, pela taxa de filtração e pelo método de operação dos filtros (DI BERNARDO, 2003).

Muitas vezes, as partículas retidas são menores do que o espaço entre os grãos do meio filtrante, pois entram em contato e aderem à superfície dos grãos por meio de forças superficiais. Essas partículas são retidas em duas etapas, são elas: o transporte da partícula do seio do líquido para perto da superfície dos grãos, que pode ser por sedimentação, difusão ou interceptação, e a adesão da partícula aos grãos ou sólidos já retidos no filtro, que se dá geralmente por adsorção física (forças de van der Waals) (AWWA, 2011; CLEASBY, LOGSDON, 1999; METCALF & EDDY, 2003).

Com isso, os filtros de areia com tamanho de grão da ordem de 500 μm , por exemplo, podem remover partículas coloidais com tamanho de 0,01 a 10 μm , mesmo que o espaço entre os grãos do leito sejam maiores, de 35 a 50 μm (DI BERNARDO, 2003).

Os filtros rápidos que utilizam como meio granular areia, antracito ou carvão ativado granular são capazes de remover partículas muito menores que 100 μm uma vez que as partículas já passaram pelo processo de coagulação. Com o tratamento convencional (coagulação/floculação, decantação e filtração) é possível remover, por exemplo, até 99,9% de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* com tamanho maior que 1 μm e 99,7% de poliovírus com tamanho aproximado de 25 nm (AWWA, 2011).

3.6.1 Principais parâmetros da filtração rápida

Para caracterizar o material granular utilizado nos filtros, são utilizados dois parâmetros principais: o tamanho efetivo dos grãos (d_{10}), que corresponde ao tamanho abaixo do qual se encontra 10% (em peso) do material, e o coeficiente de uniformidade, que é a razão entre o tamanho de grão abaixo do qual está 60% (em peso) do material (d_{60}) e o tamanho efetivo (d_{10}) (CLEASBY, LOGSDON, 1999; DI BERNARDO, 2003). Valores usuais para esses parâmetros encontram-se na Tabela 3.13 em conjunto com outros dados da operação de filtros de areia instalados após as etapas de coagulação/floculação e decantação.

Além da faixa de tamanho efetivo de 0,45 a 0,55 mm (CLEASBY, LOGSDON, 1999), amplamente aceita para filtros de areia no tratamento convencional de água, outros valores típicos já foram reportados: 0,3 a 0,6 mm (DAVIS, 2010), 0,4 a 0,8 mm (CRITTENDEN *et al.*, 2012) e 0,45 a 1,0 mm (CHEN *et al.*, 2005). O coeficiente de

uniformidade, menor que 1,7, muitas vezes é menor que 1,5, sendo o mínimo possível em termos práticos um valor em torno de 1,4 (ALLEY, 2007; CLEASBY, LOGSDON, 1999). Valores entre 1,2 e 1,7 (CHEN *et al.*, 2005), 1,3 e 1,7 (CRITTENDEN *et al.*, 2012) e 1,3 e 1,8 (DAVIS, 2010), no entanto, também já foram reconhecidos como usuais.

Tabela 3.13 – Principais parâmetros do processo de filtração rápida com camada simples de areia após coagulação/floculação e decantação.

Parâmetro	Unidade	Valor
Tamanho efetivo dos grãos (d_{10})	mm	0,45 a 0,55
Coefficiente de uniformidade	-	< 1,7
Densidade dos grãos	kg/m ³	2650
Espessura do meio filtrante	cm	60 a 70
Porosidade do meio filtrante	-	0,42 a 0,47
Taxa de filtração	m ³ /m ³ d	120 a 600
Carreira de filtração	h	12 a 96

Fonte: CLEASBY e LOGSDON (1999).

A espessura do meio filtrante pode variar de 60 a 70 cm com camada simples de areia e entre 60 e 90 cm com camada dupla de areia e antracito (CLEASBY, LOGSDON, 1999). Nesse caso, a altura usual é de 20 a 40 cm para a camada de areia e 30 a 60 cm para a camada de antracito (CHEN *et al.*, 2005).

Quanto à taxa de filtração, os filtros rápidos apresentam uma ampla faixa de operação. Tradicionalmente, utiliza-se o valor de 120 m³/m²d para águas pré-tratadas (coagulação/floculação e decantação) (CLEASBY, LOGSDON, 1999). No entanto, taxas mais altas já foram aplicadas e são aceitas atualmente. A maioria das instalações com filtração rápida operam com taxa de filtração entre 120 e 360 m³/m²h, embora existam unidades com taxas de filtração ainda mais altas, de até 800 m³/m²h (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

No Brasil, a norma NBR 12216 (ABNT, 1992), que dispõe sobre o projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público, estabelece que a camada filtrante simples deve ser constituída de areia com espessura mínima de 45 cm, tamanho efetivo de 0,45 a 0,55 mm e coeficiente de uniformidade de 1,4 a 1,6, enquanto a taxa de filtração máxima deve ser de 180 m³/m³d. Esses parâmetros devem ser respeitados quando não são realizados ensaios em escala piloto que comprovem a eficiência de outros sistemas.

Para camada dupla de areia e antracito, é recomendada espessura mínima de 25 cm de areia e 45 cm de antracito, tamanho efetivo de 0,40 a 0,45 mm de areia e 0,8 a 1,0 mm de antracito e coeficiente de uniformidade de 1,4 a 1,6 para areia e inferior ou igual a 1,4 para antracito (ABNT, 1992).

A duração da carreira de filtração, ou seja, o tempo de operação com produção de água filtrada entre as paradas para retrolavagem, pode variar de 12 a 96 h, mas idealmente deve ser maior que 24 h (ALLEY, 2007; CLEASBY, LOGSDON, 1999; CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO, 2003).

3.6.2 Operação e desempenho dos filtros rápidos

Os filtros rápidos normalmente operam com fluxo descendente e lavagem com água filtrada em contracorrente. No início da carreira de filtração, é comum a água filtrada apresentar picos de turbidez em função da água de lavagem remanescente no meio granular, que escoava carregando partículas soltas durante a retrolavagem. Além disso, partículas menores que os poros do meio, normalmente retidas durante a carreira de filtração, passam pelo filtro nessa fase inicial (DAVIS, 2010; DI BERNARDO, 2003).

Com o tempo, no entanto, a turbidez efluente do filtro segue uma curva decrescente até atingir valores baixos e aceitáveis para a água filtrada. Isso ocorre pois conforme a areia limpa retém partículas, ela se torna mais eficiente na filtração. Essa primeira fase, denominada de maturação do filtro, pode durar de 15 min até 2 h (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DAVIS, 2010; DI BERNARDO, 2003).

A partir de então, ocorre a produção de água com a qualidade desejada e turbidez dentro dos limites estabelecidos. À medida que a água é filtrada pelo meio granular, observa-se a colmatação do meio com a retenção de material particulado. A perda de carga no leito, portanto, aumenta no decorrer da carreira de filtração se a taxa for mantida constante (CLEASBY, LOGSDON, 1999).

A parada dos filtros para retrolavagem ocorre quando a perda de carga no leito granular alcança um valor máximo (igual à carga hidráulica disponível) ou quando há transpasse da turbidez da água efluente. De qualquer modo, ao fim da carreira de filtração, uma alta vazão de água filtrada (30 a 60 m³/m²h) é introduzida no sentido ascensional, durante 10 a 20 min, permitindo a expansão do leito até o ponto de fluidização e a consequente liberação das partículas retidas (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO, 2003; METCALF & EDDY, 2003).

Durante a operação normal, a turbidez do efluente do filtro pode ser mantida constante abaixo de 0,1 UNT, sendo que a turbidez da água decantada alimentada ao filtro pode variar de 1 a 10 UNT, com valor típico de 2 UNT (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DAVIS, 2010). Idealmente, deve-se trabalhar com turbidez de até 1 UNT na entrada do filtro para atingir valores menores que 0,1 UNT na água filtrada (AWWA, 2011).

No Brasil, segundo portaria do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011c), a água tratada para consumo humano, por exemplo, deve apresentar, após tratamento convencional (coagulação/floculação, decantação e filtração), turbidez menor que 0,5 UNT em 95% das amostras.

Além da turbidez, pode-se avaliar a eficiência do filtro rápido por meio da contagem de partículas na água filtrada, que oferece maior precisão quanto à presença de bactérias, cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium*, por exemplo. De modo geral, a remoção de micro-organismos é maximizada se a turbidez da água filtrada é menor ou igual a 0,1 UNT e o período de maturação do filtro for mínimo, idealmente menor que uma hora (CLEASBY, LOGSDON, 1999).

Quanto ao modo de operação, os filtros podem trabalhar com carga hidráulica constante ou variável e taxa de filtração constante ou declinante. O funcionamento com carga hidráulica variável permite que o nível de água suba à medida que as impurezas são retidas no filtro e a perda de carga aumenta. Com isso, a carga hidráulica disponível cresce até atingir um nível máximo, em que se encerra a carreira de filtração e o filtro deve passar por retrolavagem (CLEASBY, LOGSDON, 1999; METCALF & EDDY, 2003).

Nesse sistema, para assegurar um nível mínimo de água acima do meio filtrante no início da carreira de filtração, é necessário que o vertedor de saída se situe mais elevado ou na mesma altura do que o topo do leito de areia. Em geral, os filtros operando com carga hidráulica variável são de simples operação e manutenção (CLEASBY, LOGSDON, 1999).

Já os filtros com carga hidráulica constante operam com nível de água constante por meio do controle da vazão afluente ou efluente do filtro. Para tal, é necessário um sistema de controle de nível e vazão, o que representa um custo elevado e maior complexidade para o processo (CLEASBY, LOGSDON, 1999; DI BERNARDO, 2003).

Os filtros com taxa declinante têm como característica o decaimento da taxa de filtração no decorrer da carreira de filtração. Como a alimentação de água é submersa, todos os filtros de uma unidade operam praticamente com o mesmo nível. Assim, à medida que retém material particulado, o filtro recebe menor vazão de água, que é

direcionada a filtros mais limpos, com menor resistência do meio granular (CLEASBY, LOGSDON, 1999; DI BERNARDO, 2003).

3.6.3 Filtração rápida para o tratamento de efluentes

Embora amplamente empregados para o tratamento de águas superficiais, os filtros de areia podem ser aplicados como parte do tratamento terciário de efluentes visando ao reúso da água, o que vem sendo bastante explorado nas últimas décadas. A filtração pode ser utilizada no processo convencional, que possivelmente também envolve os processos de coagulação/floculação, decantação, adsorção com carvão ativado, abrandamento e desinfecção, ou como pré-tratamento para os sistemas de tratamento com membranas (CHEN *et al.*, 2005; METCALF & EDDY, 2003).

Quando utilizada no tratamento de efluentes, a filtração pode ser responsável por remover sólidos em suspensão residuais do tratamento biológico por lodos ativados ou filtros biológicos, como biomassa, e precipitados de fósforo com alumínio, ferro ou cálcio. Os filtros com meio granular ainda podem atuar na remoção de sólidos remanescentes do tratamento físico-químico de efluentes por coagulação/floculação. De todo modo, o tratamento de efluentes difere do tratamento de água uma vez que deve lidar com vazões e propriedades altamente variáveis e, muitas vezes, com altas concentrações de sólidos (CHEN *et al.*, 2005; METCALF & EDDY, 2003).

Dados da operação de filtros de areia para o tratamento do efluente do sistema de lodos ativados mostram, por exemplo, que quando a turbidez do efluente alimentado ao filtro é baixa (menor que 5 a 7 UNT), a água filtrada apresenta turbidez de 2 UNT ou menos. Já quando a turbidez na alimentação é alta (maior que 5 a 7 UNT), a turbidez da água filtrada é maior que 2 UNT e pode ser necessário adicionar algum agente químico para melhorar o processo de filtração e a retenção de material particulado (METCALF & EDDY, 2003).

3.7 Osmose inversa

A osmose inversa é um processo que utiliza membranas seletivas densas para separar solutos com baixa massa molar, como íons e pequenas moléculas orgânicas, de soluções aquosas a partir da aplicação de altas pressões. O permeado consiste na água purificada ou desmineralizada, enquanto o concentrado é a solução aquosa com os íons

rejeitados pela membrana em alta concentração. Por isso, também pode ser denominado rejeito salino (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SCOTT, 1995).

Os solutos retidos pelas membranas de osmose inversa podem ter de 0,1 a 1 nm (1 a 10Å), o que inclui íons como sódio, cloreto, cálcio e magnésio, os principais alvos do tratamento de osmose inversa. Outros componentes também podem ser removidos, como matéria orgânica natural dissolvida, compostos orgânicos sintéticos (pesticidas) e contaminantes específicos, como nitrato, nitrito, arsênio e selênio, por exemplo (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SCOTT, 1995; TAYLOR, WIESNER, 1999).

Os módulos de osmose inversa são geralmente membranas em espiral ou feixes de fibra oca de acetato de celulose ou poliamida que operam com fluxo tangencial. A pressão aplicada à alimentação pode variar de 5 a 80 bar e a rejeição pode chegar a mais de 99% para sais monovalentes e mais de 99,5% para sais divalentes (BAKER, 2004; CRITTENDEN *et al.*, 2012; SCOTT, 1995).

O desempenho da osmose inversa está diretamente relacionado à qualidade da água alimentada aos módulos. Por isso, todo sistema envolve um pré-tratamento adequado para minimizar a possibilidade de incrustações e de degradação das membranas. Normalmente, a alimentação da osmose inversa deve ser livre de sólidos suspensos, micro-organismos e cloro livre, por exemplo, a fim de prolongar a vida útil dos módulos e elevar a eficiência do tratamento (KUCERA, 2010; TAYLOR, WIESNER, 1999).

As possíveis aplicações dos sistemas de osmose inversa incluem a dessalinização de água do mar e águas salobras, a produção de água potável, a produção de água com alta pureza para uso industrial (indústria de microeletrônicos e farmacêuticas, produção de bebidas, alimentação de caldeiras), a concentração de soluções nas indústrias alimentícia e farmacêutica, o tratamento de efluentes para recuperação de compostos de interesse como metais ou corantes (indústria têxtil) e o tratamento de efluentes para reúso (CRITTENDEN *et al.*, 2012; KUCERA, 2010; PORTER, 1990; SCOTT, 1995).

3.7.1 SDI – *Silt Density Index*

O SDI é um índice criado para auxiliar na avaliação da qualidade da água alimentada aos sistemas de osmose inversa. O índice proporciona um indicativo da possibilidade de inscrustação das membranas devido à deposição de material suspenso e coloidal contido na água de alimentação, possivelmente matéria orgânica, algas e

precipitados de hidróxido de ferro, por exemplo. Por ser um teste simples, é a ferramenta mais utilizada para medir o potencial de incrustação dos sistemas de osmose inversa, tanto pelos fabricantes como pelos operadores dos módulos (BAKER, 2004).

O teste para determinação do SDI é padronizado pela norma D4189 – 07 (ASTM INTERNATIONAL, 2014) e consiste em permear a água por uma membrana de microfiltração de 0,45 µm a pressão constante de 2,07 bar com fluxo transversal (filtração *dead-end*) e quantificar a queda do fluxo de permeado em determinado tempo. O teste é aplicável para águas com baixa turbidez (< 1 UNT), como águas subterrâneas, filtradas ou clarificadas.

Segundo a norma, o sistema deve contar com uma válvula para controle de pressão, um manômetro e um suporte para a membrana. A membrana utilizada no teste deve ser branca, hidrofílica, composta de nitrato de celulose (50-75%) e acetato de celulose, com diâmetro médio de poro de 0,45 µm e diâmetro de 47 mm (ASTM INTERNATIONAL, 2014).

Assim que é aberta a válvula de alimentação, o teste se inicia com a contagem do tempo e a coleta de permeado em uma proveta graduada. Cronometra-se o tempo para coletar uma amostra, normalmente 500 mL, de permeado (t_i). Após um tempo T do início do teste, cronometra-se novamente o tempo para recolher o mesmo volume de permeado (t_f). Com isso, o SDI é calculado a partir da Equação 3.1, em que t_i é o intervalo de tempo necessário para coletar 500 mL no início do teste, t_f é o intervalo de tempo necessário para coletar o mesmo volume no final do teste e T é o intervalo de tempo entre as coletas, em minutos.

$$SDI_T = \frac{100 \left(1 - \frac{t_i}{t_f} \right)}{T} \quad (3.1)$$

Apesar de o SDI_{15} ($T = 15$ min) ser mais comum, amplamente utilizado pelos fabricantes de membranas de osmose inversa, outros intervalos podem ser utilizados, como 5 ou 10 min. Do mesmo modo, podem ser adotados outros volumes de permeado para coleta, como 100 ou 250 mL, quando a incrustação da membrana e a consequente queda do fluxo de permeado ocorrem de maneira muito rápida.

No caso de se trabalhar com intervalo de 15 min, o SDI pode variar de 0, quando o tempo inicial e final são iguais, a 6,67, quando o tempo final é considerado infinito em

relação ao inicial. Quanto maior o valor do SDI, maior foi a queda do fluxo de permeado em 15 min, ou seja, maior o depósito de material na membrana e a tendência de incrustações, ou seja, pior a qualidade da água para a osmose inversa.

A Tabela 3.14 mostra as faixas de valores de SDI_{15} usualmente utilizadas pelos fabricantes de membranas para prever o desempenho da osmose inversa quanto a incrustações e à necessidade de limpeza.

Tabela 3.14 – Valores de SDI_{15} da alimentação e seu significado para as membranas de osmose inversa.

Valor	Interpretação
$SDI_{15} < 1$	deposição de material coloidal não é um problema, vários anos sem necessidade de limpeza
$SDI_{15} < 3$	vários meses sem necessidade de limpeza
$3 < SDI_{15} < 5$	deposição de material particulado pode ser um problema frequente, são necessárias limpezas regulares
$SDI_{15} > 5$	inaceitável, é necessário melhorar o pré-tratamento

Fonte: BAKER (2004).

O SDI máximo aceitável para a água que entra no sistema de osmose inversa pode depender ainda do tipo de configuração das membranas. De acordo com os fabricantes, os módulos em espiral normalmente requerem $SDI_{15} < 5$, enquanto o arranjo com fibra oca exige $SDI_{15} < 3$ por ser mais suscetível a incrustações (BAKER, 2004; PORTER, 1990).

Em geral, recomenda-se manter o SDI_{15} abaixo de 5, porém, para melhor operação e minimização das incrustações na membrana de osmose inversa, é preferível trabalhar com $SDI_{15} < 3$ (DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS, 2011; KUCERA, 2010).

Diversos pré-tratamentos podem ser aplicados para aumentar a qualidade da água e reduzir o SDI para a osmose. O tratamento convencional de águas superficiais (coagulação/floculação, decantação e filtração), por exemplo, é geralmente capaz de produzir água com $SDI_{15} < 5$. Já a microfiltração ou a ultrafiltração de águas superficiais ou efluentes secundários (biorreatores com membranas) podem fornecer água com $SDI_{15} < 3$, possivelmente menor que 1 (DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS, 2011).

A avaliação da membrana ao final do teste de SDI pode ainda fornecer um indicativo do material responsável pelas incrustações, de modo que o melhor pré-tratamento seja selecionado. Um filme amarelo na membrana, por exemplo, é característico de matéria orgânica ou ferro, vermelho a marrom também pode representar ferro e preto pode indicar a presença de manganês (KUCERA, 2010).

Além dos valores de SDI, os fabricantes costumam estabelecer um limite de turbidez para a água alimentada aos módulos de osmose inversa, normalmente 1 UNT. No entanto, uma turbidez baixa (< 1 UNT) não significa necessariamente um SDI baixo (menor que 5) (DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS, 2011; KUCERA, 2010).

3.7.2 Pré-tratamento para a osmose inversa

Para maximizar a eficiência e a duração das membranas de osmose inversa, a água deve passar por processos de pré-tratamento adequados. Alguns critérios estabelecidos para a alimentação dos sistemas de osmose inversa, apresentados na Tabela 3.15, são utilizados como regras gerais para diminuir a ocorrência de incrustações e a consequente perda de produtividade dos módulos.

Tabela 3.15 – Parâmetros gerais recomendados para a alimentação da osmose inversa quando são utilizadas membranas de poliamida.

Parâmetro	Unidade	Valor
Turbidez	UNT	< 1
SDI ₁₅	-	< 5
COT	mg/L	< 3
DQO	mg/L	< 10
Cloro livre	mg/L	< 0,02
pH	-	2 a 12
Cor	uH	< 3

Fonte: KUCERA (2010).

COT: carbono orgânico total; DQO: demanda química de oxigênio.

O principal objetivo dos sistemas de pré-tratamento normalmente é remover todo material particulado, que se for enviado à osmose inversa pode depositar nas membranas, causando incrustações e o aumento progressivo da perda de carga. Nesse sentido, dois parâmetros são utilizados para monitorar a alimentação: turbidez e SDI. A turbidez deve

ser menor que 1 UNT, inclusive para assegurar a garantia por parte dos fabricantes das membranas. Idealmente, deve-se trabalhar com turbidez abaixo de 0,5 UNT. O SDI₁₅ não deve ser superior a 5, mas preferencialmente deve ser menor que 3 (AWWA, 2007; KUCERA, 2010).

A concentração de matéria orgânica, controlada em termos de COT e DQO, é limitada para evitar a sua adsorção nas membranas, a proliferação de micro-organismos e a formação de biofilme (*biofouling*). Os principais compostos orgânicos responsáveis pela incrustação das membranas são moléculas dissolvidas de alta massa molar, como ácidos húmicos e fúlvicos, assim como proteínas e polissacarídeos. Normalmente, a matéria orgânica também é responsável pela cor da água, devido às substâncias húmicas. Logo, o controle de cor também pode ser feito como forma de evitar as incrustações (AWWA, 2007; KUCERA, 2010).

Para evitar a formação de biofilme na superfície das membranas, pode ser necessária a adição de um agente biocida, geralmente cloro, na fase de pré-tratamento. No entanto, antes da osmose inversa é feita a remoção do cloro residual, normalmente pela adição de metabissulfito de sódio, pois o cloro livre pode atacar e degradar as membranas de poliamida (AWWA, 2007; BAKER, 2004; KUCERA, 2010).

Outros componentes também podem ser alvo do pré-tratamento, como íons inorgânicos que podem precipitar na forma de sais na membrana (*scaling*). São eles: cálcio, bário, estrôncio, sulfatos, carbonatos e silicatos. Para mitigar o fenômeno de *scaling*, é comum a dosagem de anti-incrustantes na água que é alimentada à osmose inversa (AWWA, 2007).

O tipo de pré-tratamento a ser aplicado depende da qualidade da água ou efluente a ser tratado. No entanto, em praticamente todos os sistemas de osmose inversa, como pré-tratamento fundamental, é instalado um filtro cartucho antes da bomba de alimentação, com o propósito de remover eventuais partículas da água e proteger as bombas de alta pressão e as próprias membranas. Em geral, os cartuchos utilizados apresentam retenção nominal de 5 µm, mas outros tamanhos como 1 ou 3 µm podem ser empregados quando se tem sílica coloidal ou silicatos presentes na água (AWWA, 2007; KUCERA, 2010).

Os possíveis pré-tratamentos para a osmose inversa podem ser divididos em dois grupos: pré-tratamento convencional (processos físico-químicos como coagulação/floculação, decantação e filtração em meio granular) e pré-tratamento com processos de separação por membranas (microfiltração e ultrafiltração).

Um fluxograma típico do pré-tratamento convencional consiste em uma etapa de coagulação/floculação seguida de decantação e filtração rápida em um ou dois estágios. Esses sistemas são estáveis, relativamente baratos e facilmente operados quando não há grandes variações na qualidade da água bruta (WOLF *et al.*, 2005).

A etapa de decantação após a coagulação/floculação pode ser eliminada se a concentração de sólidos suspensos não for muito alta, como em águas com turbidez menor que 20 UNT. Nesse caso, a água coagulada segue direto para a filtração rápida para remoção de material particulado (AWWA, 2007).

Quando se adicionam agentes coagulantes e floculantes no pré-tratamento, no entanto, deve-se considerar o efeito negativo que concentrações residuais desses produtos podem ter na osmose inversa. A dosagem ótima deve ser estabelecida periodicamente por meio do *jar test*, uma vez que a qualidade das águas superficiais pode variar significativamente no decorrer da operação (AWWA, 2007).

Dentre os sais de ferro e alumínio tipicamente utilizados como coagulantes, o PAC (cloreto de polialumínio) destaca-se por apresentar alta eficiência em uma faixa ampla de pH (5 a 8). O PAC resulta em possibilidade mínima de incrustação das membranas se utilizado em concentração adequada e se os precipitados de alumínio formados são completamente removidos na decantação e no filtro de areia (AWWA, 2007; GABELICH *et al.*, 2006).

Alumínio residual pode reagir com sílica e agentes anti-incrustantes causando a deposição de coloides, como silicatos, fosfatos e hidróxidos, nas membranas de osmose inversa. Por isso, é recomendado manter a concentração de alumínio abaixo de 50 µg/L na alimentação da osmose inversa, de modo a evitar incrustações coloidais. Nesse sentido, o PAC é mais eficiente que o sulfato de alumínio, por exemplo, uma vez que não reage com os agentes anti-incrustantes para formar precipitados nas membranas (GABELICH *et al.*, 2006; SARI, CHELLAM, 2016).

A incrustação devido à deposição de matéria inorgânica (alumínio, cálcio e fósforo) pode ser inclusive o principal motivo da queda do fluxo na osmose inversa. Por isso, o controle da dosagem do agente de coagulação é de extrema importância para a operação satisfatória dos módulos de osmose inversa (SARI, CHELLAM, 2016).

Quanto aos polieletrólitos adicionados como floculantes, se necessários, são recomendados os aniônicos ou não iônicos, uma vez que os polímeros catiônicos podem incrustar rapidamente as membranas de osmose inversa, normalmente carregadas

negativamente. Em geral, procura-se trabalhar sem a adição de polieletrólitos ou com concentrações bastante reduzidas, de até 0,2 mg/L (AWWA, 2007).

Algumas desvantagens podem ser atribuídas ao pré-tratamento convencional, como a dificuldade em se manter $SDI_{15} < 3$ na alimentação da osmose inversa e oscilações na qualidade do permeado quando há grandes variações na qualidade da água bruta, baixa eficiência de remoção de partículas menores que 10-15 μm e possibilidade de incrustação das membranas de osmose inversa devido à adição de coagulantes e floculantes em excesso (WOLF *et al.*, 2005).

O pré-tratamento com membranas pode empregar microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF). Ambos são processos capazes de remover sólidos suspensos e turbidez, como é necessário para a osmose inversa, além de micro-organismos. As membranas de MF possuem diâmetro médio de poro entre 0,1 e 10 μm e podem reter algas, cistos e oocistos de protozoários e algumas bactérias e vírus (BAKER, 2004; PORTER, 1990; TAYLOR, WIESNER, 1999).

Já as membranas de UF possuem diâmetro de 0,001 a 0,1 μm e podem reter ainda macromoléculas, como proteínas, coloides e grande parte das bactérias e vírus. Normalmente, sua especificação se dá pela massa molecular de corte, que representa a massa molecular de um composto, normalmente uma proteína, com 90% de rejeição naquela membrana. Na ultrafiltração, a massa molecular de corte pode variar de 1 a 1000 kDa (BAKER, 2004; METCALF & EDDY, 2003; PORTER, 1990; TAYLOR, WIESNER, 1999).

Os processos de microfiltração e ultrafiltração podem ocorrer com fluxo transversal (filtração *dead-end*) ou tangencial, em módulos de placa e quadro ou feixes de fibra oca. A pressão aplicada normalmente é baixa, de 0,2 a 1 bar, e pode ser positiva ou negativa (vácuo). A retrolavagem das membranas é feita com frequência em intervalos de 15 a 90 min. A limpeza química também pode ser necessária, porém com menor frequência (intervalo de dias até meses) (CRITTENDEN *et al.*, 2012; TAYLOR, WIESNER, 1999).

Na prática, a microfiltração é equivalente ao processo de coagulação/floculação e filtração rápida, cujo principal objetivo é a remoção de material particulado. A microfiltração, no entanto, é um sistema mais compacto, robusto e automatizado, capaz de produzir água com a qualidade desejada independente da qualidade da água alimentada (CRITTENDEN *et al.*, 2012; KUCERA, 2010).

Variações na concentração de sólidos suspensos da água bruta, por exemplo, afetam a quantidade de coagulante necessária em um processo convencional, porém não influenciam o modo de operação das membranas. Além disso, a microfiltração não requer adição regular de insumos como coagulantes, floculantes e ácido ou base para correção de pH. Por isso, é um processo que requer menor esforço operacional e menor gasto com insumos, assim como ocupa menor área na estação de tratamento (CRITTENDEN *et al.*, 2012; KUCERA, 2010).

A ultrafiltração apresenta as mesmas vantagens da microfiltração quanto à estabilidade e automação do processo e é ainda mais eficiente na remoção de sólidos suspensos e coloidais da água. Normalmente, emprega módulos de fibra oca submersos e baixas pressões (até 0,8 bar) para fornecer água com $SDI_{15} < 2,5$, possivelmente menor que 1, sólidos suspensos totais menor que 2 mg/L e turbidez menor que 0,1 UNT, podendo ser menor que 0,02 UNT (BREHANT *et al.*, 2002; KUCERA, 2010; WOLF *et al.*, 2005).

A grande vantagem dos processos de pré-tratamento com membranas, MF ou UF, é a garantia da produção de água com qualidade adequada para a osmose inversa. Com isso, reduz-se a ocorrência de incrustações, as limpezas são menos frequentes e estende-se a vida útil das membranas de osmose inversa, o que representa uma grande economia no tratamento (BREHANT *et al.*, 2002; GABELICH *et al.*, 2003; JAMALY *et al.*, 2014; WOLF *et al.*, 2005). O pré-tratamento com microfiltração ou ultrafiltração, inclusive, só é justificado se associado com uma redução de custos na osmose inversa (BONNÉLYE *et al.*, 2008).

Por isso, é mais comum sua aplicação no tratamento de efluentes do tratamento biológico, em que a água apresenta maior potencial de incrustação e é necessário garantir o bom funcionamento dos módulos de osmose inversa para reúso (PEARCE, 2007). Diversos estudos já apontaram a microfiltração e a ultrafiltração como pré-tratamento viável e eficaz para efluentes secundários visando ao reúso (DÍAZ *et al.*, 2017; HWANG *et al.*, 2013; JOO *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2002; KIM, J. *et al.*, 2008; ORDÓÑEZ *et al.*, 2011; QIN *et al.*, 2009; SHANG *et al.*, 2011; UJANG *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2011).

Nos sistemas de dessalinização de água do mar, estima-se que quando é feito o pré-tratamento com ultrafiltração, as membranas de osmose inversa passam por uma ou duas limpezas químicas por ano, enquanto o pré-tratamento convencional exige de 4 a 12 limpezas químicas por ano, elevando os custos de operação da osmose inversa. Logo, o pré-tratamento convencional também demanda reposição mais frequente das membranas

de osmose inversa, o que se traduz em uma taxa de reposição cerca de 50% maior em relação aos sistemas operando com MF ou UF (PEARCE, 2007; WOLF *et al.*, 2005).

O investimento inicial relativo ao sistema de osmose inversa também é maior quando se utiliza o pré-tratamento convencional, pois as membranas estão mais sujeitas a incrustações. Logo, o fluxo de permeado é menor e é necessária a instalação de um número maior de módulos (BREHANT *et al.*, 2002; PEARCE, 2007; VEDAVYASAN, 2007; WOLF *et al.*, 2005).

Por outro lado, o investimento inicial para o pré-tratamento convencional é até 30% menor em relação ao pré-tratamento com membranas, assim como os gastos com energia são reduzidos, uma vez que são utilizados processos com ação da gravidade. Quanto à área ocupada pelos módulos de MF ou UF, estima-se que corresponde a 30-60% da área ocupada pelo pré-tratamento convencional (JAMALY *et al.*, 2014; PEARCE, 2007; VEDAVYASAN, 2007; WOLF *et al.*, 2005).

A utilização de membranas de microfiltração e ultrafiltração como pré-tratamento, no entanto, possui algumas limitações, como a incrustação das membranas de MF e UF e a consequente perda de produtividade quando se opera com águas superficiais ou efluentes muito poluídos. Por isso, pode ser necessário acoplar o tratamento convencional aos processos com membranas de microfiltração ou ultrafiltração para se obter um pré-tratamento satisfatório para a osmose inversa (BAEK, CHANG, 2009; BONNÉLYE *et al.*, 2008; SAKOL, KONIECZNY, 2004).

Nesse caso, as etapas de coagulação e filtração são responsáveis por reter material particulado suspenso e coloidal, reduzindo as incrustações nos poros e a deposição de coloides nas membranas de microfiltração (SAKOL, KONIECZNY, 2004) e ultrafiltração (BAEK, CHANG, 2009). Outro processo utilizado como pré-tratamento é a flotação por ar dissolvido, capaz de controlar a incrustação, aumentar o fluxo de permeado e, com isso, a produtividade dos módulos de ultrafiltração (BONNÉLYE *et al.*, 2008; HENTHORNE, BOYSEN, 2015).

3.8 Processos oxidativos avançados

As técnicas convencionais de oxidação utilizam agentes como cloro, permanganato, peróxido de hidrogênio e ozônio para a degradação de poluentes e a desinfecção da água (AMETA *et al.*, 2012). No entanto, nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se destacando como solução no tratamento de água e

efluentes. Os POAs foram definidos por GLAZE *et al.* (1987) como “processos oxidativos que envolvem a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para afetar o tratamento de água”.

Com a geração de radicais hidroxila altamente reativos, os POAs apresentam elevada capacidade de degradação de matéria orgânica e são aplicados especialmente para degradar compostos orgânicos complexos encontrados nos efluentes, os quais são tóxicos ou resistentes ao tratamento biológico. Comparando os potenciais de oxidação de diversos agentes oxidantes apresentados na Tabela 3.16, é possível perceber que a geração de radicais hidroxila pelos POAs confere ao tratamento maior potencial de oxidação de matéria orgânica em relação a processos oxidativos convencionais.

Tabela 3.16 – Potencial de oxidação de diversos agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (eV)	
•OH	Radical hidroxila	2,80
O	Oxigênio atômico	2,42
O ₃	Ozônio	2,08
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	1,78
HO ₂ •	Radical peridroxila	1,70
MnO ₄ ⁻	Permanganato	1,68
HClO	Ácido hipocloroso	1,48
Cl ₂	Cloro	1,36
O ₂	Oxigênio	1,23

Fontes: LIDE (2007) e PARSONS (2004).

Contudo, apesar de oxidar compostos que não seriam degradados por processos convencionais como a cloração e a ozonização, os processos oxidativos avançados não são utilizados para desinfecção da água, visto que os radicais hidroxila possuem curto tempo de meia-vida, ou seja, reagem muito rapidamente e logo são extintos (DENG, ZHAO, 2015).

Já em relação a processos físico-químicos convencionais utilizados para o tratamento de efluentes, como separação por membranas ou adsorção com carvão ativado, os POAs são mais vantajosos uma vez que são capazes de modificar a matéria, degradando os poluentes ao invés de apenas separá-los. A oxidação química representa,

portanto, uma solução permanente para o problema, eliminando a necessidade de esforços para a destinação final adequada dos contaminantes (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os processos oxidativos avançados podem degradar completamente a matéria orgânica, ou seja, levar à mineralização, ou apenas oxidar parcialmente os compostos orgânicos presentes. Muitas vezes, a oxidação parcial a componentes mais simples já torna as substâncias menos tóxicas e/ou adequadas ao tratamento biológico (METCALF & EDDY, 2003).

Embora muito eficientes, os POAs aplicados ao tratamento de efluentes não devem substituir completamente o tratamento biológico devido ao custo associado aos reagentes. O sistema ideal, portanto, integra os processos oxidativos com o biológico, como pré ou pós-tratamento, a fim de degradar substâncias tóxicas ou recalcitrantes (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os radicais hidroxila atacam a maior parte das moléculas orgânicas com taxas de reação da ordem de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (ANDREOZZI *et al.*, 1999; DENG, ZHAO, 2015). Diversos fatores podem afetar a taxa de oxidação, como a concentração de radicais gerados, a concentração de oxigênio e a concentração de poluentes. A concentração de radicais, por sua vez, é dependente de pH, temperatura, presença de íons, tipo de poluente e presença de sequestradores, como o íon bicarbonato (PARSONS, 2004).

Como são altamente reativos, os radicais hidroxila são pouco seletivos, o que é bastante vantajoso para o tratamento de efluentes, uma vez que, normalmente, está presente uma grande diversidade de compostos poluentes que se deseja oxidar. Outras vantagens dos POAs são a operação a pressão e temperatura ambientes, a geração de pouco ou nenhum resíduo (com exceção dos processos Fenton e foto-Fenton) e a aplicabilidade a concentrações bastante baixas de poluentes (AMETA *et al.*, 2012; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Além disso, os POAs ainda apresentam grande versatilidade quanto às tecnologias disponíveis para a obtenção dos radicais hidroxila. Os sistemas capazes de gerar esses radicais são diversos e podem ser divididos, de maneira geral, em homogêneos ou heterogêneos e sem ou com aplicação de radiação, conforme mostra a Tabela 3.17. Como possuem tempo de vida muito curto, os radicais são gerados *in situ* a partir da combinação de agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2), radiação (UV) e catalisadores (Fe^{2+} , TiO_2) (DENG, ZHAO, 2015).

Tabela 3.17 – Processos oxidativos possíveis para o tratamento de efluentes.

	<i>Sem radiação</i>	<i>Com radiação</i>
<i>Homogêneos</i>	O ₃	O ₃ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV
	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	Tipo-Fenton (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂)	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
<i>Heterogêneos</i>	Eletro-Fenton	Fotocatálise (TiO ₂ /UV) TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Fontes: AMETA *et al.* (2012), ANDREOZZI *et al.* (1999), DENG e ZHAO (2015) e HUANG *et al.* (1993).

Dentre os processos listados, apenas a ozonização (O₃) não é necessariamente um processo oxidativo avançado, pois o mecanismo de degradação pode variar com as condições reacionais (pH e temperatura) e a composição química do meio. Em pH baixo, espera-se a reação direta do ozônio molecular, altamente seletivo. Já em meio alcalino, normalmente ocorre a formação do radical hidroxila para oxidação indireta, configurando um POA por vezes denominado O₃/OH⁻ (DEZOTTI, 2008; HUANG *et al.*, 1993).

A adição de peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) favorece a decomposição do ozônio e a formação de radicais hidroxila, assim como a aplicação de radiação ultravioleta (O₃/UV) a 254 nm proporciona a formação de H₂O₂ a partir da fotólise do ozônio, podendo gerar ainda mais radicais OH. Ou seja, a presença de outros agentes oxidantes (H₂O₂) e radiação (UV) nos sistemas de ozonização potencializa a oxidação da matéria orgânica uma vez que são formados mais radicais hidroxila (ANDREOZZI *et al.*, 1999; DENG, ZHAO, 2015).

Os processos com reagente Fenton consistem na reação do ferro na forma Fe²⁺ com o H₂O₂ em meio ácido para produzir os radicais hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio e da oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺. Para otimizar a concentração de radicais OH, é necessário determinar a quantidade ótima de peróxido de hidrogênio e ferro a serem adicionados, assim como o pH ótimo, geralmente em torno de 3 (AMETA *et al.*, 2012; DENG, ZHAO, 2015).

Os íons Fe³⁺ formados no processo Fenton dificilmente são regenerados a Fe²⁺ e acumulam no sistema na forma de complexos. Logo, para remover o ferro residual ao final do tratamento, é necessário elevar o pH para precipitar o ferro na forma de óxido de ferro, formando um lodo químico que deve ser separado e encaminhado para disposição adequada, o que representa um custo adicional a ser considerado (DENG, ZHAO, 2015; DEZOTTI, 2008).

Por outro lado, o reativo de Fenton possui a vantagem de ser um processo muito simples; utiliza ferro, um metal relativamente barato e não tóxico, e peróxido de hidrogênio, composto de fácil manuseio e que não representa riscos ao meio ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Já o processo foto-Fenton, que consiste em aplicar radiação UV (até 600 nm, podendo ser utilizada luz solar) no sistema Fenton, permite a regeneração dos íons Fe^{3+} , reduzindo-os para Fe^{2+} , e possibilita assim a geração contínua de radicais hidroxila (AMETA *et al.*, 2012; DENG, ZHAO, 2015).

Especificamente para o tratamento de lixiviado, já foram investigados diversos processos oxidativos, como ozonização, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , Fenton, foto-Fenton, Fenton-like e eletro-Fenton, com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica para o tratamento biológico, oxidar diretamente a matéria orgânica e/ou degradar compostos recalcitrantes após o tratamento biológico (DENG, 2009; SU-HUAN *et al.*, 2016).

De modo geral, os processos oxidativos são capazes de remover a cor do lixiviado, normalmente forte devido à presença de compostos orgânicos como ácidos húmicos. O radical hidroxila gerado nos POAs é capaz de quebrar as moléculas orgânicas complexas de alta massa molar, como os ácidos húmicos, em moléculas menores e mais simples, eliminando a cor característica do lixiviado (DENG, 2009).

Em contrapartida, muitas vezes os POAs não são eficientes para remover nitrogênio amoniacal. O nitrogênio amoniacal pode, entretanto, ser removido por arraste em pH alcalino quando o meio é aerado ou ozonizado. Nesses casos, inclusive, é comum a formação de espuma se houver surfactantes no lixiviado, o que se torna um problema operacional para o processo. A formação de espuma pode ocorrer também em pH ácido, uma vez que há a decomposição de compostos inorgânicos (carbonatos e bicarbonatos) presentes no lixiviado com a liberação de CO_2 . Caso os compostos inorgânicos não sejam removidos pela acidificação do meio, podem reagir a altas taxas com os radicais OH gerados, inibindo a oxidação da matéria orgânica (DENG, 2009).

Os POAs mais investigados para o tratamento de lixiviado são os baseados em ozônio e no reativo de Fenton, sendo esse último o que apresentou, na maior parte dos estudos, a maior eficiência em termos de redução de DQO. Na revisão publicada por DENG (2009), foi encontrada uma remoção média de 53% de DQO do lixiviado por ozonização e de 71% por Fenton. Já SU-HUAN *et al.* (2016), na sua revisão, encontraram

valores de remoção de DQO entre 23 e 72% para os processos baseados em ozônio e entre 55 e 93% para os baseados no processo Fenton.

O tratamento mais eficiente, que apresentou remoção de DQO de 93%, foi o foto-Fenton com luz solar. Ainda que utilize luz solar, é um tratamento de alto custo devido ao ajuste de pH necessário e à geração de lodo químico, que deve ser tratado e disposto adequadamente. Por isso, os processos com ozônio ainda são, normalmente, de menor custo que os processos Fenton, embora menos eficientes na degradação do lixiviado (SU-HUAN *et al.*, 2016).

Na Tabela 3.18, são relacionados e detalhados os principais e mais recentes trabalhos utilizando ozonização e Fenton para o tratamento de lixiviado. O processo Fenton, realizado em pH em torno de 3, apresenta maior eficiência em termos de remoção de DQO (83%) quando se aplica, dentre os estudos avaliados, a maior relação $H_2O_2:Fe^{2+}$ (3:1). Nesse caso, foi observado em escala piloto um aumento de mais de quatro vezes da biodegradabilidade (DBO_5/DQO) do lixiviado (ZHANG *et al.*, 2013).

Já a ozonização, realizada em meio alcalino (pH 8,5-9), apresentou eficiência máxima de 36% de redução de DQO, com aumento de 10 vezes da biodegradabilidade do lixiviado (CORTEZ *et al.*, 2010). De maneira geral, os POAs são mais apropriados para o tratamento do lixiviado do que os oxidantes simples, como O_3 ou H_2O_2 , os quais não são capazes de degradar de maneira significativa a matéria orgânica recalcitrante (SU-HUAN *et al.*, 2016).

3.9 Complexo industrial

Este trabalho buscou otimizar o tratamento de água e efluentes de um complexo industrial localizado no Rio de Janeiro. As principais características da água captada do rio e dos efluentes gerados na indústria, assim como os sistemas de tratamento empregados atualmente, serão detalhadas a seguir.

Tabela 3.18 – Revisão dos estudos de tratamento de lixiviado por ozonização e Fenton.

Referência	DQO (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	DBO ₅ /DQO	Tratamento	Remoção DQO	Remoção N-NH ₄ ⁺	DBO ₅ /DQO final	Condições
CORTEZ <i>et al.</i> (2010)	743	714	0,01	O ₃	36%	21%	0,10*	112 mgO ₃ /L; pH 9; 60 min
AKEN <i>et al.</i> (2011)	5020 – 5120	N/D	N/D	O ₃	30%	N/D	N/D	1,3 gO ₃ /gDQO; pH 9
				Fenton	58%	N/D	N/D	pH 3; 30 min; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:2; 1 M H ₂ O ₂
AMR e AZIZ (2012)	2180	1065	0,03	O ₃	15%	0	N/D	80 mgO ₃ /L; pH 8,5; 60 min
				Fenton	55%	7%	N/D	pH 3; 120 min; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:1; 0,05 M H ₂ O ₂
ZHANG <i>et al.</i> (2013)	3008 – 4404	530 – 752	0,09 – 0,12	Fenton	83%	10%**	0,42**	pH 3; 60 min; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 3:1; 0,06 M H ₂ O ₂

DBO: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio.

N/D: informação não disponível.

*valor aproximado obtido de gráfico.

**valor obtido em escala piloto.

3.9.1 Caracterização da água captada e dos efluentes gerados

3.9.1.1 Água do rio

Água para uso industrial é captada do rio adjacente ao complexo, o qual deve ser enquadrado, de acordo com a resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), como classe 2 (RIO DE JANEIRO, 1977, 2005). Ou seja, as águas do rio devem ser próprias ao abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação, à aquicultura e à pesca. Para tal, a legislação estabelece alguns critérios de controle, como $DBO_5 < 5 \text{ mg/L}$ e $OD > 5 \text{ mg/L}$ (BRASIL, 2005).

No entanto, o monitoramento da qualidade da água do rio, realizado pelo órgão estadual de meio ambiente (INEA), indica o alto grau de poluição e degradação do rio. Todos os pontos de amostragem apresentaram, em março de 2017, DBO_5 e concentração de coliformes termotolerantes muito acima do estabelecido na legislação (BRASIL, 2005), assim como valores de oxigênio dissolvido iguais ou muito próximos a zero (RIO DE JANEIRO, 2017). A água captada do rio e analisada no complexo industrial apresentou, entre janeiro e julho de 2017, DQO média de $91 \pm 48 \text{ mg/L}$, com máximo de 288 mg/L .

3.9.1.2 Efluente sanitário

O efluente sanitário (ES) corresponde ao esgoto gerado no complexo industrial, proveniente de banheiros, cozinhas e da limpeza de áreas comuns, em conjunto com o efluente de utilidades, como torres de resfriamento. Atualmente, representa a maior vazão que chega à estação de tratamento de efluentes, de cerca de $7 \text{ m}^3/\text{h}$, e é composto principalmente de matéria orgânica biodegradável, com DQO entre 100 e 200 mg/L , podendo apresentar sólidos suspensos e organismos patogênicos.

3.9.1.3 Efluente industrial

O efluente industrial é resultante da produção de defensivos agrícolas: inseticidas, fungicidas, herbicidas e acaricidas, além de raticidas e reguladores de

crescimento. Os produtos são obtidos a partir da mistura de ingredientes ativos e demais componentes, como solventes, aditivos e adjuvantes. Ao todo, são cerca de 150 produtos fabricados em regime de batelada.

O efluente líquido gerado na produção provém da descontaminação de equipamentos e linhas com água desmineralizada e solvente ao fim de cada batelada, assim como da lavagem de peças e acessórios. Logo, contém ingredientes ativos da formulação de pesticidas, podendo ser tóxico e apresentar elevada carga orgânica.

Antes de seguir para o tratamento biológico, portanto, o efluente da produção de defensivos agrícolas passa por pré-tratamento com carvão ativado em pó. O efluente é alimentado a um tanque de mistura, juntamente com o carvão ativado, e o meio é agitado por 24 h com injeção de ar comprimido.

Em seguida, a suspensão passa por um filtro prensa e a torta com o carvão ativado utilizado segue para incineração. O efluente pré-tratado (EPT) deve apresentar DQO < 3.500 mg/L e toxicidade (CE 50) superior a 25% para ser enviado à estação de tratamento de despejos industriais (ETDI). A vazão aproximada de efluente industrial pré-tratado que chega à ETDI é de 7 m³/d.

3.9.1.4 Lixiviado

O aterro industrial localizado no complexo industrial recebe resíduos classe I – perigosos e está em operação há mais de 30 anos. Atualmente, o aterro conta com uma célula aberta, 4-B, e quatro já finalizadas, totalizando uma área de cerca de 25 hectares. A cobertura do solo é feita com uma camada de argila compactada e uma manta de polietileno. No entorno do aterro, é feito o controle de qualidade da água do lençol freático por meio de poços de monitoramento. Os resíduos dispostos são entulhos de demolição de áreas industriais, resíduos inorgânicos de processos produtivos (cinzas de coque, borra de plantas de cloro, restos de minérios podendo conter Cr³⁺), catalisadores desativados, cinzas de incinerador, tortas de filtros da estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) e da estação de tratamento de água (ETA).

O lixiviado gerado é bombeado diretamente para a estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) e a sua vazão pode chegar até 600 m³/semana, com média de 60 m³/semana em período seco e 400 m³/semana em período úmido. As principais características físico-químicas do lixiviado encontram-se na Tabela 3.19.

Tabela 3.19 – Caracterização do lixiviado gerado no aterro industrial classe I no complexo industrial entre maio/2015 e abril/2016.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
pH	-	7,90	9,30	8,55
DQO	mg/L	1.120	3.200	1.831
DBO	mg/L	16	218	91
DQO/DBO	-	5	120	36
Fenóis	mg/L	0,07	0,07	0,07
Fluoreto	mg/L	7,02	19,74	12,81
Cloreto	mg/L	2.268	9.893	6.027
Sulfato	mg/L	5.722	7.038	6.338
ST	mg/L	7.505	54.043	34.006
STV	mg/L	367	15044	4.177
Alumínio	mg/L	0,01	2,43	0,560
Cádmio	mg/L	N/D	N/D	0,001
Cálcio	mg/L	0,010	0,142	0,050
Chumbo	mg/L	N/D	0,004	0,002
Cobre	mg/L	N/D	0,07	0,02
Cromo	mg/L	0,003	0,07	0,032
Ferro	mg/L	0,102	0,883	0,416
Mercúrio	mg/L	0,0002	0,0016	0,0004
Níquel	mg/L	0,004	0,130	0,056
Zinco	mg/L	0,008	0,185	0,088

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio;

ST: sólidos totais; STV: sólidos totais voláteis.

N/D: informação não disponível.

Normalmente, o percolado possui pH básico, alta concentração de sólidos totais e matéria orgânica pouco biodegradável, como indica a relação DQO/DBO elevada. Além disso, o efluente do aterro industrial possui alta concentração de íons como cloreto e sulfato e foi verificada a presença de metais pesados como cádmio, chumbo, cromo e mercúrio.

3.9.2 Configuração atual dos sistemas de tratamento de água e efluentes

O complexo industrial conta com duas estações de tratamento: a estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) e a estação de tratamento de água (ETA). A Figura 3.3 resume os fluxos de água e efluentes na indústria.

O efluente industrial da produção de defensivos agrícolas, após passar pelo pré-tratamento com carvão ativado (EPT), é direcionado, juntamente com o efluente sanitário (ES), para dois tanques de equalização aerados. Então, os efluentes seguem para a ETDI, que ainda recebe o lixiviado do aterro industrial. Após tratamento biológico por lodos ativados, o efluente tratado é lançado no rio.

A jusante do ponto de lançamento do efluente tratado, é realizada a captação de água do rio para tratamento na ETA. A água tratada é utilizada para a produção de defensivos agrícolas, assim como para as utilidades, principalmente as torres de resfriamento.

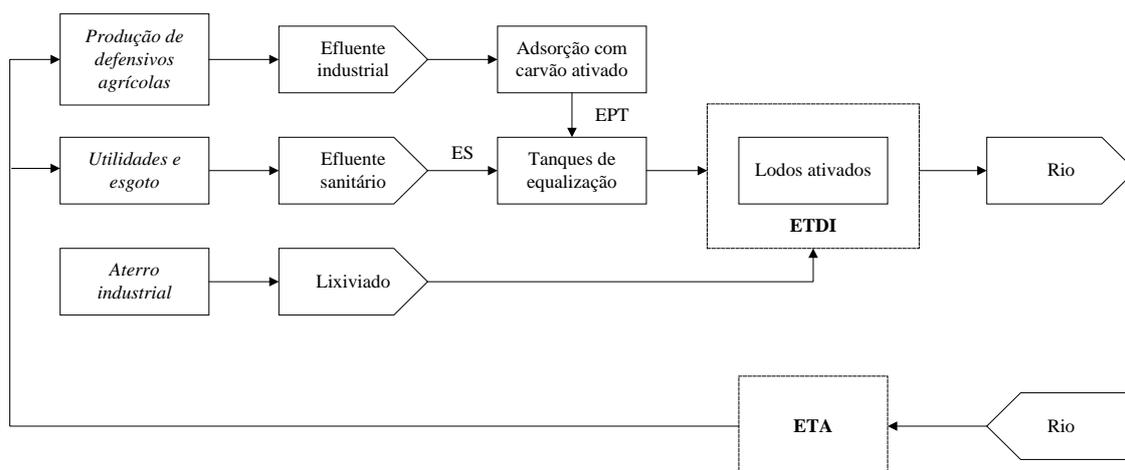


Figura 3.3 – Configuração atual dos sistemas de tratamento de água e efluentes do complexo industrial.

3.9.2.1 Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI)

São destinados à estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) os efluentes líquidos do complexo industrial: o efluente industrial pré-tratado (EPT), o efluente sanitário (ES) e o lixiviado do aterro industrial. O sistema de tratamento empregado atualmente consiste em um reator biológico de lodos ativados com dois decantadores. O lodo retirado é adensado, passa por filtro prensa e segue para destinação final no aterro industrial, enquanto o efluente tratado é lançado no rio.

A vazão de efluente tratado pode variar de 6 a 15 m³/h, sendo a capacidade da ETDI de 150 m³/h. Essa diferença entre a vazão de projeto e a real é justamente a motivação para o estudo de um sistema mais compacto, estável e eficiente de tratamento, uma vez que com a desativação de diversas plantas do complexo industrial, a estação de tratamento tornou-se superdimensionada.

3.9.2.2 Estação de tratamento de água (ETA)

Água bruta é captada do rio adjacente ao complexo industrial por meio de uma estação elevatória, passa por gradeamento para retirada de detritos, lixo e demais sólidos grosseiros presentes na água e é bombeada para a lagoa de equalização. Cerca de 100 a 120 m³/h de água são alimentados à estação de tratamento de água (ETA), cujo fluxograma é apresentado na Figura 3.4.

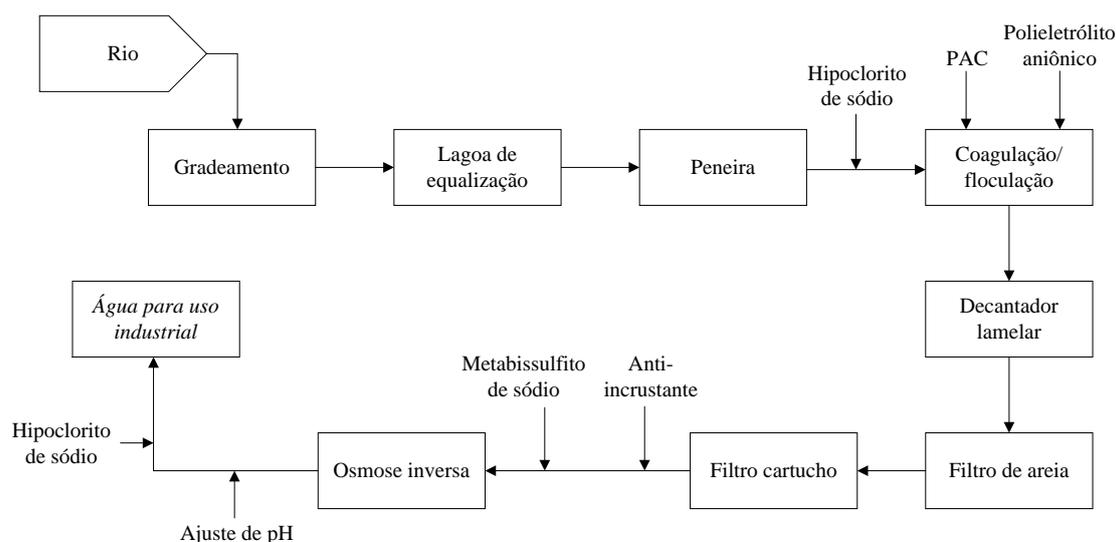


Figura 3.4 – Fluxograma da estação de tratamento de água (ETA) do complexo industrial.

Primeiramente, a água bruta passa por uma peneira estática de malha fina para remoção de sólidos em suspensão. Em seguida, é dosado hipoclorito de sódio para oxidação de matéria orgânica e desinfecção e a água segue para a etapa de coagulação/floculação para retirada de matéria coloidal e em suspensão.

O agente de coagulação utilizado é o PAC (cloreto de polialumínio) e o agente de floculação, um polieletrólito aniônico (copolímero de acrilamida). Após a adição dos agentes, a água é encaminhada ao decantador lamelar, de onde se obtêm a água

clarificada, encaminhada ao filtro de areia, e o lodo, transferido para adensadores e depois para o filtro prensa, produzindo um resíduo sólido que é destinado ao aterro industrial.

O filtro de areia tem como objetivo remover sólidos em suspensão mais finos, utilizando como meio filtrante um leito de três camadas: areia grossa, areia fina e antracito. Na estação, estão instalados três filtros em paralelo com fluxo descendente, os quais passam por lavagens periódicas e alternadas com injeção de água em contracorrente. Após o filtro de areia, a água filtrada ainda passa por um filtro cartucho com elemento filtrante de polipropileno rígido com retenção nominal de 1 μm .

Antes de seguir para a osmose inversa, ainda é feita a dosagem de um agente anti-incrustante para evitar a precipitação de sais na membrana, e metabissulfito de sódio, utilizado para eliminar cloro residual, também a fim de preservar as membranas. Então, a água filtrada é alimentada aos módulos de osmose inversa, constituído de membranas de poliamida em espiral. Ao todo, são quatro módulos em paralelo, os quais operam com pressão de 15 bar. A etapa de osmose inversa tem como principal objetivo a remoção de íons, o que é mensurado em termos de redução da condutividade da água.

O concentrado ou rejeito salino é encaminhado para lançamento no rio, em um ponto a montante do ponto de captação de água bruta. O permeado, ou a água tratada, ainda passa por ajuste do pH e dosagem de hipoclorito de sódio para desinfecção. Para ser utilizada na indústria, por fim, a água tratada deve ter pH entre 6,5 e 8, concentração de cloro livre entre 0,5 e 1,2 ppm e condutividade máxima de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A capacidade de produção da ETA é de 80 mil m^3 de água tratada por mês.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho está baseado em três propostas principais para o tratamento de efluentes de um complexo industrial, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

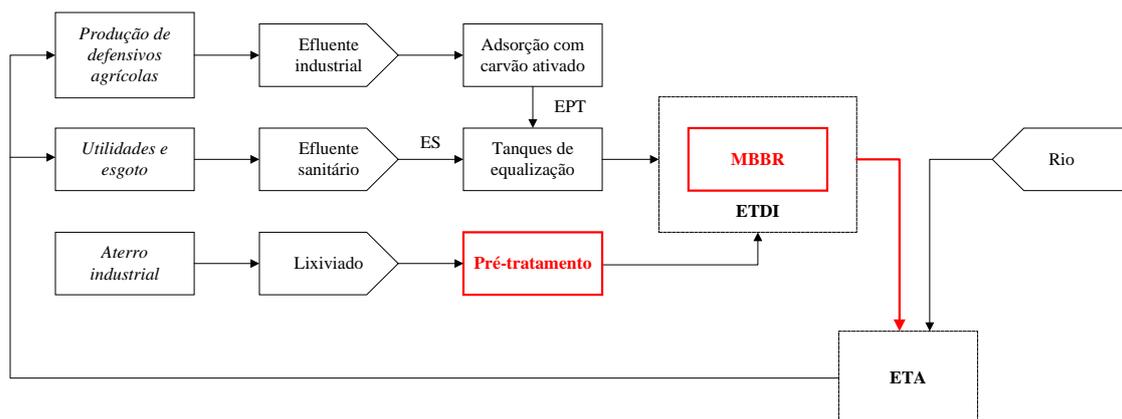


Figura 4.1 – Fluxograma representativo das propostas deste trabalho para o tratamento de efluentes do complexo industrial.

A primeira etapa consistiu em avaliar possíveis processos para o pré-tratamento do lixiviado antes de ser enviado ao tratamento biológico (coagulação/floculação, Fenton, H_2O_2 e ozonização). Em seguida, foi desenvolvida a segunda proposta, que compreendeu o estudo do reator de leito móvel com biofilme (MBBR) em substituição ao sistema de lodos ativados para o tratamento biológico dos efluentes do complexo industrial. Por fim, foi investigada a possibilidade de reúso do efluente do MBBR através do seu encaminhamento à estação de tratamento de água (ETA) do complexo industrial ao invés do lançamento no rio.

4.1 Água e efluentes utilizados

4.1.1 Água do rio

A água do rio foi coletada após o gradeamento, na entrada da ETA do complexo industrial. A amostra foi armazenada em bombonas de 25 litros e transportada para o laboratório para os testes de avaliação do reúso do efluente do MBBR. As principais

características físico-químicas da amostra de água do rio utilizada encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Caracterização da água do rio.

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO total	mg/L	83 ± 5
DQO solúvel	mg/L	13 ± 5
COD	mg/L	2,98
N-NH ₄ ⁺	mg/L	16 ± 1
SST	mg/L	110 ± 24
SSV	mg/L	37 ± 19
pH	-	7,33
Turbidez	UNT	65
Cor aparente	uH	293
Condutividade	µS/cm	478,5

DQO: demanda química de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis.

4.1.2 Efluente sintético

O efluente sintético, utilizado para colonização do reator de leito móvel com biofilme (MBBR), foi preparado com a composição apresentada na Tabela 4.2 e armazenado sob refrigeração a 4°C.

Tabela 4.2 – Composição do efluente sintético.

Componente	Concentração (mg/L)	
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose	202,2
CH ₃ COONa.3H ₂ O	Acetato de sódio tri-hidratado	392,4
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio	80,0
K ₂ HPO ₄	Fosfato de potássio dibásico	28,1
KH ₂ PO ₄	Fosfato de potássio monobásico	21,9
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio	350,0
MgSO ₄	Sulfato de magnésio	10,0

Os nutrientes presentes no meio sintético devem proporcionar condições para o crescimento do biofilme nas mídias do reator. Glicose e acetato de sódio foram adicionados como fonte de carbono de modo a se obter DQO teórica de 400 mg/L. Como fonte de nitrogênio amoniacal (20 mgN-NH₄⁺/L), foi adicionado cloreto de amônio. Fosfato de potássio monobásico e dibásico foram adicionados como fonte de fósforo (10 mgP/L), bicarbonato de sódio como fonte de alcalinidade e sulfato de magnésio como fonte do macronutriente magnésio, importante para o metabolismo celular.

Além disso, para cada litro de efluente preparado foi adicionado 0,5 mL de uma solução de micronutrientes, conforme descrito por CAMPOS *et al.* (2007). A composição dessa solução de elementos traço necessários para o crescimento bacteriano foi apresentada por VISHNIAC e SANTER (1957) e encontra-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição da solução de micronutrientes.

Componente		Concentração (mg/L)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético	50000
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Molibdato de amônio	1036
MnCl ₂	Cloreto de manganês (II)	3220
ZnSO ₄	Sulfato de zinco	12354
CaCl ₂	Cloreto de cálcio	5540
CoCl ₂	Cloreto de cobalto (II)	880
CuSO ₄	Sulfato de cobre (II)	1004
FeSO ₄	Sulfato de ferro (II)	2728

Fonte: VISHNIAC e SANTER (1957).

4.1.3 Efluentes do complexo industrial

Os efluentes foram coletados periodicamente do complexo industrial, no Rio de Janeiro, armazenados em bombonas de 10 litros e transportados para o laboratório, onde eram caracterizados e armazenados sob refrigeração a 4°C até a sua utilização para a alimentação do MBBR. Foram utilizados três efluentes distintos: efluente sanitário (ES), efluente industrial pré-tratado da produção de defensivos agrícolas (EPT), ambos coletados antes dos tanques de equalização, e lixiviado do aterro industrial, coletado na entrada da ETDI.

4.1.3.1 Efluente sanitário (ES)

O efluente sanitário foi coletado ao longo da operação do MBBR em seis datas distintas e a caracterização de cada lote é apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Caracterização do efluente sanitário.

Parâmetro	Unidade	Lote					
		1	2	3	4	5	6
DQO total	mg/L	173	203	205	216	27	208
DQO solúvel	mg/L	67	160	146	139	12	86
COD	mg/L	N/D	N/D	N/D	6,60	2,48	18,5
N-NH ₄ ⁺	mg/L	35	29	28	29	5	27
SST	mg/L	N/D	N/D	N/D	55	50	168
SSV	mg/L	N/D	N/D	N/D	42	24	105
pH	-	N/D	N/D	N/D	7,16	7,11	7,00
Turbidez	UNT	N/D	N/D	N/D	160	19	50
Condutividade	μS/cm	N/D	N/D	N/D	649,1	467,9	581,5

DQO: demanda química de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; SST: sólidos suspensos voláteis; SSV: sólidos suspensos voláteis.

N/D: informação não disponível.

O efluente sanitário correspondente ao lote 5 apresentou valores muito baixos de DQO e nitrogênio amoniacal. Por isso, antes de ser alimentado ao MBBR, passou pela adição dos componentes do meio sintético descrito anteriormente (Tabela 4.2), de modo a assegurar nutrientes essenciais para a manutenção do biofilme.

4.1.3.2 Efluente industrial pré-tratado (EPT)

O efluente industrial pré-tratado, caracterizado na Tabela 4.5, foi coletado em duas ocasiões. Como o efluente do primeiro lote apresentou DQO bastante elevada, em torno de 9.500 mg/L, o mesmo foi diluído até DQO = 3.500 mg/L para ser alimentado ao MBBR, de modo a representar as características normais do processo.

Tabela 4.5 – Caracterização do efluente industrial pré-tratado.

Parâmetro	Unidade	Lote	
		1	2
DQO total	mg/L	9.700	2.600
DQO solúvel	mg/L	9.400	2.600
COD	mg/L	2.891	687
N-NH ₄ ⁺	mg/L	28	17
ND	mg/L	294	38,3
SST	mg/L	N/D	51
SSV	mg/L	N/D	51
pH	-	N/D	6,08
Turbidez	UNT	N/D	70
Condutividade	μS/cm	N/D	962,8

DQO: demanda química de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; ND: nitrogênio dissolvido; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis.

N/D: informação não disponível.

4.1.3.3 Lixiviado

O lixiviado do aterro industrial também foi coletado em dois lotes, caracterizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Caracterização do lixiviado do aterro industrial.

Parâmetro	Unidade	Lote	
		1	2
DQO total	mg/L	764	1.500
DQO solúvel	mg/L	597	1.032
COT	mg/L	165	N/D
COD	mg/L	78,5	189
NT	mg/L	74,7	N/D
ND	mg/L	51,5	70,5
SST	mg/L	265	578
SSV	mg/L	225	283
pH	-	9,18	8,55
Turbidez	UNT	22	55
Condutividade	mS/cm	12,70	25,08
Cloreto	mg/L	5327	7901

DQO: demanda química de oxigênio; COT: carbono orgânico total; COD: carbono orgânico dissolvido; NT: nitrogênio total; ND: nitrogênio dissolvido; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis.

N/D: informação não disponível.

4.2 Ensaios de pré-tratamento do lixiviado

Como primeira etapa do trabalho, foram avaliados processos de pré-tratamento para o lixiviado do aterro industrial, a serem aplicados antes da mistura com os demais efluentes no complexo industrial para o tratamento biológico. Nesses ensaios, foi utilizada a amostra de lixiviado correspondente ao lote 1.

4.2.1 Coagulação/floculação

Para os ensaios de coagulação/floculação do lixiviado, foi adotado como agente coagulante o cloreto férrico na forma $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o polieletrólito catiônico Nalco 7751 foi utilizado como auxiliar de coagulação ou floculante. O produto da Nalco consiste em uma mistura aquosa de um terpolímero modificado de acrilamida e sulfato de amônio. Foram preparadas soluções estoque de coagulante na concentração de 50 g/L de FeCl_3 e de floculante na concentração de 600 mg/L.

Os testes foram realizados no equipamento *jar test* da Digimed (Módulo Floculador MF-01), apresentado na Figura 4.2. O equipamento proporciona a realização de até seis ensaios simultâneos com agitação por pás controlada por um seletor de rotações (0 a 150 rpm). Além disso, o equipamento conta com lâmpadas na base para facilitar a visualização do aspecto do efluente sendo tratado. Há ainda um suporte único para os tubos de ensaio contendo o coagulante e o floculante, o que permite verter cada agente em todos os testes simultaneamente.

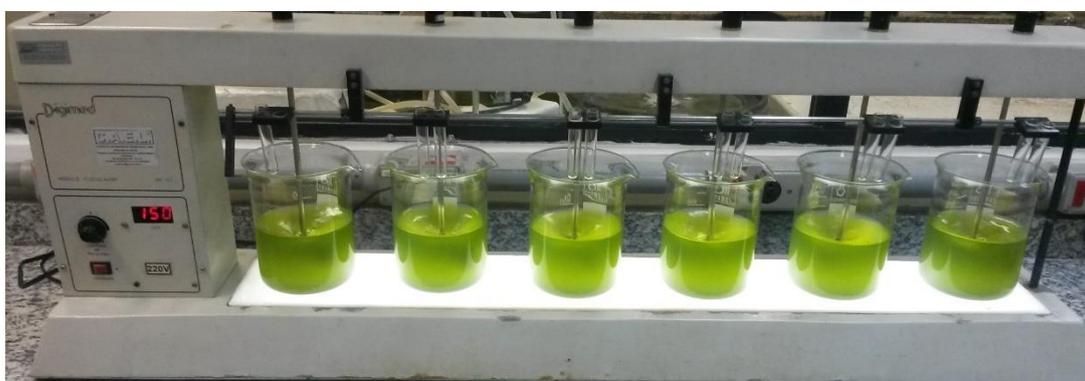


Figura 4.2 – Unidade experimental para o processo de coagulação/floculação do lixiviado.

Em cada béquer de 1 L foram adicionados 500 mL de lixiviado e foi feito o ajuste de pH pela adição de ácido sulfúrico concentrado (98%). Nos tubos de ensaio, foram

adicionadas as soluções estoque de coagulante e floculante em quantidade adequada para fornecer a concentração final desejada no béquer. O volume total adicionado, tanto da solução de coagulante, como da solução de floculante, foi sempre de 5 mL (solução estoque + água), de modo a se obter o mesmo volume final em todos os testes.

Primeiramente foi feita a adição de coagulante e a mistura rápida (150 rpm) por 5 min. Então foi adicionado o floculante e seguiu-se agitação lenta (15 rpm) por 15 min. Por fim, o efluente foi deixado em repouso por 30 min para decantação. Ao fim desse tempo, foram retiradas alíquotas do clarificado para análise de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

Os testes de coagulação/floculação foram conduzidos em duas fases. A Fase I, com o planejamento experimental da Tabela 4.7, representa os testes iniciais de avaliação do tratamento do lixiviado.

Tabela 4.7 – Planejamento experimental dos ensaios de coagulação/floculação do lixiviado – Fase I.

Teste	FeCl ₃ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH
1	0	2	9
2	20	2	9
3	40	2	9
4	60	2	9
5	80	2	9
6	100	2	9
7	100	2	5

Com base nos resultados, foi realizado o planejamento experimental da Fase II. Para avaliar o processo de coagulação/floculação do lixiviado, utilizou-se o plano experimental a dois níveis com réplicas no ponto central. Foram selecionadas três variáveis de entrada (concentração de coagulante e floculante e pH), cujos níveis estão na Tabela 4.8, para avaliar duas variáveis de saída (remoção percentual de DQO e COT).

Tabela 4.8 – Níveis das variáveis utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação do lixiviado – Fase II.

Variável de entrada	-1	0	+1
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)	200	350	500
Concentração de polieletrólito catiônico (mg/L)	2	4	6
pH	5	7	9

O ponto central foi obtido em triplicata, totalizando 11 experimentos nessa fase, como mostra a Tabela 4.9. Para a análise dos resultados, utilizou-se a média dos dados obtidos no ponto central.

Tabela 4.9 – Planejamento experimental dos ensaios de coagulação/floculação do lixiviado – Fase II.

Teste	FeCl ₃ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH
8	200	2	5
9	500	2	5
10	200	6	5
11	500	6	5
12	200	2	9
13	500	2	9
14	200	6	9
15	500	6	9
16	350	4	7
17	350	4	7
18	350	4	7

4.2.2 Processo Fenton

Os ensaios foram realizados simultaneamente em seis béqueres de 1 litro no Módulo Floculador MF-01 da Digimed com agitação promovida por pás e controlada por um seletor de rotações (0 a 150 rpm). A unidade experimental é apresentada na Figura 4.3.



Figura 4.3 – Unidade experimental para o processo Fenton.

Em cada béquer, foram adicionados 500 mL de lixiviado e o pH foi ajustado para 3 com a adição de ácido sulfúrico concentrado (98%). Em seguida, colocou-se a

massa determinada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em cada recipiente, de modo a fornecer a concentração desejada de Fe^{2+} . Os béqueres foram cobertos com plástico preto para impedir a entrada de luz. Por fim, foi adicionado peróxido de hidrogênio 30% v/v em quantidade estequiométrica para satisfazer a proporção molar carbono: H_2O_2 (C: H_2O_2) do teste – levando em consideração o teor de carbono orgânico total inicial (COT_0) do lixiviado – e iniciou-se a contagem do tempo. No início e ao final do processo foram retiradas alíquotas para análise de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT).

Para avaliar a eficiência do processo Fenton como pré-tratamento do lixiviado, foram adotadas duas variáveis: a relação molar C: H_2O_2 (1:1 ou 1:2) e a concentração de Fe^{2+} (5, 15 ou 25 mg/L), totalizando seis ensaios, conforme mostra a Tabela 4.10. O tempo de reação foi o mesmo em todos os testes, 30 min, assim como a velocidade de agitação, 100 rpm.

Tabela 4.10 – Planejamento experimental dos ensaios de Fenton.

Teste	C: H_2O_2	Fe^{2+} (mg/L)
1	1:1	5
2	1:1	15
3	1:1	25
4	1:2	5
5	1:2	15
6	1:2	25

4.2.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio

Os ensaios de oxidação com peróxido de hidrogênio foram realizados no reator de 1 litro apresentado na Figura 4.4. Foram adicionados 500 mL de lixiviado e iniciada a injeção de gás inerte (nitrogênio) pelo tubo central, o qual possui um difusor na extremidade, de modo a permitir a agitação do efluente. Em seguida, o volume calculado de peróxido de hidrogênio concentrado (30% v/v) foi adicionado em proporção molar C: H_2O_2 determinada e iniciou-se a contagem do tempo. Alíquotas para análise de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram retiradas no início e ao final do processo.



Figura 4.4 – Reator utilizado nos ensaios com peróxido de hidrogênio.

Os ensaios com peróxido de hidrogênio foram realizados considerando apenas uma variável: a relação C:H₂O₂ (1:1 ou 1:2), conforme mostra o planejamento experimental da Tabela 4.11. O tempo de reação foi de 30 min.

Tabela 4.11 – Planejamento experimental dos ensaios com peróxido de hidrogênio.

Teste	C:H ₂ O ₂
1	1:1
2	1:2

4.2.4 Ozonização

Para realizar os ensaios de ozonização, foi utilizado o gerador de ozônio fabricado pela Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM, o qual era alimentado com oxigênio puro a vazão de 1 L/min, ajustada por meio de um rotâmetro. O dosador do gerador de ozônio foi ajustado para fornecer a concentração de ozônio de 20 mg/L. Esta concentração foi experimentalmente confirmada por meio do método iodométrico, seguindo o procedimento titulométrico com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e iodeto de potássio (KI) descrito no método 2350 E (APHA, 2005).

O ozônio gerado foi alimentado a um reator de 1 litro, conforme ilustra a Figura 4.5. Ao reator foram adicionados 500 mL de lixiviado e o ozônio era introduzido por meio de um difusor no fundo do reator. O ozônio residual (não consumido) seguiu para dois reatores em série contendo iodeto de potássio 2% v/v onde foi absorvido e o gás remanescente lançado para atmosfera.

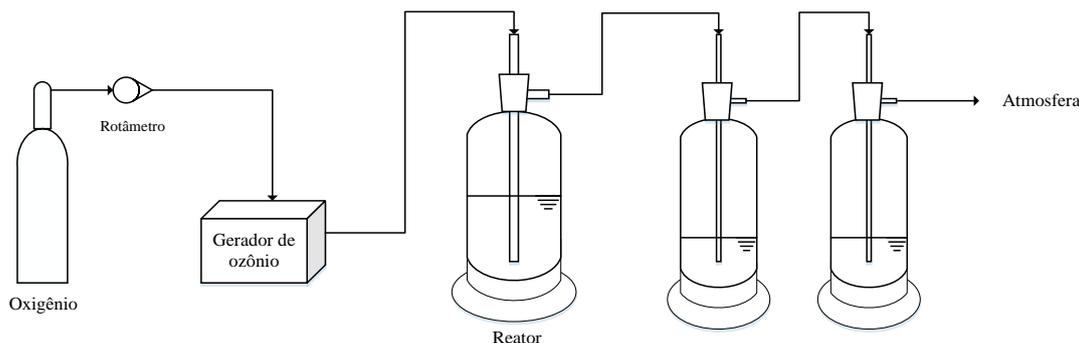


Figura 4.5 – Fluxograma do sistema de ozonização.

A variável estudada nos testes foi o tempo de ozonização: 30 ou 60 min, como indica a Tabela 4.12. Foram retiradas alíquotas do lixiviado para análise de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT).

Tabela 4.12 – Planejamento experimental dos ensaios de ozonização.

Teste	Tempo (min)
1	30
2	60

4.3 Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

Foi estudado o tratamento dos efluentes do complexo industrial em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) como alternativa ao tratamento biológico com lodos ativados empregado atualmente. O efluente para alimentação do reator MBBR era preparado no laboratório a partir dos efluentes coletados no complexo industrial (efluente sanitário, industrial pré-tratado e lixiviado). A composição do efluente preparado, apresentada na Tabela 4.13, se assemelha às condições reais do efluente na indústria.

Tabela 4.13 – Composição do efluente alimentado ao MBBR.

Efluente	% v/v
Efluente sanitário (ES)	91,5
Efluente industrial pré-tratado (EPT)	3,8
Lixiviado	4,7

4.3.1 Unidade experimental

A unidade de tratamento biológico foi montada conforme esquematizado na Figura 4.6. O efluente, armazenado sob refrigeração a 4°C, era alimentado ao reator através de uma mangueira de silicone com o auxílio de uma bomba peristáltica LongerPump, modelo BT100-2J. Para proporcionar oxigênio ao tratamento biológico, assim como a agitação das mídias, ar comprimido era introduzido no fundo do reator por meio de um difusor cilíndrico poroso. A vazão de ar foi ajustada por meio de um rotâmetro de modo a garantir a mobilidade das mídias no reator. O efluente tratado era armazenado em uma bombona a temperatura ambiente.

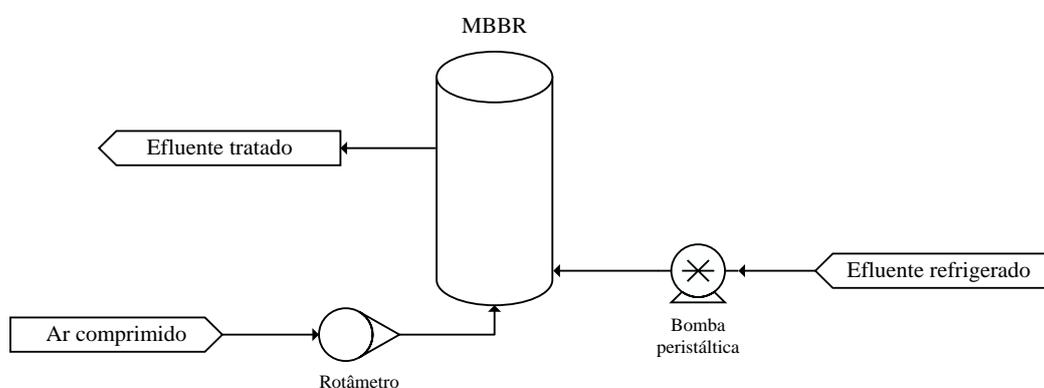


Figura 4.6 – Fluxograma do sistema de tratamento biológico com MBBR.

A unidade experimental é apresentada na Figura 4.7.

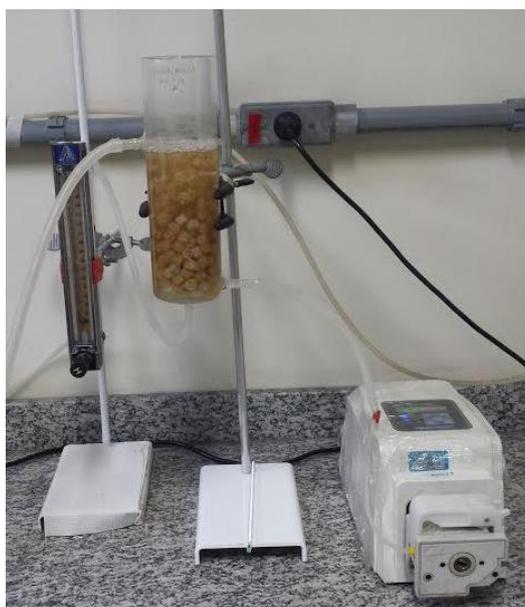


Figura 4.7 – Unidade experimental de tratamento biológico com MBBR.

O MBBR foi operado com fluxo ascendente. A alimentação era realizada por um orifício na parte inferior e a saída por um orifício na parte superior, oposta à alimentação. O reator, cilíndrico, de vidro, com volume útil de 500 mL, tem as dimensões indicadas na Figura 4.8.

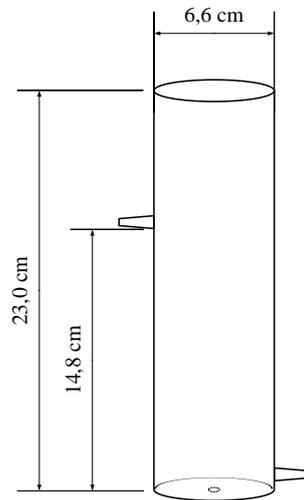


Figura 4.8 – Dimensões do reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

Como suporte para o crescimento do biofilme, foi selecionada a mídia K1, produzida pela AnoxKaldnes. As mídias, apresentadas na Figura 4.9, são fabricadas em polietileno com densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$ e possuem formato cilíndrico, com 7 mm de altura e 9 mm de diâmetro, proporcionando uma área superficial específica interna de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$.



Figura 4.9 – Mídias utilizadas no reator de leito móvel com biofilme (MBBR).

4.3.2 Parâmetros operacionais

O tempo de retenção hidráulica (TRH) do MBBR foi fixado em 6 h durante toda a operação. Para tal, ajustou-se a velocidade de rotação da bomba de modo a fornecer a vazão de alimentação desejada, conforme os dados da Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Parâmetros operacionais do MBBR.

Parâmetro	Unidade	Valor
Tempo de retenção hidráulica (TRH)	h	6
Vazão de alimentação	L/d	2,0
Velocidade de rotação da bomba	rpm	6,0

A fração de recheio do MBBR, ou seja, a razão entre o volume preenchido pelas mídias e o volume total do reator, foi de 50%. As informações relacionadas às mídias utilizadas neste trabalho estão resumidas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Parâmetros relacionados à mídia utilizada no MBBR.

Parâmetro	Valor
Fração de recheio	50%
Mídia	K1 (AnoxKaldnes)
Número de mídias	232

4.3.3 Colonização do reator

A primeira fase de operação do reator foi o crescimento do biofilme a partir da alimentação de efluente sintético durante 46 dias. Para promover o início do desenvolvimento do consórcio microbiano, o reator foi inoculado com 25 mL de lodo de um reator de lodos ativados e 4 unidades de mídia K1 de um reator MBBR alimentado com efluente industrial similar, ambos reatores em operação no laboratório.

Com o desenvolvimento do biofilme, seguiu-se à fase de adaptação ao efluente real, o qual foi adicionado em proporção volumétrica crescente desde 10%. Essa fase teve duração de 51 dias. A Tabela 4.16 resume os efluentes utilizados e o período correspondente. No total, o período de colonização durou 97 dias. Nessa etapa, foi monitorada apenas a DQO total e solúvel de entrada e saída.

Tabela 4.16 – Proporção dos efluentes real e sintético utilizados no período de colonização do MBBR.

Efluente sintético (%)	Efluente real (%)	Duração (dias)
100	0	46
90	10	8
70	30	6
50	50	4
25	75	13
20	80	6
10	90	14
Tempo total de colonização		97

4.3.4 Parâmetros monitorados e frequência de análise

Durante a operação do reator MBBR com efluente industrial, foram monitorados diversos parâmetros de acordo com a frequência apresentada na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Parâmetros avaliados e sua frequência de análise na operação do MBBR.

Parâmetro	Frequência de análise (por semana)
Demanda química de oxigênio (DQO)	3
Carbono orgânico dissolvido (COD)	2
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	3
Nitrato (N-NO ₃ ⁻)	1
Nitrito (N-NO ₂ ⁻)	1
Sólidos suspensos totais (SST)	1
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	1
Sólidos aderidos totais (SAT)	1 por mês
pH	3
Turbidez	3
Condutividade	1
Oxigênio dissolvido (OD)	3
Temperatura	3
Microscopia	1

4.4 Ensaios de avaliação de reúso

A proposta de reúso consiste em encaminhar o efluente da futura estação de tratamento de despejos industriais (ETDI), ou seja, o efluente do MBBR, diretamente à estação de tratamento de água (ETA), possibilitando o reúso da água no complexo industrial ao invés de lançar o efluente no rio.

Considerando as vazões reais de saída da ETDI (6-15 m³/h) e de alimentação da ETA (100-120 m³/h), optou-se por trabalhar com uma fração de 10% de efluente do MBBR nos ensaios de avaliação de reúso. A água bruta, preparada de acordo com a Tabela 4.18, passou por tratamentos sucessivos no laboratório de modo a simular as principais etapas da ETA do complexo industrial: coagulação/floculação, filtração rápida e filtro cartucho.

Tabela 4.18 – Composição da água bruta preparada para os ensaios de avaliação de reúso.

Efluente	% v/v
Efluente do MBBR	10
Água do rio	90

Ao final do tratamento, foi feita a comparação da água obtida com a água produzida na ETA do complexo industrial, além da avaliação do SDI (*Silt Density Index*) e de tratamentos adicionais (microfiltração e ultrafiltração).

4.4.1 Coagulação /floculação

Os ensaios de coagulação/floculação da água bruta foram realizados no Módulo Floculador MF-01 da Digimed, o mesmo utilizado nos testes de pré-tratamento do lixiviado, como mostra a Figura 4.10. O procedimento adotado para o *jar test* foi semelhante: em cada béquer de 1 L foram adicionados 500 mL de água bruta, foi feita a adição de coagulante e a mistura rápida (150 rpm) por 5 min. Então, foi adicionado o floculante e seguiu-se a agitação lenta (15 rpm) por 15 min. Ao final, aguardou-se a decantação por 30 min e o clarificado foi coletado através de sifão com mangueiras de silicone.



Figura 4.10 – Unidade experimental para o processo de coagulação/floculação da água bruta.

Os agentes de coagulação e floculação utilizados são os mesmos utilizados na ETA do complexo industrial. Como coagulante, utilizou-se o PAC (cloreto de polialumínio) comercializado pela Pan-Americana (Panfloc AP). O produto tem fórmula química $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ e teor de Al_2O_3 de 16 a 18,5%. Para adição nos tubos de ensaio, foi preparada uma solução de PAC com concentração de 100 g/L. O floculante adotado foi o polieletrólito aniônico IFloc 101 (copolímero de acrilamida), fornecido pela indústria já em solução com concentração de 333 mg/L. Para encontrar a dosagem ótima dos dois produtos, foram realizados os testes listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.19 – Planejamento experimental dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta.

Teste	PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)
1	0	0,5
2	10	0,5
3	20	0,5
4	30	0,5
5	40	0,5
6	50	0,5
7	10	0
8	10	0,1
9	10	0,2
10	10	0,3
11	10	0,4
12	10	0,5

O clarificado obtido em cada teste foi analisado em termos de cor, turbidez, condutividade, pH e DQO. No primeiro *jar test*, foram testadas concentrações de PAC de 0 a 50 mg/L e, determinada a melhor concentração do coagulante, variou-se a concentração de polieletrólito entre 0 e 0,5 mg/L.

Uma vez encontrada a concentração ótima de PAC e polieletrólito, o ensaio de coagulação/floculação foi reproduzido diversas vezes para a obtenção de um volume suficiente de água clarificada para a operação do filtro de areia (cerca de 36 litros) e foram realizadas análises adicionais de nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total (COT) e dissolvido (COD). Além disso, foi realizado um teste branco na condição ótima, utilizando apenas água do rio como água bruta, sem efluente, para fins de comparação.

4.4.2 Filtração rápida

A água decantada, produzida após a etapa de coagulação/floculação, seguiu para a filtração rápida descendente, realizada em filtro de areia na unidade experimental apresentada na Figura 4.11. O filtro foi construído em uma coluna de vidro com 3,7 cm de diâmetro interno e 45 cm de altura. No fundo da coluna, foi instalado um suporte poroso para o leito de areia, assim como uma válvula para bloquear a saída quando necessário.



Figura 4.11 – Unidade experimental de filtração rápida.

A alimentação do filtro se deu por meio de uma bomba peristáltica do fabricante Cole-Parmer, modelo Masterflex 77521-50, com cabeçote 7015-20, de modo a garantir uma vazão de entrada de 5,4 L/h e uma taxa de filtração constante de 120 m³/m²d. A mangueira de saída do filtro foi posicionada de forma a manter sempre um filme de água acima do leito de areia e a carga hidráulica constante.

A camada filtrante era constituída de areia de quartzo especial para filtros com granulometria 12/20 (0,84 mm a 1,68 mm). Com 40 cm de altura, o leito possuía porosidade aproximada de 0,48. As principais características da areia e do filtro podem ser conferidas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Principais parâmetros do filtro de areia.

Parâmetro	Unidade	Valor
Tamanho dos grãos	mm	0,84 a 1,68
Tamanho efetivo dos grãos (d ₁₀)	mm	1,0
Coefficiente de uniformidade	-	1,42
Espessura do meio filtrante	m	0,40
Taxa de filtração	m ³ /m ² d	120

A preparação e a operação do filtro de areia seguiram algumas recomendações feitas por DI BERNARDO (2003). Para a montagem do filtro, a areia foi lavada com água destilada e seca em estufa por 24 h. Então, pesou-se a massa necessária de areia, considerando a altura e a porosidade do leito. A areia foi adicionada ao filtro em suspensão com água destilada e a válvula de saída fechada. Para a compactação do leito, a válvula foi aberta e foi circulada água destilada pelo filtro por cerca de 1 h.

No início da operação com a água a ser tratada, monitorou-se a turbidez na saída a cada 10 min durante a primeira hora, o que foi denominado de Fase I. Em seguida, na Fase II, foram coletadas amostras de água filtrada de hora em hora para análise de turbidez, cor, DQO, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total (COT), pH e condutividade. No total, a carreira de filtração foi de 6,5 h.

4.4.3 Filtro cartucho

A água produzida na Fase II de operação do filtro de areia foi alimentada ao filtro cartucho por gravidade. A água entra na carcaça e escoar em direção ao centro do

cartucho, de onde se coleta a água filtrada. O meio filtrante utilizado foi um cartucho de polipropileno da marca Pentair com retenção de 1 μm , similar ao cartucho utilizado na estação do complexo industrial (Figura 4.12). A água tratada após o filtro cartucho foi amostrada para análise de turbidez, cor, DQO, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), pH e condutividade. Além disso, a água produzida foi analisada quanto ao SDI (*Silt Density Index*).



Figura 4.12 – Cartucho utilizado no filtro cartucho.

4.4.4 SDI – *Silt Density Index*

O teste realizado para a determinação do SDI (*Silt Density Index*) está baseado nas recomendações da norma D4189 – 07 (ASTM INTERNATIONAL, 2014), indicada para águas com baixa turbidez (menor que 1 UNT). Em resumo, o método consiste em permear a água por uma membrana de 0,45 μm a pressão constante de 2,1 bar com fluxo transversal (filtração *dead-end*) e quantificar a queda do fluxo de permeado com o tempo. A unidade experimental utilizada para o teste está esquematizada na Figura 4.13.

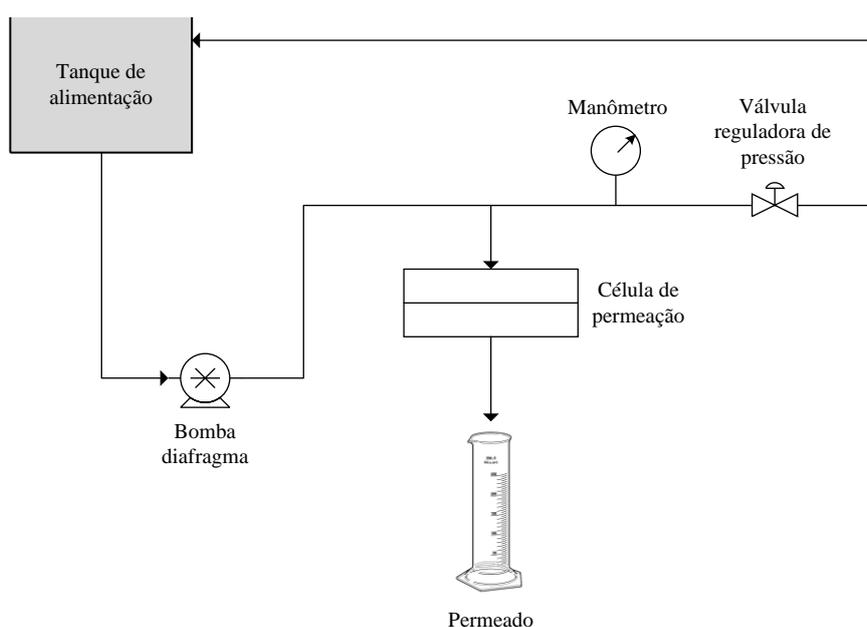


Figura 4.13 – Fluxograma do sistema para determinação do SDI.

A água a ser analisada é adicionada ao tanque de alimentação e circula pelo sistema por meio de uma bomba de diafragma FLOJET, modelo 4300-504A, com pressão máxima de 3,1 bar. O controle de pressão é feito pela recirculação de parte da água ao tanque de alimentação. Para tal, na linha de recirculação foi instalado um manômetro Famabrás (0 a 4 bar) e uma válvula reguladora de pressão. Além disso, antes do manômetro foi instalado um acumulador Prrrrr-O-Lator, da Cat Pumps, para reduzir oscilações de pressão e pulsações comuns em sistemas com bombas de deslocamento positivo. A unidade experimental pode ser visualizada na Figura 4.14.



Figura 4.14 – Unidade experimental para determinação do SDI.

A célula de permeação conta com um suporte de aço sinterizado para a membrana. A membrana utilizada para os testes de SDI de forma a atender o especificado na norma ASTM foi a membrana de microfiltração Millipore, modelo HAWP04700, com diâmetro de poro médio de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, branca, hidrofílica, composta de ésteres de celulose (75-80% nitrato e acetato).

Antes do início dos testes, circulava-se água ultrapura pelo sistema para retirar possíveis contaminantes. Então, a membrana era colocada na célula de permeação e cerca de 750 mL da água a ser analisada eram adicionados ao tanque de alimentação. Ligava-

se a bomba e ajustava-se a pressão no manômetro para 2,1 bar através da válvula reguladora de pressão na linha de recirculação.

Uma vez estabilizada a pressão, iniciava-se o teste com a contagem do tempo e a coleta de permeado em uma proveta. O tempo para coletar os 100 mL iniciais (t_i) era registrado. Após 15 min do início do teste, novamente coletava-se o permeado em uma proveta e o tempo para coletar 100 mL (t_f) era registrado. De posse dos dados, o SDI₁₅ foi calculado através da Equação 3.1 com $T = 15$ min. A temperatura da água alimentada, assim como do permeado coletado, também foram registradas.

Para fins de comparação, foi determinado o SDI₁₅ da água obtida nos ensaios de reúso no laboratório após o filtro cartucho e de uma amostra coletada na ETA do complexo industrial, também após o filtro cartucho. Os testes de determinação de SDI foram realizados em duplicata.

4.4.5 Microfiltração e ultrafiltração

Os ensaios de microfiltração e ultrafiltração foram realizados como alternativas de pré-tratamento para a osmose inversa após o filtro cartucho. Nos dois casos, o sistema utilizado foi o mesmo apresentado e descrito anteriormente para determinação do SDI (Figura 4.13 e Figura 4.14).

A água alimentada, tanto para a microfiltração quanto para a ultrafiltração, foi a água obtida em laboratório após o filtro cartucho. Após a circulação de água ultrapura pela linha e o ajuste de pressão, o permeado foi coletado em um béquer e armazenado para análise de turbidez, cor, DQO, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), pH e condutividade.

Na microfiltração, foi utilizada a mesma membrana dos testes de SDI: Millipore, modelo HAWP04700, com diâmetro de poro médio de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, branca, hidrofílica, composta de ésteres de celulose (75-80% nitrato e acetato). A pressão de permeação, medida no manômetro, foi mantida constante em 2,0 bar durante todo o ensaio.

Já para a ultrafiltração, empregou-se uma membrana de PVDF com massa molecular de corte de 100 kDa da Sterlitech, código HFM-180. A pressão aplicada no ensaio de ultrafiltração foi de 2,5 bar.

4.5 Métodos analíticos

4.5.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio foi determinada segundo o procedimento descrito no método colorimétrico 5220 D (APHA, 2005). A matéria orgânica é oxidada com $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido, assim o cromo é reduzido de Cr^{6+} a Cr^{3+} . As duas espécies possuem cores diferentes e absorvem em regiões diferentes do espectro visível. Na análise de DQO na faixa de 100 a 900 mg/L, é analisado o aumento da concentração de Cr^{3+} a partir da leitura da absorbância a 600 nm. Já para DQO igual ou menor que 90 mg/L, mede-se o decréscimo da concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ a 420 nm.

A oxidação foi conduzida por duas horas em bloco digestor a 150°C. Após atingir a temperatura ambiente, a absorbância das amostras foi determinada em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800, e relacionada à DQO por meio de curvas de calibração obtidas a partir de padrões de biftalato de potássio. Para a análise de DQO solúvel, a amostra foi previamente filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm . No texto, quando não especificado, o termo DQO refere-se à DQO total. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.5.2 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

As concentrações de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram determinadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN} com amostrador automático ASI-V acoplado a um módulo de nitrogênio total modelo TNM-1.

A concentração de carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (CT) e a concentração de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos. A concentração de CT é determinada após oxidação a 680°C e a concentração de CI, após acidificação com HCl 2 M. Por meio de um detector de infravermelho, quantifica-se o CO_2 liberado em cada etapa, relacionando-a com o teor de carbono (CT ou CI) da amostra. A curva de calibração de carbono total foi obtida com soluções padrão de biftalato de potássio e a curva de calibração de carbono inorgânico, com soluções padrão de bicarbonato de sódio, ambas na faixa de 0 a 100 mgC/L.

A determinação do nitrogênio total (NT) é realizada pelo equipamento a partir da oxidação catalítica a alta temperatura (720°C) com detecção por quimiluminescência. A curva de calibração foi obtida com soluções padrão de nitrato de potássio de 0 a 100 mgN/L.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio dissolvido (ND) foram obtidas com as amostras previamente filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 µm.

4.5.3 Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal, N-NH₃ ou N-NH₄⁺, foi determinado pelo método colorimétrico de Nessler, segundo o procedimento 4500-NH₃ C (APHA, 1992). O reagente de Nessler contém iodeto de mercúrio e potássio em meio altamente alcalino e, ao reagir com nitrogênio amoniacal, leva à formação de uma dispersão coloidal castanho-amarelada.

A curva de calibração foi obtida com soluções padrão de cloreto de amônio de 1 a 5 mg/L e a absorbância foi medida a 425 nm em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. As amostras foram previamente filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 µm e as análises foram realizadas em triplicata.

4.5.4 Nitrato

O nitrato presente nas amostras foi quantificado com o reagente Nitrover 5 da Hach Company, utilizando o método de redução com cádmio, em que o nitrato é reduzido a nitrito, que reage em meio ácido com ácido sulfanílico para formar um sal de diazônio. O sal então se liga com ácido gentísico, gerando uma solução de cor âmbar.

Obteve-se a curva de calibração com padrões de KNO₃ de 0 a 50 mgN-NO₃⁻/L, lendo-se a absorbância a 500 nm em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. As amostras foram previamente filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 µm e as análises foram realizadas em duplicata.

4.5.5 Nitrito

A concentração de nitrito foi determinada com o reagente Nitriver 2, fornecido pela Hach Company, de acordo com o procedimento indicado pelo fabricante. O método se baseia na redução de nitrito para óxido nitroso na presença de sulfato ferroso em meio ácido. Os íons Fe^{2+} se ligam ao N_2O para formar um complexo esverdeado em proporção direta ao nitrito presente.

A curva de calibração foi obtida a partir de padrões de NaNO_2 de 0 a 100 mgNO_2/L , com a leitura da absorbância a 585 nm em espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800. As amostras foram previamente filtradas em membrana de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm e as análises foram realizadas em duplicata.

4.5.6 Cloreto

A concentração de cloreto nas amostras foi determinada segundo o método argentométrico 4500 Cl^- B (APHA, 2005). A amostra diluída, contendo de 0,15 a 10 mg de Cl^- , foi titulada com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3) na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4), utilizado como indicador. No início, precipita-se cloreto de prata (AgCl) até que todo o cloreto seja consumido. O ponto final da titulação corresponde à formação de cromato de prata (Ag_2CrO_4), com tom avermelhado. O procedimento de titulação foi realizado em duplicata.

4.5.7 Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram determinadas com base nos procedimentos descritos nos métodos padronizados 2540 D e 2540 E (APHA, 2005), respectivamente. Utilizou-se membrana de fibra de vidro, com diâmetro de 47 mm, fabricada pela Sartorius, modelo 13400-47-Q.

Primeiramente, a membrana foi lavada com água destilada, disposta em um cadinho e levada à mufla a 550°C por 1 h. Então, o cadinho com a membrana limpa foi disposto em um dessecador e pesado em balança analítica após atingir a temperatura ambiente (P1). Em seguida, um volume determinado de amostra (20 a 50 mL) foi filtrado na membrana, que foi levada no cadinho para secar na estufa a 105°C por 24 h. Ao final

desse tempo, o conjunto foi levado ao dessecador e, após esfriar, pesado novamente em balança analítica (P2). Por fim, a amostra foi levada à mufla a 550°C por 1 h e, após esfriar em dessecador, sua massa foi determinada em balança analítica (P3).

A diferença entre P1 e P2 permite calcular a concentração de sólidos suspensos totais (SST) e a diferença entre P2 e P3, a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). As análises foram realizadas em duplicata.

4.5.8 Sólidos aderidos totais (SAT)

Para a quantificação de sólidos aderidos totais (SAT) no reator de leito móvel com biofilme (MBBR), foram retiradas duas mídias do reator, colocadas em um cadinho e levadas a estufa a 105°C por 24 h. Então, o conjunto foi colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesou-se o cadinho com as mídias e o biofilme seco foi removido com o auxílio de escova, solução de NaOH 1 M e água destilada.

Após a limpeza, o cadinho foi novamente levado à estufa a 105°C por 24 h com as mídias, agora sem biofilme. Por fim, esfriou-se em dessecador e pesou-se o cadinho com as mídias secas e limpas. A diferença entre a massa de mídias com biofilme seco e massa de mídias secas e limpas permite quantificar os sólidos aderidos totais em mg/mídia. Considerando o volume do reator e a quantidade de mídias presentes, foi possível estimar a concentração de sólidos aderidos totais em g/L. As análises foram realizadas em triplicata.

4.5.9 pH

A medição de pH, baseada no método eletrométrico 4500-H⁺ B (APHA, 2005), foi realizada com o medidor de pH da Hanna Instruments, modelo HI2221, calibrado com padrões de pH 4,01, 6,86 e 9,18. Além do eletrodo de pH, o aparelho possui uma sonda de temperatura, que permite a compensação de temperatura automática, assim como o registro desse parâmetro, em °C.

4.5.10 Turbidez

A determinação de turbidez foi realizada com base no método nefelométrico padronizado 2130 B (APHA, 2005). Utilizou-se o turbidímetro AP-2000 da PoliControl,

calibrado com padrões fornecidos pelo fabricante. A turbidez é dada pelo aparelho em UNT (unidade nefelométrica de turbidez) e foi registrada segundo as indicações de precisão do método.

4.5.11 Cor

A cor foi determinada segundo o método Hach 8025 (HACH COMPANY, 2014), disponível através do programa nº 120 do espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800, utilizado para as medidas. O método baseia-se no procedimento 2120 (APHA, 2005) e é calibrado com padrões de platina-cobalto para fornecer os resultados em unidades de cor na escala Pt-Co (0-500) a partir da leitura da absorbância a 455 nm. A unidade de cor Pt-Co equivale à unidade Hazen (uH) ou mg/L de platina como íon cloroplatinato.

4.5.12 Condutividade

A condutividade foi medida com o condutivímetro Digimed modelo DM-32, calibrado com solução padrão de 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$, conforme o método padronizado 2510 B (APHA, 2005). O aparelho permite a medição na faixa de 0,01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 2 S/cm e fornece os valores de condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm a 25°C.

4.5.13 Oxigênio dissolvido e temperatura

A concentração de oxigênio dissolvido no reator MBBR foi medida com o oxímetro inoLab[®] Oxi 7310 da marca WTW, que fornece o valor em mg/L. O aparelho também mede a temperatura, possibilitando o seu registro em °C.

4.5.14 Microscopia do biofilme

Para a análise microscópica do biofilme, foram retiradas duas mídias do reator e a biomassa aderida foi removida por meio de lavagem com água destilada e agitação em vórtex. Aproximadamente duas gotas de amostra foram transferidas para uma lâmina de microscópio, a qual foi então coberta com uma lamínula. O biofilme foi analisado em

microscópio Boeco Germany, modelo BM-800, e as imagens foram obtidas por meio de uma câmera acoplada ao microscópio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de pré-tratamento do lixiviado

A primeira etapa do trabalho consistiu em avaliar possíveis processos de pré-tratamento para o lixiviado do aterro industrial de resíduos classe I, uma vez que o mesmo pode apresentar compostos tóxicos e recalcitrantes, o que dificulta a sua degradação biológica. O principal objetivo do pré-tratamento físico-químico é a redução da concentração de matéria orgânica e possivelmente da toxicidade para que o lixiviado possa ser encaminhado ao reator MBBR sem comprometer a atividade do biofilme e o tratamento biológico.

O lixiviado utilizado nos ensaios de pré-tratamento (lote 1) é caracterizado pelo pH elevado (9,18) e a alta condutividade (12,70 mS/cm) com concentração elevada de íons cloreto ($Cl^- = 5.327 \text{ mg/L}$), assim como pela presença de matéria orgânica solúvel (DQO total = 764 mg/L e DQO solúvel = 597 mg/L), material particulado (SST = 265 mg/L) e possivelmente ferro, alumínio e metais pesados.

5.1.1 Coagulação/floculação

Os primeiros testes de coagulação/floculação com o lixiviado foram realizados no pH natural do efluente (pH = 9,18), com a concentração do coagulante $FeCl_3$ variando de 0 a 100 mg/L e a concentração de polieletrólito catiônico (Nalco 7751) constante de 2 mg/L. Os resultados desses testes (testes 1 a 6), apresentados na Tabela 5.1, mostram que não houve remoção de DQO do lixiviado nessas condições ou a remoção foi muito baixa (4,0 e 5,7%).

Contudo, reduzindo o pH inicial de 9 para 5 (testes 6 e 7) e mantendo as concentrações de 100 mg/L de $FeCl_3$ e 2 mg/L de polieletrólito, a remoção de DQO foi oito vezes maior (aumentou de 5,7% para 45,5%), indicando que o pH ácido favoreceu a remoção de matéria orgânica nas condições testadas.

O cloreto férrico atua em uma ampla faixa de pH e pode ser eficiente em pH mais elevado, inclusive superior a 8,5 (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SHAMMAS, 2005), como é o caso do pH natural do lixiviado, porém os resultados indicam que o melhor

desempenho da coagulação ocorre em pH 5 com essa concentração de coagulante e auxiliar de coagulação.

Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com coagulação/floculação – Fase I.

Teste	FeCl ₃ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH	Remoção DQO (%)
1	0	2	9	0
2	20	2	9	0
3	40	2	9	4,0
4	60	2	9	0,6
5	80	2	9	0
6	100	2	9	5,7
7	100	2	5	45,5

A partir desses resultados preliminares, optou-se por testar dosagens de cloreto férrico mais elevadas, assim como investigar a influência do pH inicial e da concentração de floculante no processo seguindo um planejamento experimental fatorial. Foram avaliadas três variáveis de entrada (concentração de FeCl₃, concentração de polieletrólito catiônico e pH inicial) e duas variáveis de saída (remoção de DQO e COT) na Fase II. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com coagulação/floculação – Fase II.

Teste	FeCl ₃ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH	Remoção DQO (%)	Remoção COT (%)
8	200	2	5	62,5	54,5
9	500	2	5	53,9	53,0
10	200	6	5	63,8	62,4
11	500	6	5	55,9	60,2
12	200	2	9	22,5	28,9
13	500	2	9	39,0	46,9
14	200	6	9	21,0	35,1
15	500	6	9	58,3	54,7
16	350	4	7	44,8	52,8

Os dados do teste 16 representam a média dos valores obtidos na triplicata realizada no ponto central (testes 16, 17 e 18). O desvio padrão calculado foi de 3,3% para a remoção de DQO e 3,2% para a remoção de COT. Esses desvios no ponto central podem ser, de maneira aproximada, considerados constantes em toda a região de experimentação, o que permite avaliar se os resultados dos testes diferem significativamente ou são iguais quando considerados os erros experimentais.

A comparação dos resultados em função do pH é facilitada pela Tabela 5.3. A melhor eficiência do tratamento em pH 5 pode ser conferida comparando os testes 6 e 7 (100 mg/L FeCl₃ e 2 mg/L polieletrólito) e 8 e 12 (200 mg/L FeCl₃ e 2 mg/L polieletrólito), em que a remoção de DQO aumenta de 5,7% para 45,5% e de 22,5% para 62,5%, respectivamente, ao reduzir o pH inicial de 9 para 5.

O mesmo pode ser observado comparando os resultados de remoção de DQO dos testes 9 (53,9%) e 10 (63,8%), em pH 5, com os testes 13 (39,0%) e 14 (21,0%), em pH 9, respectivamente. O único caso em que a diminuição do pH não foi positiva para o tratamento foi trabalhando com 500 mg/L de coagulante e 6 mg/L de floculante, em que foram obtidos valores de remoção de DQO similares em pH 9 (58,3%) e pH 5 (55,9%).

Tabela 5.3 – Comparação dos resultados de coagulação/floculação do lixiviado em função do pH.

FeCl ₃ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH	Teste	Remoção DQO (%)	pH	Teste	Remoção DQO (%)
100	2	9	6	5,7	5	7	45,5
200	2		12	22,5		8	62,5
500	2		13	39,0		9	53,9
200	6		14	21,0		10	63,8
500	6		15	58,3		11	55,9

Na Figura 5.1 é possível observar a formação de flocos após a adição do polieletrólito. Nos testes 10 e 11, realizados em pH 5, a formação de flocos foi visualmente mais proeminente do que nos testes em pH 9 (14 e 15), o que pode explicar os melhores resultados obtidos no pH ácido.

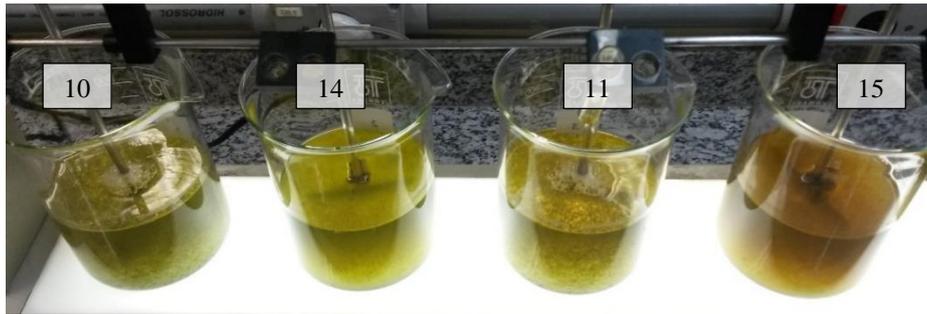


Figura 5.1 – Formação de flocos nos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com coagulação/floculação em pH 5 com 200 mgFeCl₃/L (10) e 500 mgFeCl₃/L (11) e pH 9 com 200 mgFeCl₃/L (14) e 500 mgFeCl₃/L (15). Concentração de floculante: 6 mg/L.

Os resultados em função da dosagem de coagulante são apresentados na Tabela 5.4. O aumento da concentração de cloreto férrico de 100 para 200 mg/L (testes 7 e 8) teve efeito positivo sobre a remoção de DQO, que aumentou de 45,5% para 62,5%, mantendo a concentração de floculante e o pH constantes e iguais a 2 mg/L e 5, respectivamente. Porém, ainda mantendo essas variáveis constantes e aumentando a dosagem de coagulante para 500 mg/L, o efeito foi negativo, uma vez que a remoção de DQO caiu de 62,5% para 53,9% (testes 8 e 9).

Tabela 5.4 – Comparação dos resultados de coagulação/floculação do lixiviado em função da concentração de cloreto férrico.

Teste	Polieletrólito catiônico (mg/L)	pH	FeCl ₃ (mg/L)	Remoção DQO (%)
7			100	45,5
8	2	5	200	62,5
9			500	53,9
10	6	5	200	63,8
11			500	55,9
6			100	5,7
12	2	9	200	22,5
13			500	39,0
14	6	9	200	21,0
15			500	58,3

Esse comportamento pode ser observado no aspecto do efluente na Figura 5.2, comparando os testes 7, 8 e 9 realizados com 100, 200 e 500 mg/L de FeCl₃, respectivamente, todos em pH 5 com 2 mg/L de floculante. O clarificado dos testes com

100 e 500 mg/L de coagulante são turvos, enquanto o teste 8 mostra a clarificação do lixiviado com a dosagem ótima de 200 mg/L de cloreto férrico. Também é possível observar como os testes 12 e 13, em pH natural igual a 9, não apresentaram resultados satisfatórios quanto à clarificação do efluente.

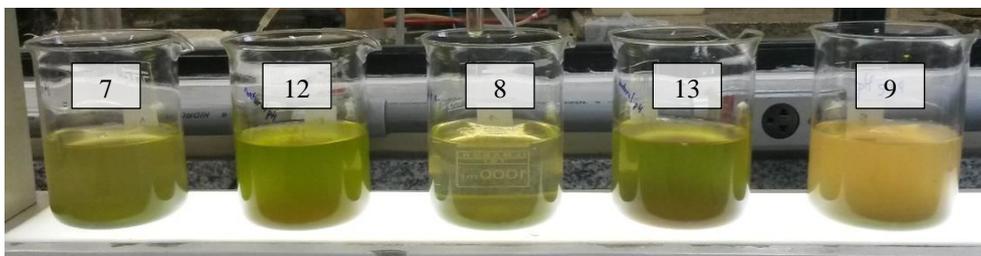


Figura 5.2 – Efluente após decantação nos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com coagulação/floculação em pH 5 com 100 mgFeCl₃/L (7), 200 mgFeCl₃/L (8) e 500 mgFeCl₃/L (9) e pH 9 com 200 mgFeCl₃/L (12) e 500 mgFeCl₃/L (13). Concentração de floculante: 2 mg/L.

Ainda em pH 5, mas com o aumento da dosagem de polieletrólito para 6 mg/L (testes 10 e 11), o mesmo resultado foi observado, ou seja, a dosagem ótima de coagulante entre as condições testadas é de 200 mg/L. O mesmo não aconteceu para os testes em pH 9, em que o aumento da concentração de cloreto férrico foi benéfico até 500 mg/L, sendo essa a concentração ótima entre as testadas.

Trabalhando com 2 mg/L de floculante, a remoção de DQO subiu de 5,7% utilizando 100 mg/L de FeCl₃ (teste 6) para 39,0% com 500 mg/L de FeCl₃ (teste 13). Já com 6 mg/L de floculante, a remoção de DQO aumentou de 21,0% (teste 14) para 58,3% (teste 15) ao se aumentar a dose de coagulante de 200 para 500 mg/L.

Portanto, os resultados mostram que operando no pH natural do efluente, igual a 9, a concentração de coagulante necessária é maior que a necessária quando se trabalha com pH 5. Isso pode ser explicado pela composição do lixiviado e pelos mecanismos de coagulação atuantes.

A matéria orgânica do lixiviado corresponde provavelmente a substâncias húmicas e a maior parte da matéria orgânica natural está dissolvida no meio, como ácidos húmicos e fúlvicos. Os ácidos húmicos, no entanto, são macromoléculas que podem se comportar como partículas coloidais (BRATBY, 2006; O'LEARY, TCHOBANOGLIOUS, 2002). Em pH baixo, o mecanismo de remoção de matéria orgânica natural dissolvida pelo cloreto férrico é a precipitação de humato de ferro. Nesse caso, a concentração necessária de coagulante é proporcional à concentração de substâncias húmicas do lixiviado. Já em meio básico, é necessária a adição de uma maior

dose de coagulante para causar a precipitação de hidróxido de ferro. Nesse caso, o mecanismo de remoção de substâncias húmicas é a adsorção e aprisionamento no precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (BRATBY, 2006).

GOTVAJN *et al.* (2009) também mostraram que a coagulação/floculação com cloreto férrico para o tratamento de um lixiviado de aterro de resíduos industriais é mais eficiente em pH ácido, encontrando pH = 6,0 como valor ótimo. Além disso, os autores determinaram que de 100 a 1700 mg/L de FeCl_3 a eficiência de remoção de DQO é crescente, porém optaram por trabalhar com 1000 mg/L devido à formação de uma suspensão com coloração marrom avermelhada em concentrações maiores, provavelmente devido ao excesso de íons de ferro. Nessa concentração de cloreto férrico, obtiveram 51% de remoção de DQO.

No caso do teste 9, realizado em pH 5 com 500 mg/L de FeCl_3 , também foi observada uma coloração marrom avermelhada, como mostra a Figura 5.2, sugerindo que a concentração de coagulante de 200 mg/L deve ser mais adequada nessas condições. O teste 15, que apresentou o melhor resultado em pH 9, utilizando 500 mg FeCl_3 /L e 6 mg/L de polieletrólito catiônico, também apresentou coloração indicativa de excesso de íons ferro, como pode ser visto na Figura 5.1.

Outra variável avaliada foi a concentração do auxiliar de coagulação, o polieletrólito catiônico Nalco 7751. Os resultados em função da sua concentração estão organizados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Comparação dos resultados de coagulação/floculação do lixiviado em função da concentração de floculante.

Teste	FeCl_3 (mg/L)	pH	Polieletrólito catiônico (mg/L)	Remoção DQO (%)
12	200	9	2	22,5
14			6	21,0
13	500	9	2	39,0
15			6	58,3
8	200	5	2	62,5
10			6	63,8
9	500	5	2	53,9
11			6	55,9

Em geral, a concentração de floculante parece não alterar significativamente a eficiência de remoção de DQO, considerando o erro experimental de 3,3% calculado no ponto central. Nesse caso, deve ser adotada a menor concentração de polieletrólito de 2 mg/L por representar maior viabilidade econômica. A única exceção é o conjunto de testes 13 e 15 com 500 mg/L de cloreto férrico e pH 9, condição na qual o aumento de 2 para 6 mg/L na concentração de polieletrólito resultou em aumento significativo de 39,0% (teste 13) para 58,3% (teste 15) de remoção de DQO.

A dosagem ótima de polieletrólito, portanto, é de 2 mg/L em pH 5 e 6 mg/L em pH 9, o que está dentro da faixa esperada para a dosagem de polieletrólitos catiônicos como auxiliares de coagulação, que é de 1 a 10 mg/L (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Uma dosagem ótima de polieletrólito aniônico semelhante, de 2,5 mg/L, foi encontrada por GOTVAJN *et al.* (2009) para o tratamento do lixiviado de um aterro de resíduos industriais, não sendo vantajoso aumentar a concentração para 5 ou 10 mg/L.

De modo geral, avaliando todos os resultados em termos de DQO e COT, a condição ótima para o processo de coagulação/floculação seria em pH 5, concentração de cloreto férrico 200 mg/L e concentração de polieletrólito catiônico de 2 mg/L. Nessas condições, a remoção de DQO é de 62,5%. A operação em pH inicial 5, no entanto, traz alguns problemas para o processo, como o grande consumo de ácido sulfúrico para ajuste do pH inicial de 9 para 5. Em laboratório, foi necessário adicionar cerca de 0,6 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%) para cada litro de lixiviado (aparentemente tamponado). Além disso, ao final do processo, o efluente tratado apresenta pH muito baixo (4,72 para 100 mg/L de FeCl₃, 3,42 para 200 mg/L de FeCl₃ e 2,44 para 500 mg/L de FeCl₃).

A redução de pH é resultado das reações de hidrólise do coagulante para a formação dos complexos positivos (SHAMMAS, 2005), por isso é maior para dosagens mais elevadas. Isso também foi verificado no trabalho de GOTVAJN *et al.* (2009), em que a adição de FeCl₃ diminuiu o pH em 0,2 na dosagem de 100 mg/L e em 1,2 na concentração máxima (1700 mg/L). Os baixos valores de pH ainda inviabilizam o encaminhamento do efluente direto para o processo biológico, sendo necessário novamente o ajuste do pH até perto da neutralidade.

Por isso, uma alternativa mais viável seria aplicar o processo no pH natural do lixiviado, igual a 9, com a dosagem de 500 mg/L de FeCl₃ e 6 mg/L de polieletrólito, o que resultou em 58,3% de remoção de DQO. Apesar disso, não foi verificada visualmente a clarificação do efluente nessa condição, além de ser possível perceber uma cor marrom

avermelhada devido ao excesso de ferro. Outra desvantagem do processo nessas condições seria o alto consumo de reagentes (cloreto férrico e polieletrólito catiônico), o que traz custos elevados para o pré-tratamento do lixiviado.

Em geral, a redução de DQO observada nos ensaios de coagulação/floculação foi satisfatória. Sais de ferro aplicados ao tratamento de lixiviado podem promover a redução de até 50 a 65% de DQO ou COT (GAO *et al.*, 2015; RENOUE *et al.*, 2008) e os valores encontrados nas condições ótimas deste trabalho estão nessa faixa: em pH 5 com 200 mgFeCl₃/L, obteve-se de 62,5% a 63,8% de remoção de DQO e de 54,5% a 62,4% de COT; em pH 9 com 500 mgFeCl₃/L e 6 mg/L de polieletrólito aniônico, foi observada remoção de 58,3% de DQO e 54,7% de COT.

Porém, considerando todas as desvantagens apresentadas, como o alto custo com insumos como coagulante, auxiliar de coagulação, ácido e base para ajuste do pH, o volume de lodo químico produzido que deve ser tratado e disposto adequadamente e o possível aumento de ferro na fase líquida, o processo não é viável para ser aplicado no complexo industrial. Por isso, optou-se por investigar alguns processos oxidativos para o pré-tratamento do lixiviado: Fenton, oxidação com peróxido de hidrogênio e ozonização.

5.1.2 Processo Fenton

Os ensaios com Fenton foram realizados em pH 3 com duração de 30 min. A quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada seguiu a relação molar C:H₂O₂ de 1:1 ou 1:2, considerando como referência o carbono orgânico total do lixiviado bruto, igual a 165,3 mg/L. Com isso, as concentrações de H₂O₂ empregadas foram de 0,014 M (relação 1:1) ou 0,028 M (relação 1:2).

As concentrações de ferro foram selecionadas com base nos padrões de lançamento de efluentes encontrados na resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011b), que estabelece que a concentração de ferro dissolvido deve ser menor que 15 mg/L. Concentrações muito elevadas de ferro podem levar à geração de lodo químico e necessidade de tratamentos adicionais.

Os resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com Fenton encontram-se na Tabela 5.6. A DQO inicial do lixiviado é de 764 mg/L, o COT igual a 165,3 mg/L e o nitrogênio total de 74,7 mg/L.

Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com Fenton.

Teste	C:H ₂ O ₂	Fe ²⁺ (mg/L)	Remoção DQO (%)	Remoção COT (%)	Remoção NT (%)
1	1:1	5	0	3,3	1,7
2	1:1	15	1,9	0,3	0,9
3	1:1	25	0	4,1	1,3
4	1:2	5	0,9	0	0
5	1:2	15	0	4,6	3,7
6	1:2	25	0	0,1	0

Os dados mostram que o processo Fenton não foi eficiente em remover matéria orgânica, seja em termos de DQO ou COT, fazendo com que não seja adequado para o pré-tratamento do lixiviado nas condições estudadas. Além disso, não houve remoção significativa de nitrogênio total.

Diversos estudos, no entanto, já apontaram o processo Fenton como tratamento adequado especificamente para o lixiviado de aterro de resíduos industriais, com eficiência de 50 até 86% em termos de remoção de DQO (GOTVAJN *et al.*, 2009; ISMAIL, TAWFIK, 2016; KATTEL *et al.*, 2016; PETRUZZELLI *et al.*, 2007).

Esses resultados foram possíveis utilizando concentrações elevadas de ferro, como 400-800 mgFe²⁺/L para lixiviado com DQO igual a 851-2.040 mg/L (KATTEL *et al.*, 2016) ou 10.915 mg/L (PETRUZZELLI *et al.*, 2007) e uma concentração de 2 gFe²⁺/L para um lixiviado com 2.940-5.410 mg/L de DQO (ISMAIL, TAWFIK, 2016). Todos os testes foram realizados em meio ácido com pH entre 3 e 4.

O tratamento com Fenton para o lixiviado de aterro sanitário também apresenta alta eficiência, de 55 a 83% de remoção de DQO em pH 3 (AKEN *et al.*, 2011; AMR, AZIZ, 2012; ZHANG *et al.*, 2013). Do mesmo modo, a concentração de ferro empregada é elevada, como de 1 g/L para lixiviado com DQO entre 3.008 e 4.404 mg/L (ZHANG *et al.*, 2013) e 2,8 g/L para lixiviado com DQO = 2.180 mg/L (AMR, AZIZ, 2012). A concentração de peróxido de hidrogênio variou de 0,05 M (ZHANG *et al.*, 2013) a 1,0 M (AKEN *et al.*, 2011).

Em geral, a concentração de peróxido de hidrogênio empregada neste trabalho (0,014 M e 0,028 M) é semelhante ou pouco menor em relação aos estudos publicados (AKEN *et al.*, 2011; AMR, AZIZ, 2012; ZHANG *et al.*, 2013), quando considerada a proporção com a concentração de matéria orgânica do lixiviado. As concentrações de Fe²⁺

utilizadas (5 a 25 mgFe²⁺/L), no entanto, são cerca de 100 vezes menores quando comparadas com um lixiviado com DQO semelhante.

Possivelmente, essa baixa concentração de ferro não permitiu que o tratamento com Fenton fosse eficiente. De todo modo, não foram exploradas concentrações maiores, pois seria necessário um tratamento adicional para retirada do ferro por precipitação, o que geraria lodo químico e maior custo e complexidade para o processo.

5.1.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio

Os ensaios de oxidação com peróxido de hidrogênio utilizaram relação molar C:H₂O₂ igual a 1:1 ou 1:2 e foram realizados com injeção de nitrogênio para promover a agitação do meio durante 30 min. Os resultados obtidos para a remoção de carbono orgânico total e nitrogênio total estão na Tabela 5.7. Não foi observada remoção de matéria orgânica significativa, inviabilizando o pré-tratamento do lixiviado por esse método nas condições investigadas.

Tabela 5.7 – Resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado com peróxido de hidrogênio.

Teste	C:H ₂ O ₂	Remoção	Remoção
		COT (%)	NT (%)
1	1:1	1,0	0,7
2	1:2	3,1	2,6

5.1.4 Ozonização

Os testes de ozonização do lixiviado bruto empregaram concentração de 20 mgO₃/L durante 30 e 60 min e não promoveram a remoção significativa de matéria orgânica do lixiviado, como mostra a Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de pré-tratamento do lixiviado por ozonização.

Teste	Tempo (min)	Remoção	Remoção
		COT (%)	NT (%)
1	30	0	4,8
2	60	7,3	9,4

Em 30 min, não foi observada a remoção de matéria orgânica, e após 60 min, apenas 7,3% de remoção de COT foi obtida. O nitrogênio total também não foi removido em grande proporção, apenas 9,4% após 60 min.

Apesar de não remover matéria orgânica como desejado, a ozonização foi capaz de remover a cor do lixiviado. Os efluentes tratados podem ser vistos na Figura 5.3 em comparação com o lixiviado bruto. Nesse caso, pode-se dizer que a ozonização degradou macromoléculas de matéria orgânica natural, provavelmente responsáveis pela cor do lixiviado, como ácidos húmicos, produzindo moléculas orgânicas menores, mas não ocorreu a mineralização da matéria orgânica. Com isso, apesar de ser observada a remoção da cor, a concentração de COT final é similar à inicial.

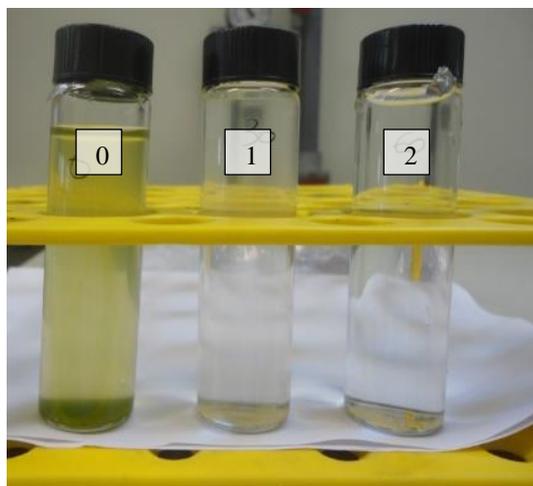


Figura 5.3 – Remoção de cor no ensaio de pré-tratamento do lixiviado bruto por ozonização antes (0) e após 30 minutos (1) e 60 minutos (2) de tratamento.

A ozonização para o tratamento do lixiviado já foi investigada por alguns autores. Especificamente para o lixiviado de aterro de resíduos perigosos, KATTEL *et al.* (2016) empregaram 30 mgO₃/L durante 4 h para remover 58% da DQO inicial de 2.040 mg/L. O teste foi realizado no pH natural do efluente, igual a 7,9. A maior concentração de ozônio e o tempo quatro vezes maior podem justificar a diferença nos resultados obtidos em relação a este trabalho.

No tratamento de lixiviado de aterro sanitário, CORTEZ *et al.* (2010) relataram que, com uma concentração de ozônio de 112 mg/L, pH inicial 9 e 60 min de reação, foi possível remover 36% de DQO e 28% de COT, além de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado (DBO₅/DQO) em dez vezes. AKEN *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes em pH 9: 30% de remoção da DQO inicial e 21% de remoção da concentração de COT inicial.

Já AMR e AZIZ (2012), aplicaram uma dose menor de ozônio ($80 \text{ mgO}_3/\text{L}$) em condições similares (pH inicial 8,5 e tempo de 60 min) e observaram uma redução de apenas 15% de DQO e de 27% em relação a cor do lixiviado. Isso mostra que a dosagem pode ter grande influência na eficiência de remoção de matéria orgânica. Nesse caso, a dosagem de ozônio relativamente reduzida empregada neste trabalho, $20 \text{ mgO}_3/\text{L}$, pode justificar a menor eficiência (7,3% de remoção de COT) observada.

Doses elevadas de ozônio, no entanto, assim como tempos de reação muito altos, não foram testados pois representam maiores custos para o pré-tratamento, o que pode tornar o processo inviável para aplicação industrial.

5.1.5 Avaliação geral

Os ensaios de pré-tratamento do lixiviado não se mostraram vantajosos, uma vez que não foram capazes de remover matéria orgânica (Fenton, oxidação com peróxido de hidrogênio e ozonização) nas condições testadas ou demandariam a adição de grande quantidade de insumos e a disposição do lodo gerado, elevando os custos do tratamento (coagulação/floculação).

5.2 Reator de leito móvel com biofilme (MBBR)

Finalizados os testes de pré-tratamento do lixiviado sem resultados satisfatórios, seguiu-se ao tratamento biológico com o objetivo de avaliar o impacto da alimentação do lixiviado bruto diretamente ao reator MBBR, juntamente com os outros efluentes do complexo industrial. O efluente industrial alimentado consistia em uma mistura de efluente sanitário (ES), efluente industrial pré-tratado (EPT) e lixiviado do aterro industrial nas proporções de 91,5%, 3,8% e 4,7%, respectivamente.

Durante a operação, foram utilizadas amostras de ES dos lotes 1 a 6, com DQO total média igual a 200 mg/L , DQO solúvel de 120 mg/L e concentração de nitrogênio amoniacal de $30 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$. O lote 1 de EPT foi utilizado na fase de adaptação ao efluente real e com 100% de efluente industrial foi utilizado o lote 2, com DQO total e solúvel igual a 2600 mg/L .

O lixiviado utilizado no MBBR foi proveniente do lote 2, com DQO total de 1.500 mg/L e DQO solúvel de 1.032 mg/L . Esses valores são típicos de épocas secas, em

que o lixiviado produzido pelo aterro é mais concentrado e tem DQO mais elevada, com maior potencial de prejudicar o desempenho do tratamento biológico.

O MBBR foi montado com fração de enchimento de 50%, o que confere flexibilidade ao processo se for necessário o aumento da capacidade de tratamento. A mídia utilizada, K1 da AnoxKaldnes, é a mídia original desenvolvida para o MBBR, muito empregada em diversas estações de tratamento. O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi fixado em 6 h com o objetivo de promover a remoção de matéria orgânica e a nitrificação em apenas um reator.

5.2.1 Colonização do reator

A colonização do MBBR teve início com a alimentação de efluente sintético para o crescimento do biofilme durante 46 dias. Os dados de acompanhamento de DQO realizado nesse período encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados de DQO total e solúvel na etapa de colonização do MBBR.

Dia	DQO total entrada (mg/L)	DQO total saída (mg/L)	Remoção DQO total	DQO solúvel entrada (mg/L)	DQO solúvel saída (mg/L)	Remoção DQO solúvel
26	339 ± 6	147 ± 11	57%	N/D	19 ± 2	N/D
43	386 ± 13	83 ± 3	78%	323 ± 6	17 ± 3	95%

N/D: informação não disponível.

Após 26 dias, o sistema já era capaz de remover matéria orgânica com eficiência, produzindo um efluente com apenas 19 mg/L de DQO solúvel. A DQO total do efluente do MBBR, no entanto, era de 147 mg/L, uma vez que nesse ponto ainda havia grande quantidade de biomassa suspensa no reator, o que não é característico dos reatores de leito móvel com biofilme, mas é possível no início da colonização do reator, quando o biofilme está em desenvolvimento.

Já no 43º dia, a DQO total de saída diminuiu, chegando a 83 mg/L, enquanto a solúvel permaneceu praticamente constante, igual a 17 mg/L, comprovando a eficiência do sistema em degradar matéria orgânica. Considerando a elevada remoção de DQO solúvel (95%) nessa data, optou-se por iniciar a fase de adaptação do biofilme ao efluente real, com a adição gradual do efluente industrial. A etapa de adaptação durou 51 dias, totalizando 97 dias de colonização do reator. Os resultados da fase de colonização do

MBBR em termos de DQO total e DQO solúvel podem ser conferidos nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

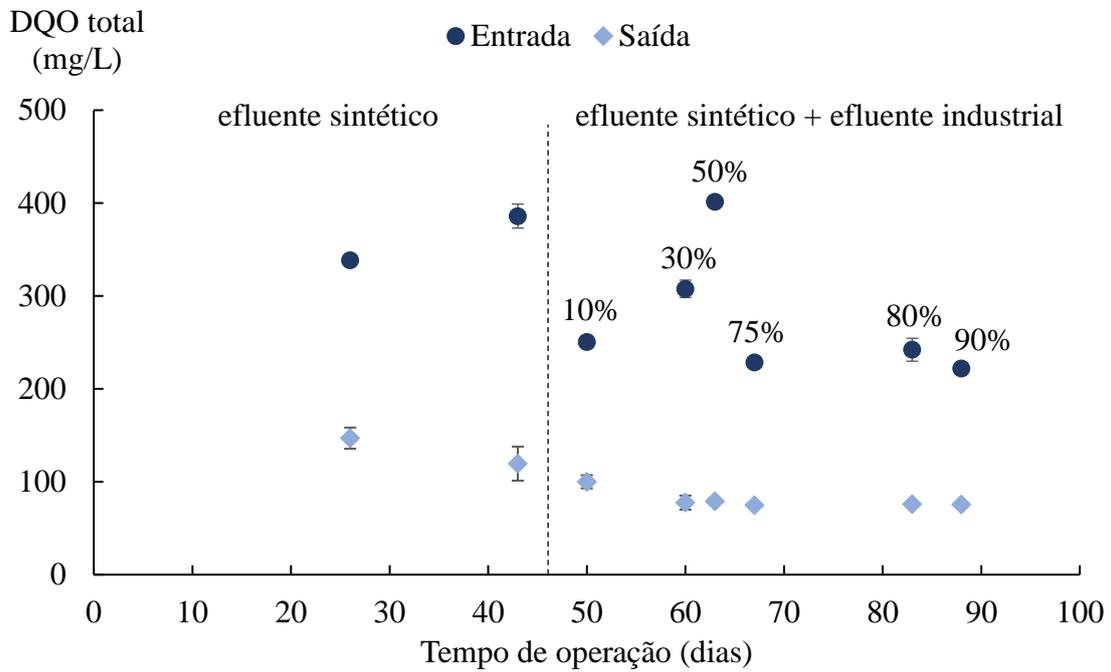


Figura 5.4 – Histórico de DQO total na entrada e na saída do MBBR no período de colonização com efluente sintético e 10%, 30% 50%, 75%, 80% e 90% de efluente industrial.

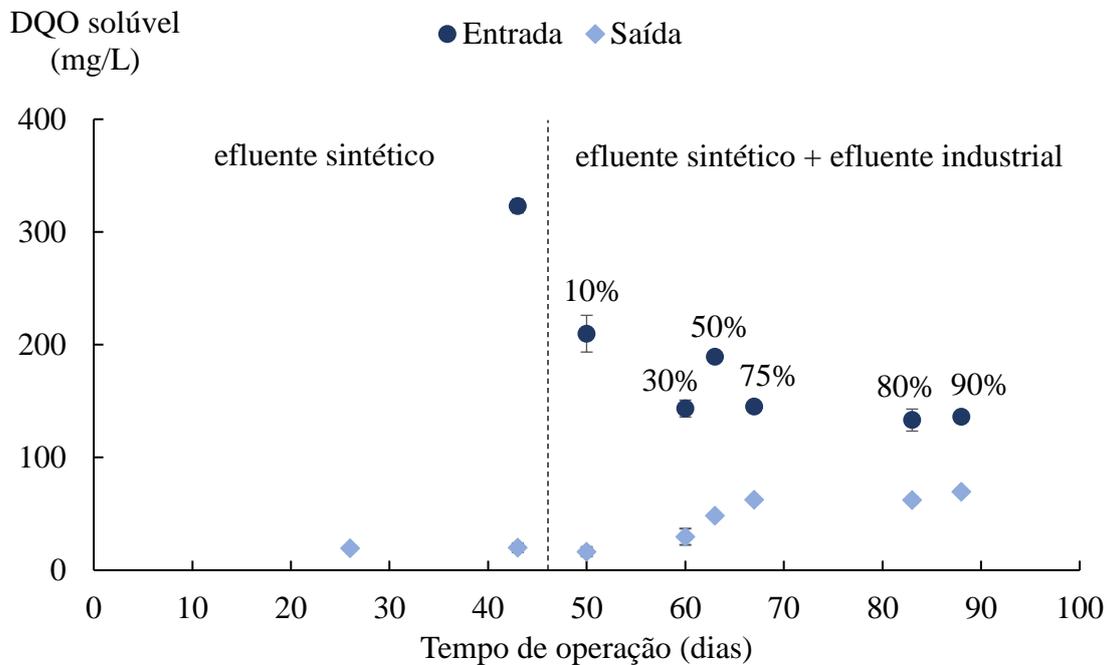


Figura 5.5 – Histórico de DQO solúvel na entrada e na saída do MBBR no período de colonização com efluente sintético e 10%, 30% 50%, 75%, 80% e 90% de efluente industrial.

Na etapa de colonização, a DQO total na saída apresentou uma tendência de queda no decorrer da operação ao mesmo tempo em que se observava o desenvolvimento do biofilme e a diminuição da concentração de sólidos suspensos no reator. A partir do 60º dia, a DQO total do efluente do MBBR ficou estável na faixa de 75-80 mg/L.

A DQO solúvel do efluente do reator, por sua vez, cresceu com o aumento da proporção de efluente real. Enquanto com o efluente sintético era possível obter efluente do MBBR com, em média, 18 mg/L de DQO solúvel, com o efluente real a DQO na saída se manteve entre 62 e 70 mg/L a partir da adição de 75% de efluente industrial. É possível que, com a introdução do efluente real, compostos resistentes à degradação biológica presentes no EPT e no lixiviado tenham elevado a DQO solúvel na saída.

5.2.2 Remoção de matéria orgânica

Durante toda a operação com efluente industrial, equivalente a 90 dias após o período de colonização, o MBBR mostrou-se muito estável quanto à remoção de matéria orgânica, proporcionando sempre um efluente com DQO total menor que 100 mg/L, mesmo com grandes variações na DQO total de entrada (230 a 721 mg/L), o que fez com que a carga orgânica superficial aplicada variasse de 3,7 a 11,5 gDQO/m²d. Os resultados para DQO total, apresentados no gráfico da Figura 5.6, evidenciam essa estabilidade do MBBR.

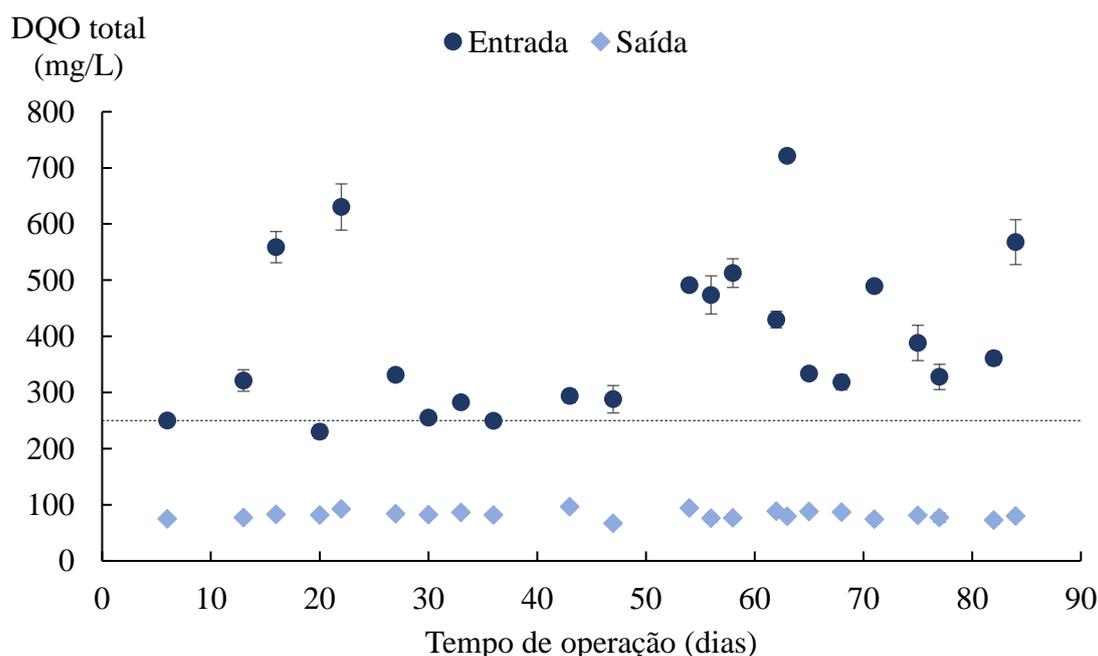


Figura 5.6 – Histórico de DQO total na entrada e na saída do MBBR.

Os dados obtidos em relação à DQO solúvel podem ser vistos na Figura 5.7. Durante a operação com efluente industrial, a DQO solúvel de entrada apresentou variações na faixa de 76 a 385 mg/L, mas a saída manteve-se sempre abaixo de 75 mg/L.

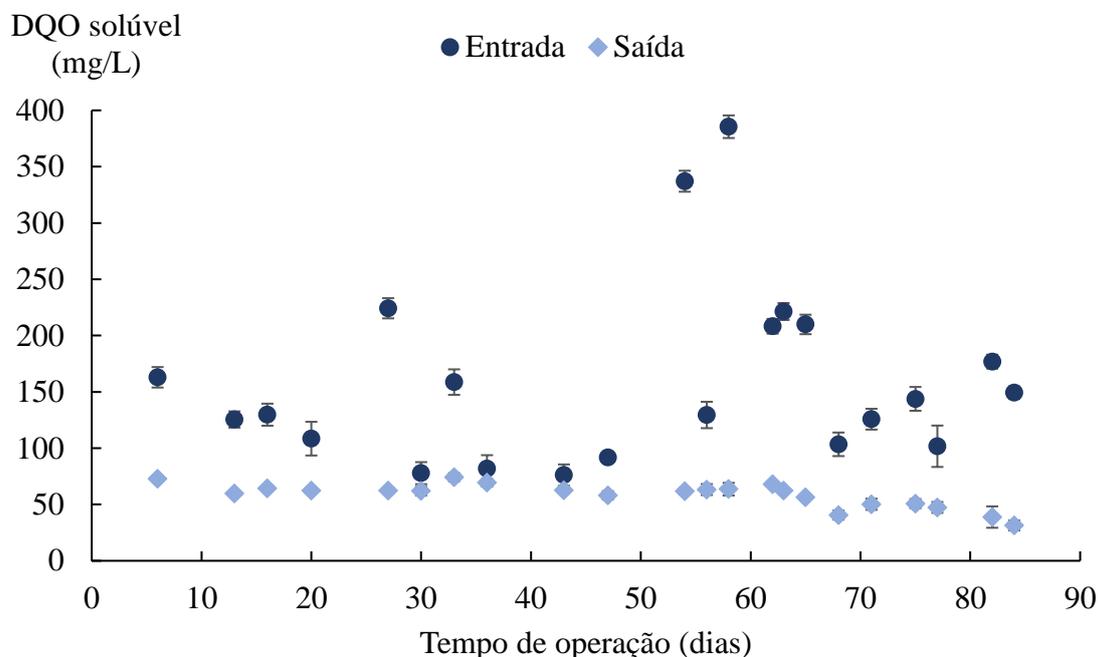


Figura 5.7 – Histórico de DQO solúvel na entrada e na saída do MBBR.

Os resultados mostram que a alimentação apresenta DQO total média igual a 396 mg/L e DQO solúvel média de 160 mg/L. Ou seja, a carga orgânica do efluente alimentado é em grande parte proveniente de matéria orgânica suspensa, que é hidrolisada para então ser degradada pelo biofilme no MBBR.

Após o tratamento biológico, foi possível obter efluente com, em média, 82 mg/L de DQO total e 58 mg/L de DQO solúvel. Ou seja, na saída a maior parte da matéria orgânica é solúvel e corresponde, provavelmente, a compostos recalcitrantes, como substâncias húmicas provenientes do lixiviado. Já a DQO particulada do efluente do MBBR é baixa, equivalente principalmente à biomassa suspensa que se desprende do biofilme.

A eficiência do reator em termos de remoção de DQO total foi de 64 a 89%, com média de 77%. Considerando uma separação sólido-líquido para o efluente do sistema com eficiência de 100%, ou seja, comparando a DQO total na entrada com a DQO solúvel na saída, a eficiência de remoção do MBBR foi de 83%, em média.

O tratamento do efluente da indústria de defensivos agrícolas em MBBR já foi

estudado por CHEN *et al.* (2007), que utilizaram o reator biológico após o pré-tratamento com Fenton. No MBBR com carga orgânica entre 7,5 gDQO/m²d e 25 gDQO/m²d, a eficiência de remoção de DQO e COT manteve-se superior a 80% e 85%, respectivamente, o que evidencia a capacidade do MBBR em tratar efluentes com alta e variável carga orgânica, como neste trabalho.

Outra medida de matéria orgânica solúvel é a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Os resultados do reator biológico quanto a esse parâmetro são apresentados na Figura 5.8. Em termos de COD, o processo alcançou eficiência de remoção média de 46% ao reduzir a concentração média de 46 mg/L na alimentação para ~19 mg/L na saída.

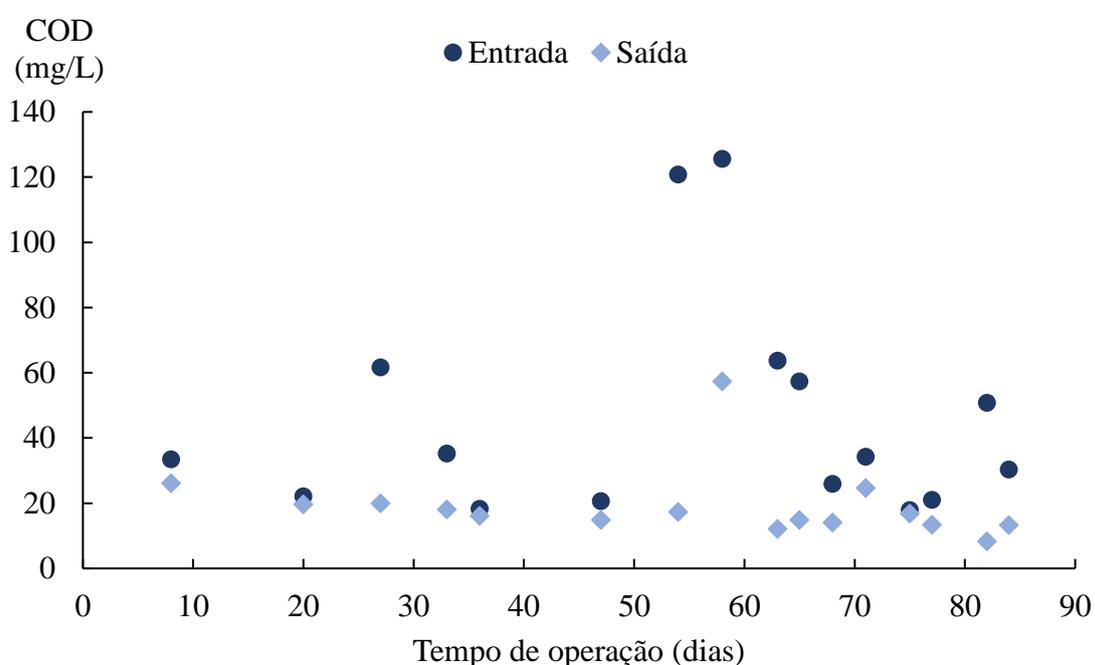


Figura 5.8 – Histórico da concentração de carbono orgânico dissolvido na entrada e na saída do MBBR.

A relação DQO/COT do efluente industrial foi avaliada em termos de matéria orgânica solúvel (DQO solúvel/COD) e apresentou, na entrada do reator, média de 4,2 com valores variando de 2,8 a 8,0. Já na saída, as análises apontaram uma média de 3,2 para a relação DQO/COD, que oscilou entre 1,1 e 5,1.

A relação DQO/COT está associada aos tipos de compostos orgânicos presentes no efluente e o seu grau de oxidação. De modo geral, valores menores revelam matéria orgânica com carbono mais oxidado, como glicose (DQO/COT = 2,67) em comparação com metano (DQO/COT = 5,33) (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Para compostos conhecidos, a razão é constante e pode ser determinada de forma teórica, o que não é o caso dos efluentes industriais, que têm composição bastante variável. A relação DQO/COT do efluente de diversas indústrias químicas mostra que o valor pode estar na faixa de 2 a 7 (ECKENFELDER *et al.*, 2008). Neste trabalho, a relação DQOs/COD do efluente variou de 2,8 a 8,0, mostrando a grande variabilidade de composição em termos de matéria orgânica.

Durante o tratamento, a oxidação biológica da matéria orgânica altera a composição do efluente e isso pode influenciar a relação DQOs/COD observada (ECKENFELDER *et al.*, 2008). No caso, a relação apresentou, em geral, tendência de queda, possivelmente porque compostos não biodegradáveis provenientes do efluente industrial e do lixiviado permanecem no efluente e apresentam relação DQO/COT reduzida, como pode ser o caso de ácidos húmicos e fúlvicos (GAO *et al.*, 2015).

Os resultados em relação à remoção de matéria orgânica estão sintetizados na Tabela 5.10. De maneira geral, apesar de indicarem a presença de uma fração de matéria orgânica recalcitrante no efluente industrial, mostram que o MBBR é um sistema robusto e eficiente para atingir o limite de DQO < 250 mg/L para o lançamento de efluentes líquidos imposto pela legislação estadual (RIO DE JANEIRO, 2007), assim como para fornecer efluente de qualidade e com estabilidade para o tratamento avançado para reúso.

Tabela 5.10 – Síntese do desempenho do MBBR em termos de remoção de matéria orgânica.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
DQO total				
entrada	mg/L	230	721	396
saída	mg/L	67	97	82
redução	%	64	89	77
DQO solúvel				
entrada	mg/L	76	385	160
saída	mg/L	31	74	58
redução	%	15	83	56
Carga orgânica				
volumétrica	kgDQO/m ³ d	0,9	2,9	1,6
superficial	gDQO/m ² d	3,7	11,5	6,3
COD				
entrada	mg/L	18	126	46
saída	mg/L	8	57	19
redução	%	6	86	46

5.2.3 Remoção de nitrogênio amoniacal

O reator biológico foi eficiente em remover nitrogênio amoniacal, como mostram os dados de entrada e saída do reator na Figura 5.9. Durante toda a operação, o MBBR forneceu um efluente com $\text{N-NH}_4^+ < 5 \text{ mg/L}$, conforme exigido na legislação estadual para lançamento em corpos hídricos (RIO DE JANEIRO, 1986). A remoção de nitrogênio amoniacal variou de 89 a 98% para produzir efluente tratado com, em média, $1,3 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$.

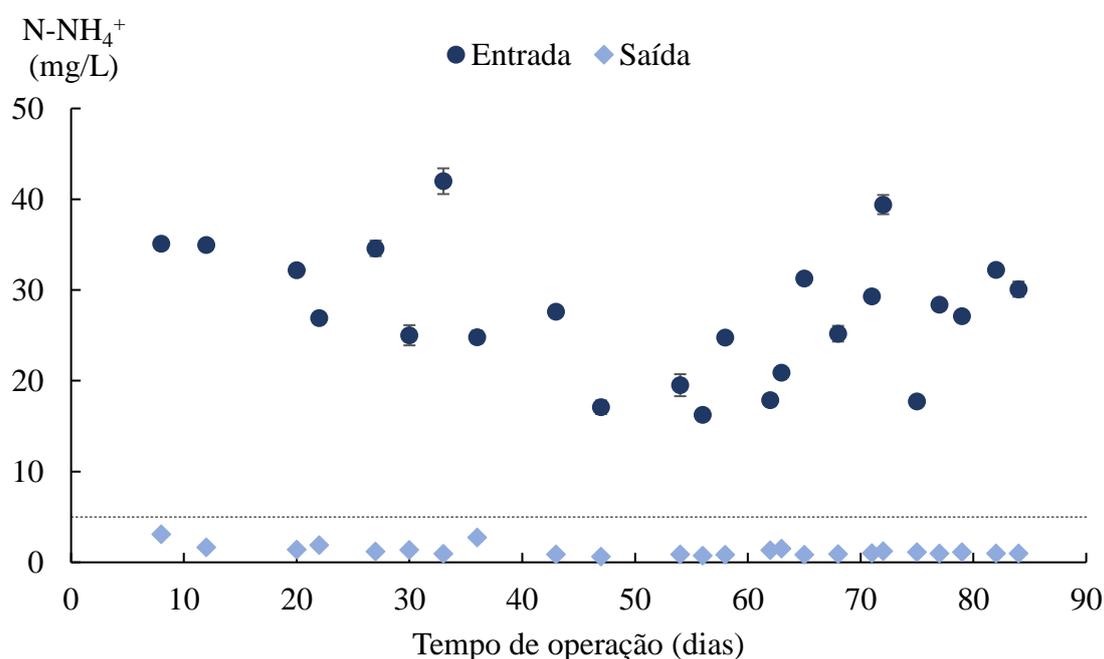


Figura 5.9 – Histórico da concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e na saída do MBBR.

Além da concentração de nitrogênio amoniacal, foi avaliado o teor de nitrato e nitrito na alimentação e na saída do reator biológico, com o objetivo de compreender a dinâmica dos compostos nitrogenados e as reações envolvidas.

A concentração de nitrito registrada foi bastante baixa, próxima a zero, tanto antes como após o tratamento. Por isso, são apresentados os resultados apenas em termos de nitrato na Figura 5.10. O efluente industrial possuía em média $1,9 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$ na entrada, mas ao final do tratamento foi observada uma concentração média de $20 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$ no efluente.

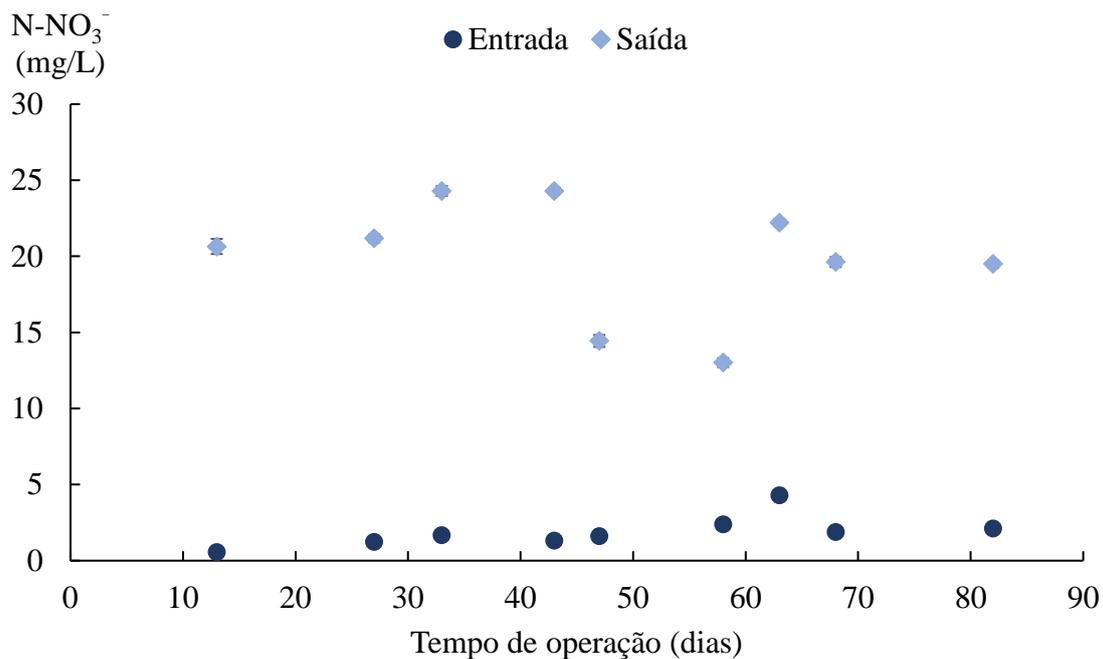


Figura 5.10 – Histórico da concentração de nitrato na entrada e na saída do MBBR.

Para melhor compreensão dos dados, os resultados são apresentados na Figura 5.11 mostrando as parcelas de nitrogênio inorgânico do efluente alimentado ao MBBR. É possível perceber que a maior concentração é de nitrogênio amoniacal, possivelmente na forma de amônio, enquanto nitrato e nitrito estão presentes em pequenas ou insignificantes parcelas.

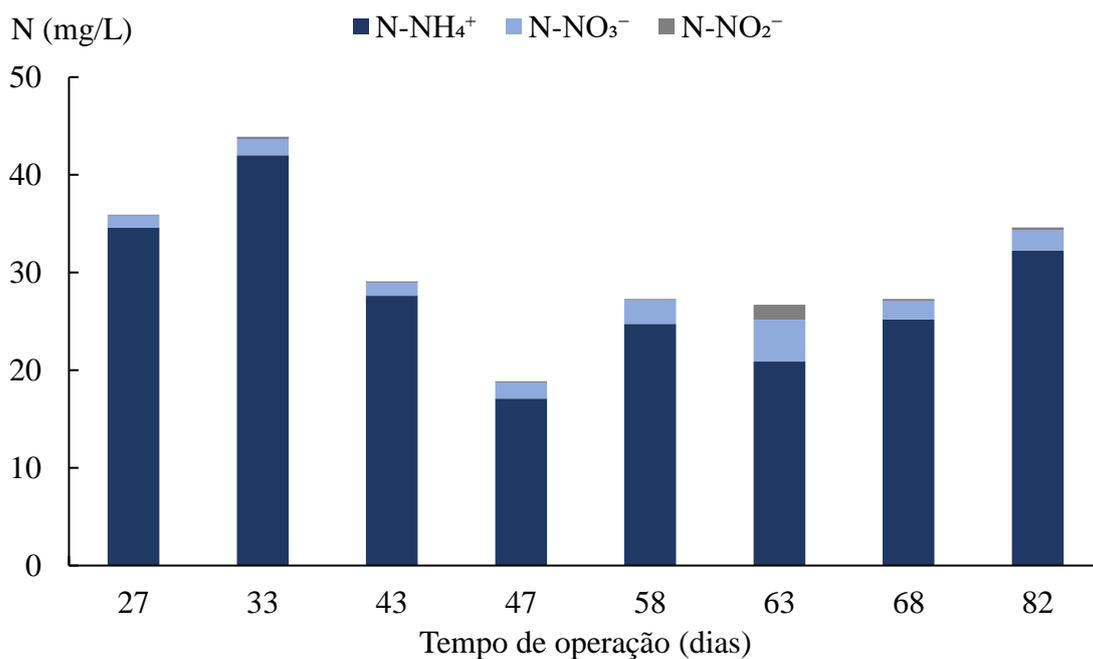


Figura 5.11 – Histórico da concentração de compostos nitrogenados inorgânicos na entrada do MBBR.

Já na saída do MBBR, a maior fração de nitrogênio inorgânico é de nitrato, como pode ser observado na Figura 5.12. Comparando os compostos nitrogenados na entrada e na saída do tratamento biológico, é possível verificar que a maior parte do nitrogênio amoniacal é convertido em nitrato, o que caracteriza o processo de nitrificação.

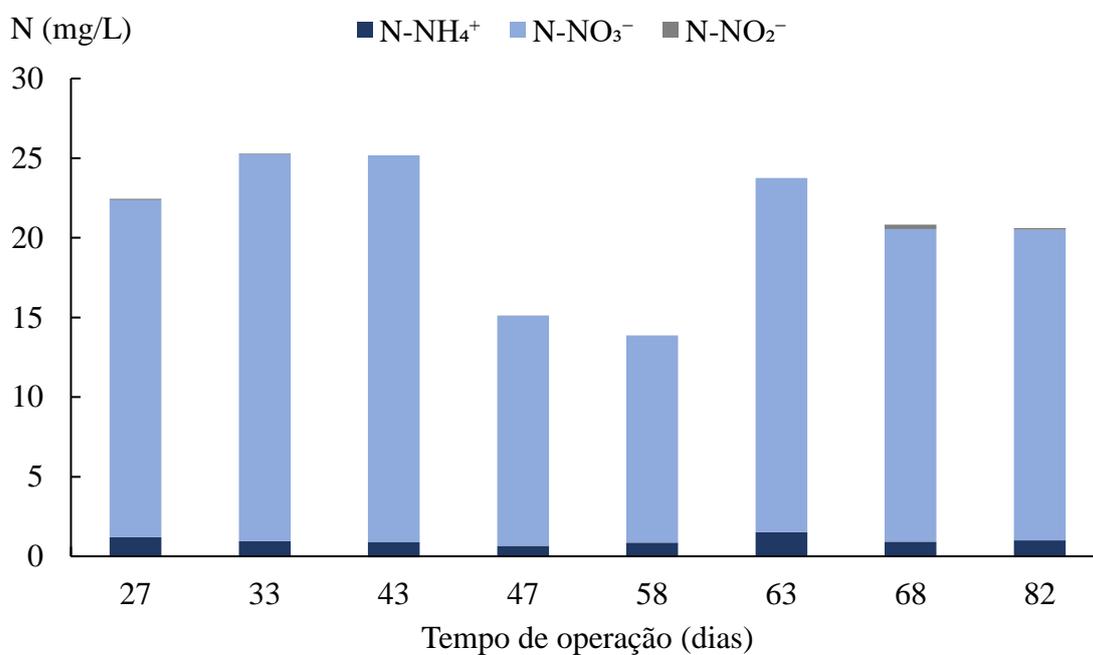


Figura 5.12 – Histórico da concentração de compostos nitrogenados inorgânicos na saída do MBBR.

A nitrificação foi verificada ao longo de toda a operação do reator. A proteção oferecida pelo biofilme e as condições do reator, como pH, temperatura e oxigênio dissolvido, foram eficientes em promover a nitrificação e a remoção de matéria orgânica em um único reator MBBR.

As condições ótimas para o crescimento da maioria das bactérias nitrificantes envolvem pH entre 7,5 e 8,0 e temperatura entre 25 e 30°C (WATSON *et al.*, 1981), faixa muito próxima à de operação do reator neste trabalho. Além disso, a concentração de oxigênio dissolvido próxima à saturação garantiu que o processo de nitrificação fosse possível em conjunto com a degradação da matéria orgânica.

Os resultados apontam ainda que não houve inibição das bactérias nitrificantes devido à composição ou toxicidade do efluente, como observado por GOTVAJN *et al.* (2009) para frações volumétricas de lixiviado de aterro industrial maiores que 6% em um sistema de lodos ativados. No reator com biofilme deste trabalho, o lixiviado de aterro industrial (4,7%) e o efluente industrial pré-tratado (3,8%) não apresentaram efeito inibitório à nitrificação nas condições estudadas.

Os resultados, condensados na Tabela 5.11, evidenciam a remoção de nitrogênio amoniacal pelo processo de nitrificação no reator. Caso seja necessária, a remoção de nitrato para o descarte do efluente é possível a partir de um sistema com mais um reator em série, de pré- ou pós-desnitrificação.

Tabela 5.11 – Síntese do desempenho do MBBR em termos de remoção de nitrogênio amoniacal.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
N-NH₄⁺				
entrada	mg/L	16	42	28
saída	mg/L	0,7	3,1	1,3
redução	%	89	98	95
N-NO₃⁻				
entrada	mg/L	0,6	4,3	1,9
saída	mg/L	13	24	20
N-NO₂⁻				
entrada	mg/L	0,1	1,5	0,3
saída	mg/L	0,0	0,3	0,1

5.2.4 Avaliação da concentração de sólidos suspensos

A concentração de sólidos suspensos na entrada e na saída do reator pode ser avaliada em termos de sólidos suspensos totais, como mostra a Figura 5.13.

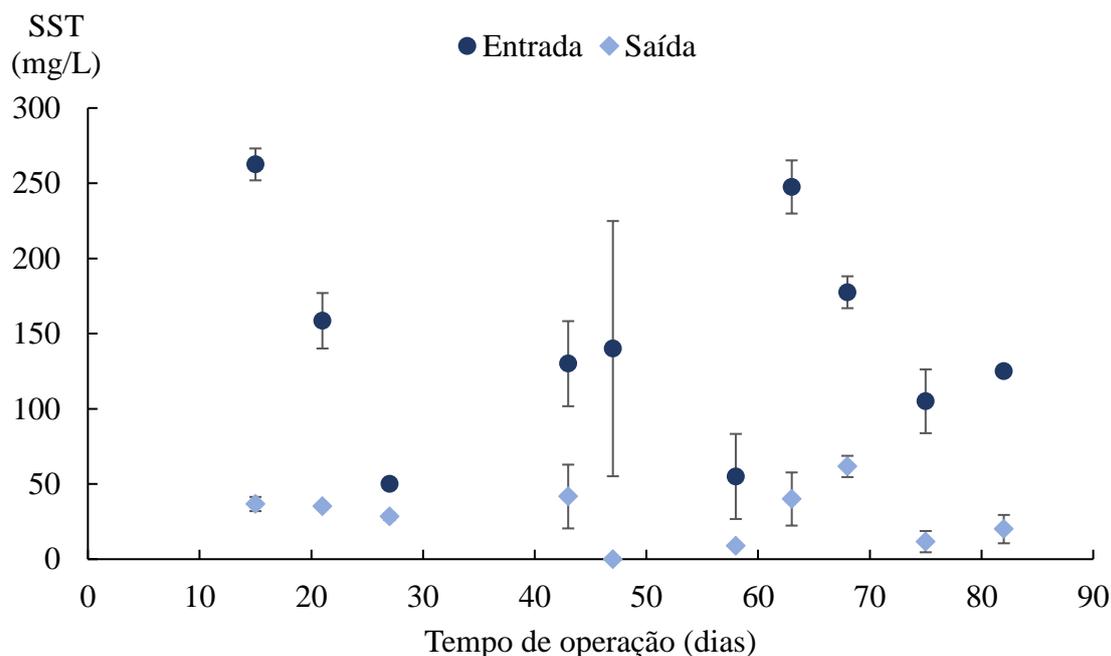


Figura 5.13 – Histórico da concentração de sólidos suspensos totais na entrada e na saída do MBBR.

Os dados indicam que o efluente industrial apresentou concentração variável de sólidos suspensos na entrada (50 a 262 mg/L) e na saída foram obtidos valores entre 0 e 62 mg/L. Ou seja, foi observada uma redução no teor de sólidos em suspensão igual a 78%, em média.

Os resultados em relação à concentração de sólidos suspensos voláteis são apresentados na Figura 5.14. Também foi observada uma redução de 77%, em média, comparando a entrada com a saída do MBBR.

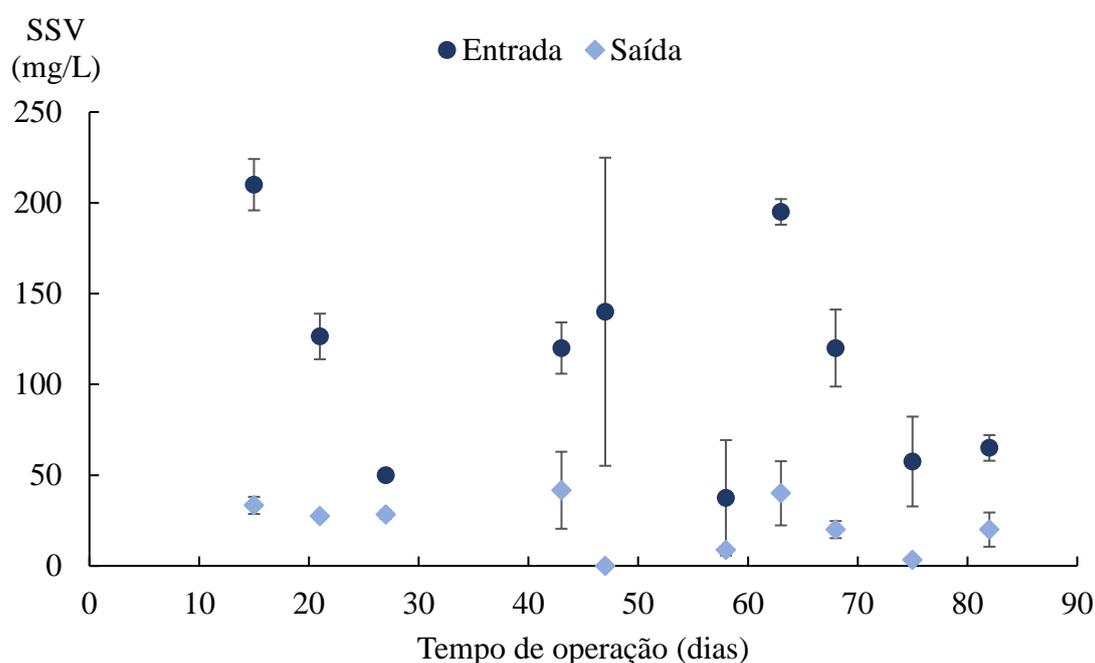


Figura 5.14 – Histórico da concentração de sólidos suspensos voláteis na entrada e na saída do MBBR.

A maior parte dos sólidos suspensos do efluente industrial alimentado ao MBBR é volátil e pode ser atribuída a matéria orgânica em suspensão, como indicam os valores elevados de DQO total na entrada. Em média, a relação SSV/SST foi igual a 0,75. No reator, os compostos orgânicos são hidrolisados e possivelmente degradados.

Na saída, os sólidos em suspensão, também em sua maioria voláteis, correspondem à biomassa em suspensão que se desprende do biofilme; a concentração média é de 28 mg/L de SST e 22 mg/L de SSV. O efluente tratado apresenta uma baixa concentração de biomassa suspensa e, com isso, de DQO total, como é característico do MBBR. Apesar disso, é recomendável a instalação de uma unidade de separação sólido-líquido na sequência do tratamento biológico para assegurar a retenção de sólidos em caso de oscilações no processo.

Os dados resumidos referentes à concentração de sólidos suspensos estão na Tabela 5.12. O reator MBBR proporciona um efluente com concentração já reduzida de sólidos suspensos, o que beneficia o tratamento para reúso industrial.

Tabela 5.12 – Síntese dos resultados de concentração de sólidos suspensos na entrada e na saída do MBBR.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
SST				
entrada	mg/L	50	262	145
saída	mg/L	0	62	28
redução	%	43	100	78
SSV				
entrada	mg/L	38	210	112
saída	mg/L	0	42	22
redução	%	43	100	77

5.2.5 Avaliação da concentração de sólidos aderidos

A concentração de sólidos aderidos totais (SAT), calculada com base no volume do reator, variou de 3,19 a 3,26 g/L, com média de 3,22 g/L. Esse valor está dentro da faixa típica sugerida de 1 a 8 g/L para reatores MBBR (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; WEF, 2010; ØDEGAARD, 2006). Na Figura 5.15 é possível observar a biomassa aderida nas mídias retiradas do reator em operação.

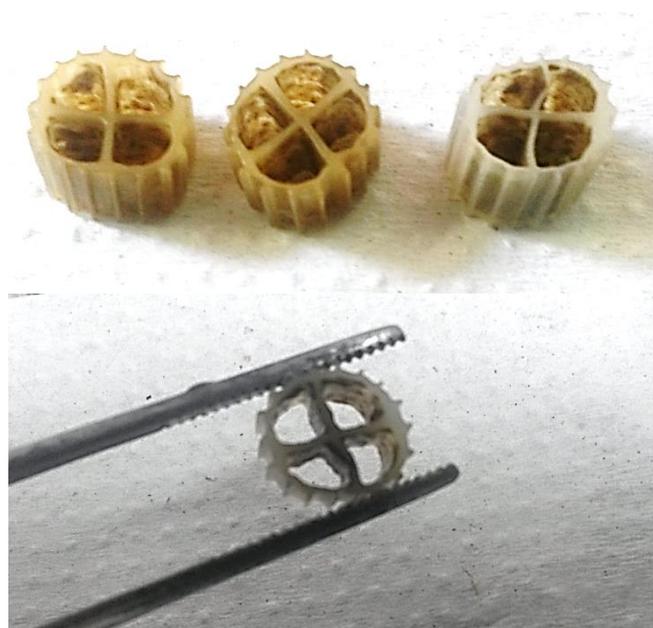


Figura 5.15 – Mídias com biofilme retiradas do MBBR em operação.

Durante a operação do reator, a carga orgânica oscilou de 3,7 a 11,5 gDQO/m²d e o biofilme observado se manteve fino, uniformemente distribuído e não bloqueava os orifícios do suporte, como é desejável para não limitar o transporte de substrato e oxigênio para os micro-organismos.

5.2.6 Acompanhamento de pH

O monitoramento de pH é importante para assegurar que as condições do reator sejam propícias ao desenvolvimento dos micro-organismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. A maioria das bactérias nitrificantes, por exemplo, tem crescimento ótimo em pH entre 7,5 e 8,0 (WATSON *et al.*, 1981). Sabe-se também que a reação de nitrificação consome alcalinidade, podendo tornar o meio ácido, por isso é importante o acompanhamento do pH.

As flutuações do pH ao longo da operação do MBBR podem ser observadas na Figura 5.16. O pH na entrada do reator variou de 6,59 a 7,85, com média de 7,41, e na saída, de 7,10 a 8,29, com média de 7,58. Os valores encontrados mostram que o pH na entrada e na saída são muito próximos e perto da neutralidade, o que garante o bom desenvolvimento do biofilme, especialmente das bactérias nitrificantes.

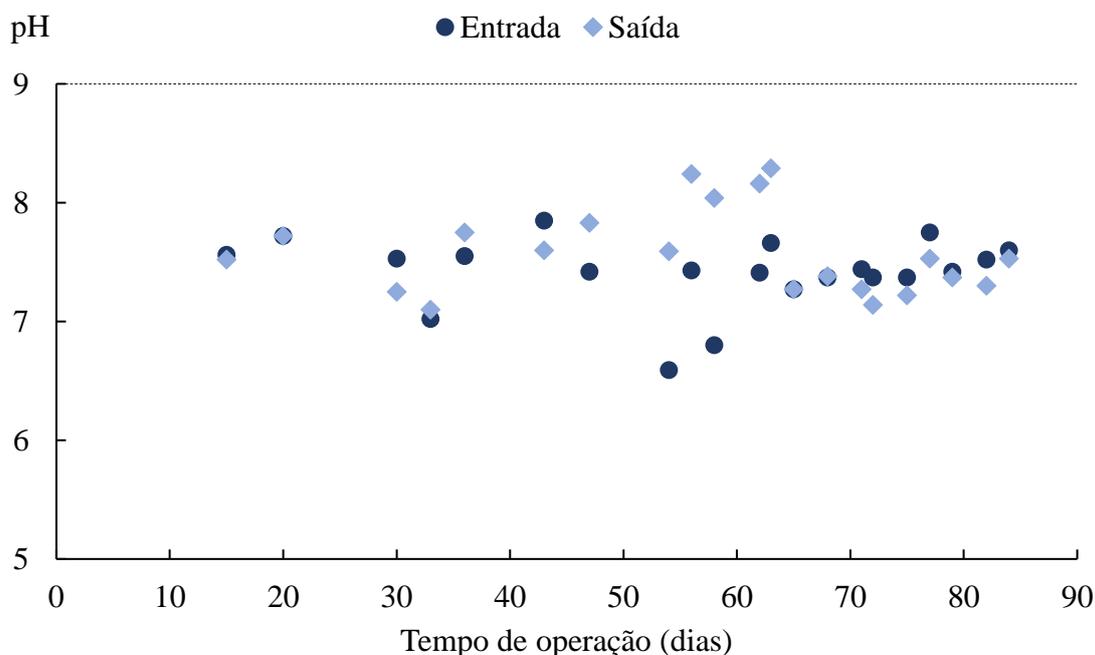


Figura 5.16 – Histórico de pH na entrada e saída do MBBR.

Caso seja necessário o lançamento do efluente no rio, é importante notar que todas as medições do pH na saída do MBBR atendem a legislação estadual (RIO DE JANEIRO, 1986) e a federal (BRASIL, 2011b), que estabelecem que o pH de efluentes líquidos deve estar entre 5 e 9 para despejo em corpos d'água. Os resultados do tratamento em termos de pH estão sintetizados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Síntese dos resultados de pH na entrada e na saída do MBBR.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média
pH			
entrada	6,59	7,85	7,41
saída	7,10	8,29	7,58

5.2.7 Avaliação de turbidez

A turbidez do efluente industrial na entrada e na saída do MBBR foi medida periodicamente e os resultados encontram-se na Figura 5.17. Mesmo com oscilações de turbidez na entrada (15 a 80 UNT), a turbidez máxima na saída do reator foi de 14 UNT. Em média, foi observada uma redução de 82% da turbidez do efluente industrial.

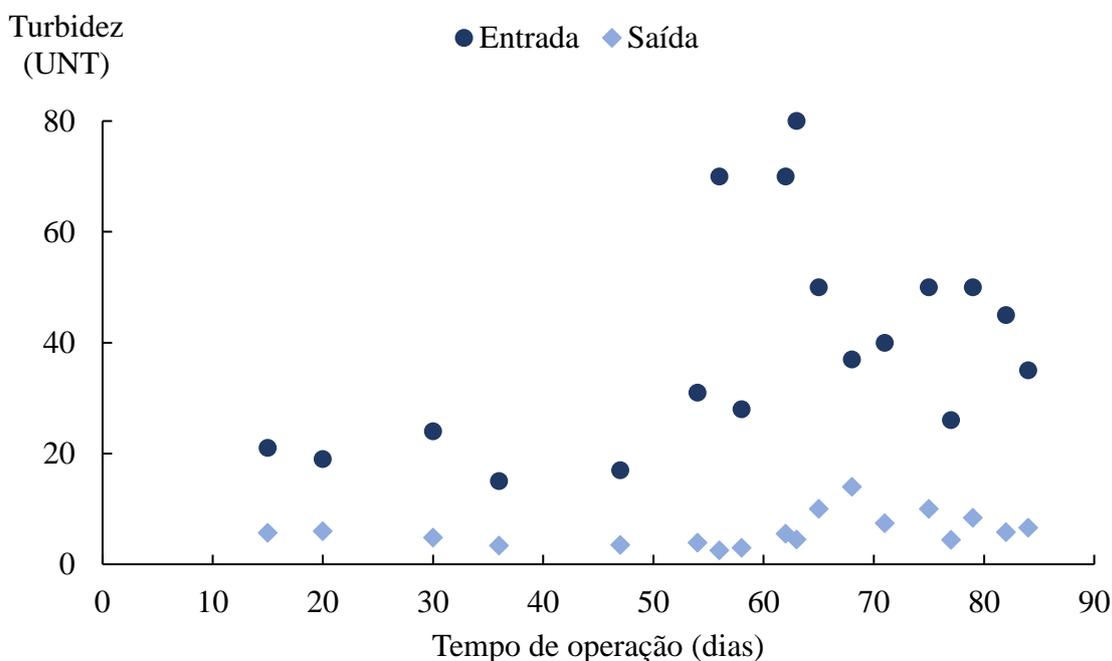


Figura 5.17 – Histórico de turbidez na entrada e na saída do MBBR.

A redução de turbidez e a clarificação do efluente são possíveis à medida que o tratamento é eficiente em hidrolisar e degradar matéria orgânica particulada do efluente industrial alimentado. Na saída, a turbidez se deve principalmente à pequena quantidade de biomassa suspensa que deixa o reator e pode ser facilmente reduzida em uma etapa posterior de separação sólido-líquido.

Os resultados de turbidez, resumidos na Tabela 5.14, mostram que o processo biológico, sem nenhuma etapa de decantação ou filtração, é capaz de produzir efluente com baixa turbidez, em média igual a 6,1 UNT.

Tabela 5.14 – Síntese dos resultados de turbidez na entrada e na saída do MBBR.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
Turbidez				
entrada	UNT	15	80	39
saída	UNT	2,5	14	6,1
redução	%	62	96	82

5.2.8 Acompanhamento de condutividade

A condutividade manteve-se praticamente constante com média de 2,25 mS/cm na entrada e 2,27 mS/cm na saída do reator, como mostram os dados da Tabela 5.15. Apesar de estar presente em pequena proporção (4,7%), o lixiviado é o maior responsável pela condutividade do efluente industrial alimentado ao MBBR, uma vez que possui teor elevado de cloreto (7.901 mg/L) e condutividade de 25,08 mS/cm.

Tabela 5.15 – Síntese dos resultados de condutividade na entrada e na saída do MBBR.

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média
Condutividade				
entrada	mS/cm	2,06	2,55	2,25
saída	mS/cm	2,03	2,54	2,27

O baixo nível de salinidade não parece afetar a degradação biológica de matéria orgânica e a nitrificação, que obtiveram eficiências de 77% e 95%, respectivamente. O monitoramento da condutividade, contudo, é importante quando o tratamento tem como finalidade o reúso industrial. A condutividade na saída do MBBR, de 2,03 a 2,54 mS/cm, indica a presença de íons que devem ser removidos no tratamento terciário.

5.2.9 Acompanhamento de oxigênio dissolvido e temperatura

O acompanhamento de oxigênio dissolvido e temperatura teve como objetivo apenas monitorar as condições no reator para assegurar a atividade microbiana e o bom desempenho do processo de nitrificação. A vazão de ar foi estabelecida de modo a garantir o movimento das mídias, proporcionando uma concentração de oxigênio dissolvido entre 7,1 e 8,6 mg/L no reator.

Ao longo da operação, a temperatura registrada variou entre 22,3 e 29,3°C e, com isso, a solubilidade de oxigênio em água manteve-se na faixa de 7,6 a 8,8 mg/L. Ou seja, a operação se deu com oxigênio dissolvido praticamente na concentração de equilíbrio, como mostra a Figura 5.18. Nessas condições de OD e temperatura, foi possível garantir o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, como evidenciado pela remoção de nitrogênio amoniacal de 95%.

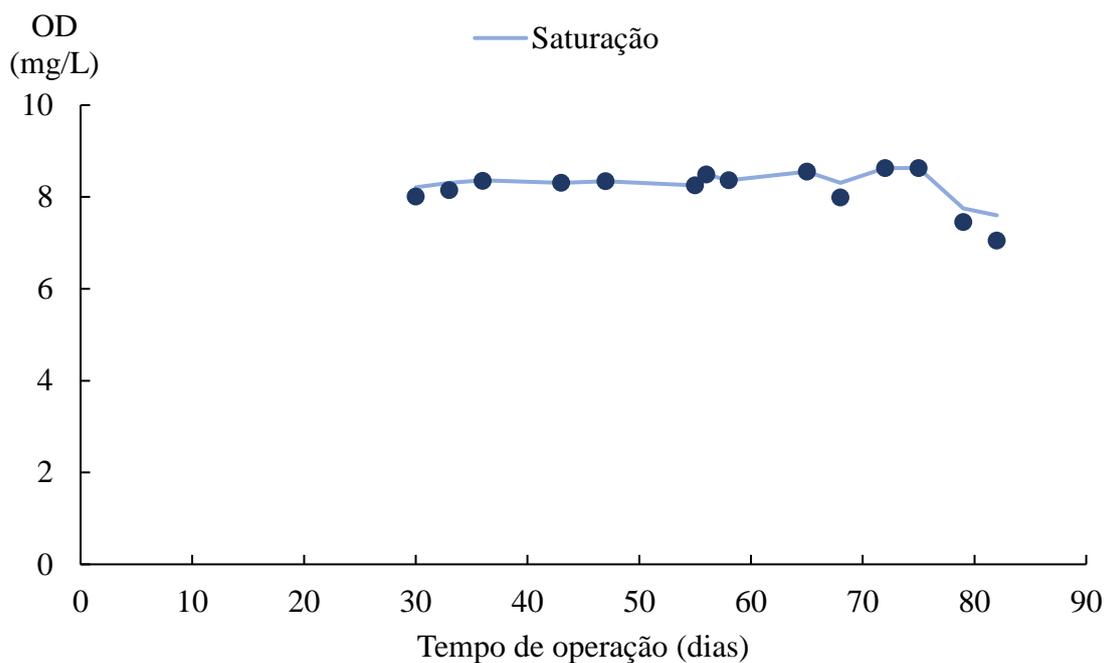


Figura 5.18 – Histórico da concentração de oxigênio dissolvido no MBBR.

5.2.10 Microscopia do biofilme

Foram utilizadas três lentes objetivas (10x, 40x e 100x) para observar o consórcio microbiano composto de bactérias, protozoários e micrometazoários. Os microorganismos predominantes em todas as observações foram os rotíferos, seguidos dos

protozoários ciliados pedunculados. A principal função dos rotíferos é clarificar o efluente, podendo se alimentar de matéria orgânica e bactérias. Logo, a sua presença no biofilme permitiu a obtenção de um efluente com concentração de sólidos suspensos e turbidez bastante reduzidos (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012).

Foram observados ainda, mas com menor frequência, protozoários ciliados livre-natantes e protozoários flagelados. As imagens da Figura 5.19 mostram a diversidade de micro-organismos encontrados no biofilme.

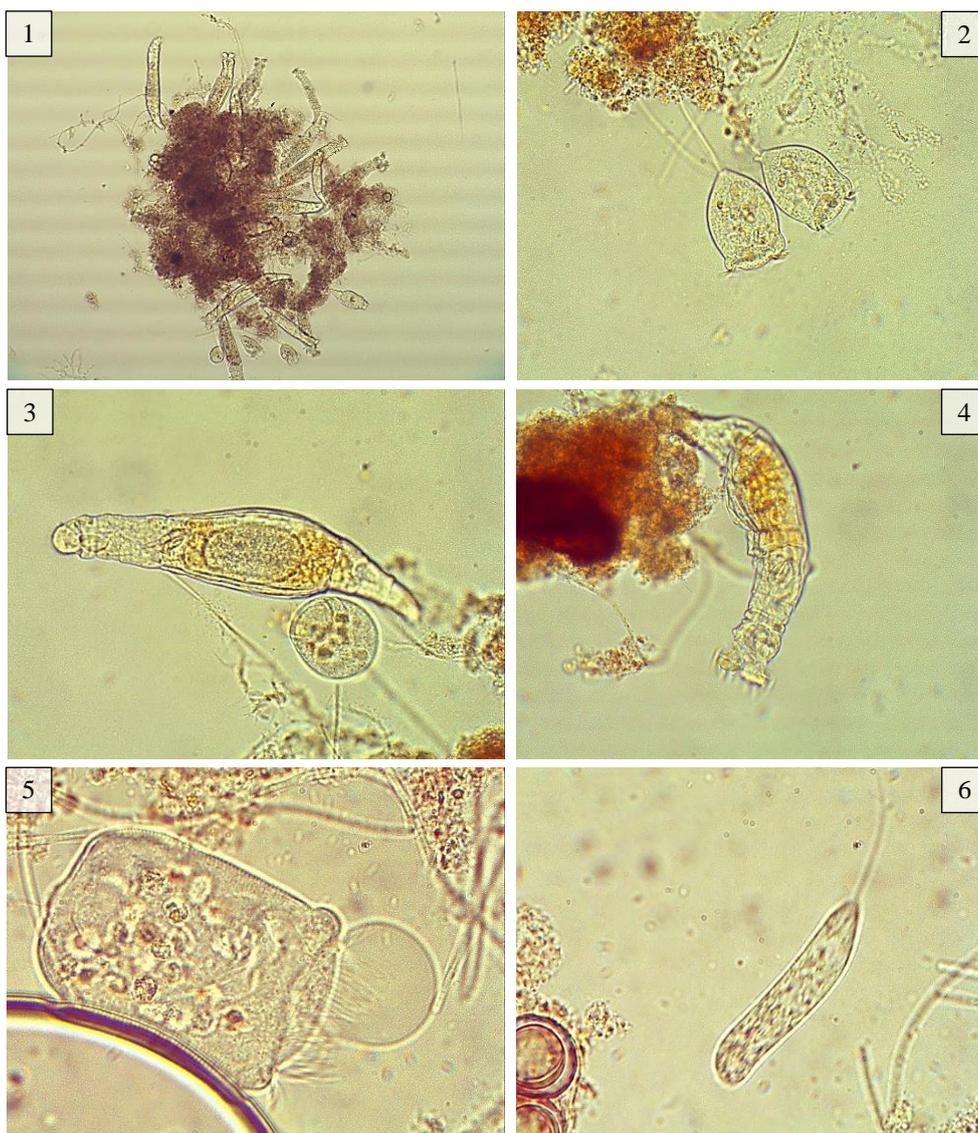


Figura 5.19 – Microscopias do biofilme com presença de protozoários ciliados pedunculados (1, 2, 3 e 5), protozoários flagelados (6) e rotíferos (1, 3 e 4). Ampliação: 100x (1), 400x (2, 3 e 4) e 1000x (5 e 6).

O crescimento de micro-organismos mais desenvolvidos como os rotíferos e os protozoários ciliados pedunculados observados são possíveis devido ao alto tempo de retenção celular característico do MBBR e as cargas orgânicas relativamente baixas, em

média de 6,3 gDQO/m²d e 1,6 kgDQO/m³d (VAN HAANDEL, VAN DER LUBBE, 2012; ØDEGAARD, 2006).

REDDY *et al.* (1994) compararam a frequência de algumas classes de micro-organismos em um sistema de lodos ativados convencional e em um reator híbrido de lodos ativados com mídias Captor para desenvolvimento do biofilme. No reator com biomassa em suspensão, os micro-organismos mais encontrados foram, nessa ordem: protozoários ciliados livre-natantes, protozoários ciliados pedunculados, protozoários flagelados, rotíferos e nematoides. Já no sistema híbrido, foram encontrados com maior frequência rotíferos, seguidos de protozoários ciliados livre-natantes e pedunculados, protozoários flagelados e nematoides. Isto é, o biofilme proporcionou o crescimento de organismos mais desenvolvidos, como os rotíferos, também observados com maior frequência neste trabalho.

5.2.11 Avaliação geral

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR) provou ser um sistema robusto, estável e eficiente para a remoção de carga orgânica e nitrogênio amoniacal do efluente industrial composto de efluente sanitário (91,5%), efluente industrial pré-tratado (3,8%) e lixiviado de aterro industrial (4,7%), como mostram os dados relativos ao desempenho do MBBR sintetizados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Síntese dos resultados do MBBR.

Parâmetro	Unidade	Entrada	Saída
DQO total	mg/L	230 – 721	67 – 97
DQO solúvel	mg/L	76 – 385	31 – 74
COD	mg/L	18 – 126	8 – 57
N-NH ₄ ⁺	mg/L	16 – 42	0,7 – 3,1
N-NO ₃ ⁻	mg/L	0,6 – 4,3	13 – 24
N-NO ₂ ⁻	mg/L	0,1 – 1,5	0 – 0,3
SST	mg/L	50 – 262	0 – 62
SSV	mg/L	38 – 210	0 – 42
pH	-	6,59 – 7,85	7,10 – 8,29
Turbidez	UNT	15 – 80	2,5 – 14
Condutividade	mS/cm	2,06 – 2,55	2,03 – 2,54

O efluente de saída do reator poderia ser lançado no rio se observados os critérios da legislação quanto à DQO (menor que 250 mg/L), N-NH₄⁺ (menor que 5 mg/L) e pH (entre 5,0 e 9,0) (RIO DE JANEIRO, 1986, 2007). No entanto, o efluente não está apto para o reúso. Para o uso em sistemas de resfriamento, por exemplo, que é normalmente a aplicação menos exigente, são recomendados valores de DQO menores que 75 mg/L e de N-NH₄⁺ menores que 1,0 mg/L (ASANO *et al.*, 2007; BLUM, 2003; USEPA, 2012). Para atender as diversas demandas do complexo industrial, ainda é necessária uma condutividade reduzida, de 300 µS/cm, por isso é necessário o tratamento avançado para fornecer água de reúso de maior qualidade.

5.3 Ensaio de avaliação de reúso

A etapa final do trabalho consistiu em avaliar a possibilidade de reúso do efluente tratado no reator de leito móvel com biofilme (MBBR). Como já existe uma estação de tratamento de água no complexo industrial, foi simulada a alimentação do efluente secundário à ETA, juntamente com a água captada do rio. A proporção utilizada, de forma a representar a realidade na indústria, foi de 10% de efluente tratado com MBBR e 90% de água do rio. A mistura com essa composição, preparada no laboratório, apresenta as características físico-químicas expostas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Caracterização da água bruta para os ensaios de avaliação de reúso.

Parâmetro	Unidade	Efluente MBBR	Rio	90% Rio + 10% MBBR
DQO total	mg/L	80 ± 6	83 ± 5	76 ± 7
DQO solúvel	mg/L	45 ± 9	13 ± 5	22 ± 9
COD	mg/L	15,1	2,98	3,38
N-NH ₄ ⁺	mg/L	1,0 ± 0,1	16 ± 1	13,4 ± 0,1
SST	mg/L	31	110	118
SSV	mg/L	14	37	19
pH	-	7,33	7,33	7,12
Turbidez	UNT	8,3	65	65
Cor aparente	uH	N/D	293	302
Condutividade	µS/cm	2.188	478,5	657,9

N/D: informação não disponível.

A água coletada do rio é caracterizada por concentração significativa de matéria orgânica suspensa, uma vez que a DQO é, em sua maior parte, particulada. A concentração de sólidos suspensos e a turbidez da água são elevadas e, além disso, estão presentes sólidos suspensos fixos em quantidade significativa, como mostra a relação SSV/SST reduzida, igual a 0,34.

A composição do efluente do MBBR difere significativamente da água coletada do rio com relação a alguns parâmetros avaliados, o que altera a qualidade da água bruta alimentada à ETA e pode afetar o tratamento da água. A maior diferença está na condutividade, quase cinco vezes maior no efluente devido à presença de íons provenientes principalmente do lixiviado do aterro industrial, em que se tem $Cl^- = 7.901 \text{ mg/L}$. Logo, mesmo em proporção pequena (10%), o efluente é responsável por elevar a condutividade da água bruta.

A estação de tratamento de água do complexo industrial emprega um sistema de pré-tratamento convencional anterior à osmose inversa. Logo, os testes realizados com a água proveniente do MBBR (10%) e água do rio (90%), aqui denominada como $Ef_{\text{MBBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$, seguiram a seguinte sequência de modo a simular a ETA existente: coagulação/floculação, decantação, filtração rápida e filtro cartucho. Então, foi avaliada a qualidade da água para a alimentação da osmose inversa e tratamentos complementares foram investigados.

5.3.1 Coagulação/floculação

Primeiramente foram realizados os ensaios de *jar test* com $Ef_{\text{MBBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$ para definir as dosagens ótimas de coagulante (PAC) e floculante (polieletrólito aniônico). O PAC é o coagulante mais indicado neste caso, quando a coagulação é empregada como pré-tratamento para a osmose inversa, uma vez que implica em menor possibilidade de incrustações das membranas quando comparado com o sulfato de alumínio, por exemplo (GABELICH *et al.*, 2006).

Apesar disso, sua dosagem deve ser controlada para não resultar em concentração muito elevada de alumínio na água tratada, o que causaria problemas operacionais decorrentes da deposição de sais nos módulos de osmose inversa (GABELICH *et al.*, 2006; SARI, CHELLAM, 2016). Neste trabalho, foram testadas concentrações de PAC de 0 a 50 mg/L.

O floculante utilizado no pré-tratamento para a osmose inversa é preferencialmente aniônico ou não iônico aplicado em baixas concentrações, de até 0,2 mg/L (AWWA, 2007). Sabe-se ainda que concentrações bastante reduzidas, como 0,05 mg/L, já podem ser eficientes no processo de floculação e que concentrações típicas para o tratamento de esgoto são de 0,25 a 0,50 mg/L (JORDÃO, PESSOA, 2011). Com isso, neste trabalho foi utilizado um floculante aniônico, testado em concentrações de 0 a 0,5 mg/L.

O pH não foi alterado, ou seja, manteve-se o pH natural de $Ef_{M\text{BBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$ em todos os testes, já que é muito próximo de 7 e o tratamento de água em pH entre 6 e 8 normalmente é eficiente para remoção de turbidez, matéria orgânica solúvel e cor. Além disso, o PAC pode ser empregado em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 9,5 (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SHAMMAS, 2005). Logo, para evitar custos adicionais, o pH não foi avaliado como variável.

Inicialmente os testes foram realizados com o objetivo de determinar a dosagem ótima de coagulante. Para isso, no primeiro *jar test* (testes 1 a 6) a concentração de polieletrólito aniônico foi mantida constante (0,5 mg/L) e a concentração de PAC aplicada variou de 0 a 50 mg/L. Os resultados das análises do clarificado em termos de DQO, pH e condutividade do clarificado encontram-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Resultados dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{M\text{BBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$) – Testes 1 a 6.

Teste	PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
$Ef_{M\text{BBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$	-	-	77 ± 10	6,91	683,1
1	0	0,5	23 ± 10	7,08	686,0
2	10	0,5	20 ± 9	7,13	687,5
3	20	0,5	21 ± 10	7,07	693,9
4	30	0,5	22 ± 9	7,15	693,8
5	40	0,5	25 ± 9	7,13	665,9
6	50	0,5	27 ± 9	7,11	683,0

A DQO final em todos os testes é semelhante e mostra que a DQO sofreu uma redução média de 70% com a coagulação e a decantação do material particulado, independente da concentração de PAC empregada. Os outros parâmetros, pH e

condutividade, não apresentaram alterações significativas com a adição de PAC e polieletrólito aniônico, possivelmente devido às baixas dosagens.

A determinação da condição ótima foi realizada, portanto, a partir dos resultados de turbidez e cor da água decantada. Na Figura 5.20, é possível notar que a turbidez foi mínima na concentração de 10 mg/L de PAC, embora a concentração de 20 mg/L apresente valor muito próximo. Considerando o custo e o impacto do alumínio residual nas membranas de osmose inversa, a dosagem menor, de 10 mg/L, foi considerada a ótima entre as testadas.

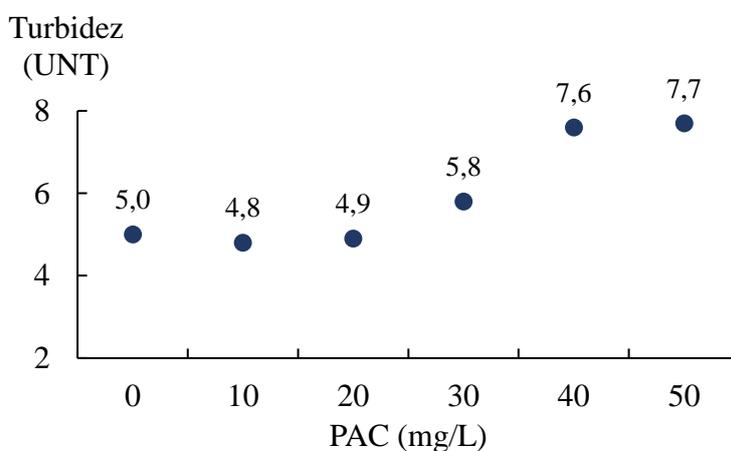


Figura 5.20 – Resultados de turbidez dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{MBBR} + \text{Água}_{Rio}$) – Testes 1 a 6.

De 30 a 50 mg/L a turbidez da água tratada cresceu significativamente. O excesso de coagulante pode fazer com que as partículas se tornem carregadas positivamente e, com isso, voltem a predominar as forças repulsivas entre elas (SHAMMAS, 2005). Deste modo, as dosagens mais elevadas de PAC possivelmente causaram a redispersão das partículas e assim o aumento da turbidez.

A cor aparente do clarificado, como mostra a Figura 5.21, também apresentou melhores resultados com concentrações menores de PAC. A menor dosagem, de 10 mg/L, foi portanto selecionada como a ótima.

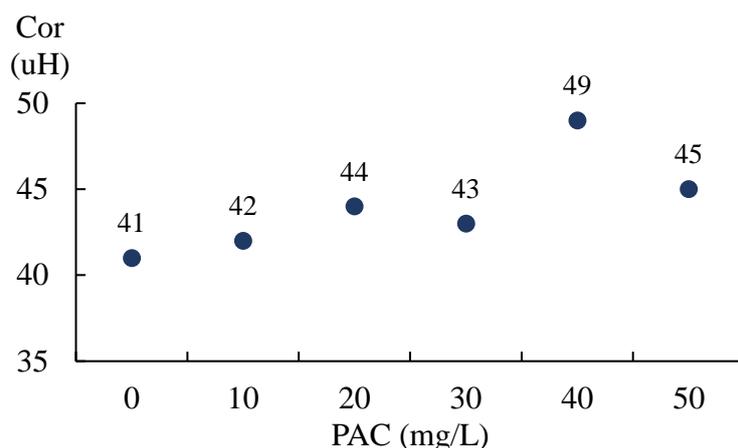


Figura 5.21 – Resultados de cor aparente dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{MBBR} + \text{Água}_{Rio}$) – Testes 1 a 6.

Determinada a concentração ótima de PAC, foram testadas concentrações de polieletrólito aniônico de 0 a 0,5 mg/L no segundo *jar test* (testes 7 a 12) para determinar a sua melhor dosagem. Os resultados para DQO, pH e condutividade da água tratada estão na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Resultados dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{MBBR} + \text{Água}_{Rio}$) – Testes 7 a 12.

Teste	PAC (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
$Ef_{MBBR} + \text{Água}_{Rio}$	-	-	76 ± 6	7,08	684,5
7	10	0	25 ± 5	7,06	636,6
8	10	0,1	24 ± 8	7,20	668,9
9	10	0,2	25 ± 7	7,17	676,6
10	10	0,3	23 ± 6	7,20	665,4
11	10	0,4	25 ± 6	7,15	669,4
12	10	0,5	23 ± 5	7,33	670,0

Novamente, a DQO do clarificado foi similar em todos os testes, independente da concentração de floculante, e o pH e a condutividade não variaram de maneira significativa com o processo de coagulação/floculação. A turbidez da água decantada, no entanto, foi menor nas concentrações de 0,3 e 0,5 mg/L de polieletrólito aniônico, como pode ser visto na Figura 5.22.

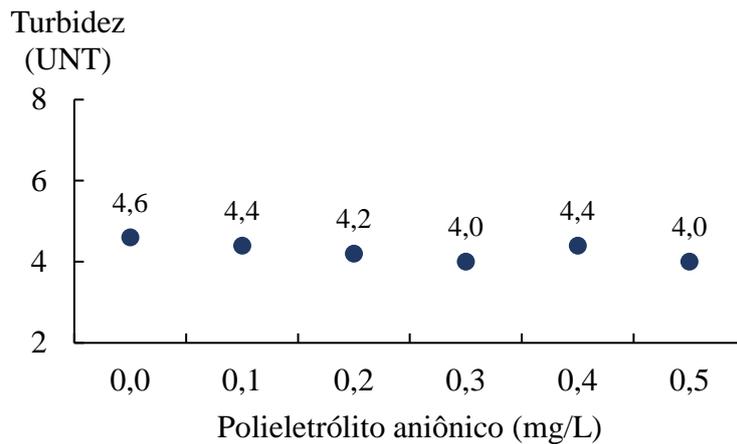


Figura 5.22 – Resultados de turbidez dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{MBBR} + \text{Água}_{\text{Rio}}$) – Testes 7 a 12.

Os resultados de cor da água tratada, apresentados na Figura 5.23, indicam que a concentração ótima de floculante está entre 0,2 e 0,5 mg/L.

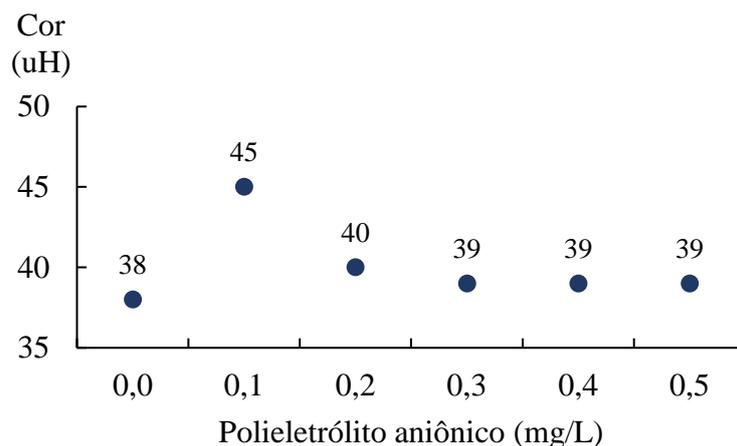


Figura 5.23 – Resultados de cor aparente dos ensaios de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{MBBR} + \text{Água}_{\text{Rio}}$) – Testes 7 a 12.

Considerando os dados de turbidez e cor aparente do clarificado, a concentração ótima de floculante foi de 0,3 mg/L. Embora resultados similares tenham sido obtidos com 0,4 e 0,5 mg/L, a concentração menor é mais adequada para evitar incrustações nas membranas de osmose inversa e reduzir o custo do processo.

Em seguida, com a dosagem ótima de coagulante, 10 mg/L, e floculante, 0,3 mg/L, foi realizado um teste branco com água do rio sem a adição do efluente do MBBR (Água_{Rio}), com o objetivo de verificar se o efluente do MBBR altera significativamente o processo de coagulação/floculação.

Os resultados, expostos na Tabela 5.20, mostram que as eficiências de remoção de turbidez e cor foram semelhantes nos dois testes. A única diferença significativa

observada foi a condutividade, maior no teste com efluente do MBBR. Embora não tenha influenciado no processo de coagulação/floculação, que apresentou redução de cor e turbidez elevadas e similares ao teste branco, a condutividade mais elevada pode afetar outras etapas do tratamento.

Tabela 5.20 – Comparação dos resultados de coagulação/floculação de $Ef_{\text{MBBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$ com o branco (água bruta sem adição do efluente do MBBR – Água_{Rio}).

Parâmetro	Unidade	Água_{Rio}	$Ef_{\text{MBBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$
DQO			
inicial	mg/L	81 ± 1	76 ± 6
final	mg/L	10 ± 4	23 ± 6
redução	%	87,3	69,6
pH			
inicial	-	7,29	7,08
final	-	7,31	7,20
Turbidez			
inicial	UNT	65	65
final	UNT	4,9	4,0
redução	%	92,5	93,8
Cor aparente			
inicial	uH	293	300
final	uH	40	39
redução	%	86,3	87,0
Condutividade			
inicial	$\mu\text{S/cm}$	455,1	684,5
final	$\mu\text{S/cm}$	462,6	665,4

Por fim, o teste de coagulação/floculação foi reproduzido em maior escala na condição ótima para produzir água tratada em volume suficiente para as etapas posteriores. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Resultados obtidos na condição ótima de coagulação/floculação da água bruta ($Ef_{M\text{BBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$).

Parâmetro	Unidade	$Ef_{M\text{BBR}} + \text{Água}_{\text{Rio}}$	Após coagulação/floculação
DQO	mg/L	76 ± 7	21 ± 5
COT (COD)	mg/L	(3,38)	1,76
N-NH ₄ ⁺	mg/L	$13,4 \pm 0,1$	17 ± 1
pH	-	7,12	7,53
Turbidez	UNT	65	6,7
Cor aparente	uH	302	51
Condutividade	μS/cm	657,9	630,3

Em comparação com o *jar test*, foi observado um pequeno aumento da turbidez e da cor do clarificado com o aumento de escala, porém a eficiência de redução de DQO (71%), de turbidez (90%) e de cor (83%) permaneceram elevadas, como nos testes iniciais. Outros parâmetros, como pH e condutividade, permaneceram similares após as etapas de coagulação/floculação e decantação.

5.3.2 Filtração rápida

Após a etapa de coagulação/floculação, seguiu-se à filtração rápida para eliminar o material particulado remanescente na água. A areia utilizada no filtro possui tamanho efetivo (d_{10}) igual a 1,0 mm, valor já empregado e citado por outros autores (CHEN *et al.*, 2005; DI BERNARDO, 2003), e coeficiente de uniformidade de 1,42, dentro da faixa amplamente utilizada e recomendada de 1,4 a 1,6 (ABNT, 1992; CLEASBY, LOGSDON, 1999).

Para avaliar se a coluna em escala reduzida permite uma boa simulação do processo de filtração, foi avaliada a relação entre o diâmetro do filtro ($D = 37$ mm) e o tamanho efetivo da areia ($d_{10} = 1,0$ mm). Quando a unidade experimental apresenta relação muito baixa, pode ocorrer o efeito de parede, em que caminhos preferenciais são criados próximos à parede da coluna devido à menor porosidade nesse ponto (DI BERNARDO, 2003).

Conforme demonstrado por LANG *et al.* (1993), a razão D/d pode variar de 26, em escala de laboratório, a 6.000, em escala real, sem afetar o valor médio de aumento da perda de carga, a turbidez e a contagem de partículas da água tratada. Ou seja, a coluna

utilizada neste estudo, com D/d igual a 37, pode ser, nesse aspecto, uma boa representação de um processo real.

A altura do leito, de 40 cm, é próxima da espessura recomendada para filtros de areia em escala real, que é no mínimo de 45 cm (ABNT, 1992) com valores usuais entre 60 e 70 cm (CLEASBY, LOGSDON, 1999). No entanto, como não foi objetivo deste estudo otimizar parâmetros do filtro, como características do meio granular ou a taxa de filtração, a profundidade da camada filtrante não reproduz necessariamente as condições reais. Filtros de laboratório de areia têm até 15 cm de leito (DI BERNARDO, 2003) e podem ser adequados para avaliar de maneira geral a qualidade da água filtrada.

A taxa de filtração empregada foi de 120 m³/m²d por ser a mais usual para águas coaguladas e decantadas (CLEASBY, LOGSDON, 1999). Embora taxas maiores sejam possíveis em escala real, optou-se por utilizar o menor valor no filtro em laboratório para garantir a melhor qualidade da água.

A operação do filtro rápido foi dividida em duas fases. Durante a primeira hora de operação, denominada Fase I, foi feito o acompanhamento de turbidez da água filtrada em intervalos de 10 min. Na Fase II, o acompanhamento dos parâmetros foi realizado a cada 1 hora até o fim da carreira de filtração. A água filtrada para as etapas posteriores foi coletada apenas a partir da terceira hora de operação do filtro.

Os resultados do monitoramento da turbidez ao longo de toda a operação do filtro são apresentados na Figura 5.24. Desde o início, a turbidez da água filtrada se mostrou estável (1,6 UNT) e assim permaneceu até a terceira hora de operação, quando um pequeno decréscimo foi verificado até atingir 1,4 UNT.

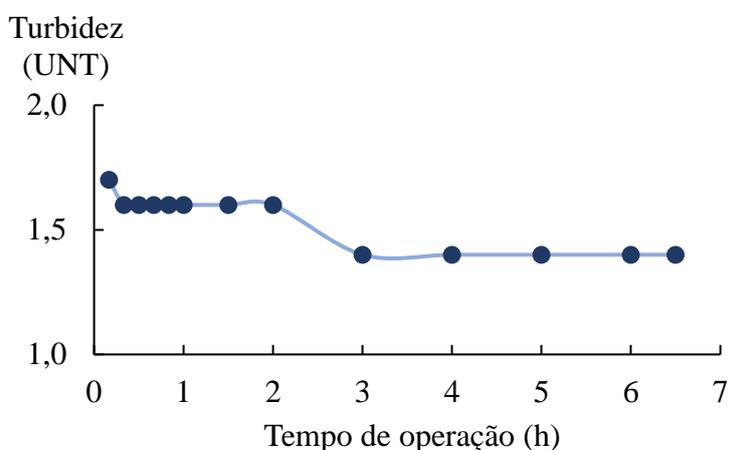


Figura 5.24 – Resultados de turbidez da água após filtração rápida.

A filtração rápida, portanto, reduziu a turbidez da água de 6,7 UNT para 1,4 UNT, o que representa uma eficiência de 79% em termos de redução de turbidez. Isso indica que a maior parte do material suspenso e coloidal responsável pela turbidez da água foi removida pela camada filtrante de areia.

Em geral, no tratamento de água é comum obter turbidez constante abaixo de 0,1 UNT para a água filtrada quando a alimentação é de até 1 UNT (AWWA, 2011). Porém, nos testes em laboratório a alimentação possuía turbidez mais elevada (6,7 UNT) e com isso a turbidez na saída foi maior, de 1,4 UNT. Esses valores estão próximos dos relatados por METCALF & EDDY (2003) para filtros rápidos utilizados no tratamento terciário de efluentes, que reduziram a turbidez de 5 a 7 UNT para menos de 2 UNT.

Além da turbidez, outros parâmetros foram avaliados, como a cor aparente da água filtrada, que oscilou muito pouco, entre 22 e 24 uH, e estabilizou em 22 uH após 3 h de operação do filtro, como indica a Figura 5.25. Considerando a cor da água alimentada (51 uH), foi observada uma redução de 57% após a filtração rápida.

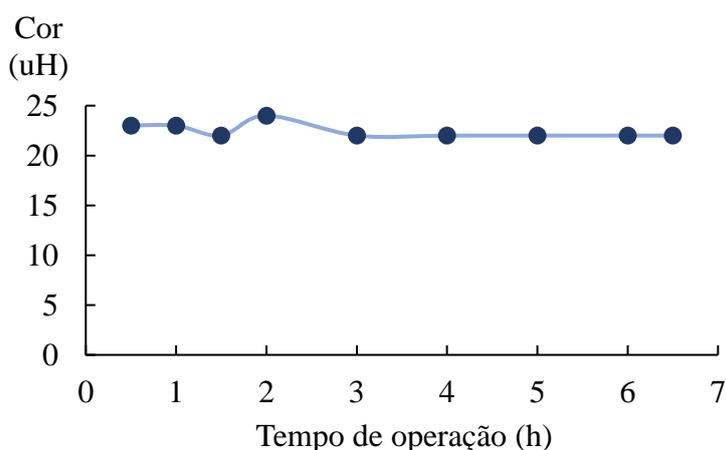


Figura 5.25 – Resultados de cor aparente da água após filtração rápida.

Com relação à concentração de matéria orgânica, foram avaliados dois parâmetros: DQO e COT. Os resultados de DQO da água filtrada, apresentados na Figura 5.26, mostram que, considerando os erros da análise, foram obtidos valores muito próximos durante toda a operação do filtro de areia. A DQO média da água coletada foi de 15 ± 2 mg/L. Logo, como a alimentação possuía DQO igual a 21 ± 5 mg/L, pode-se dizer que não foi observada alteração significativa deste parâmetro.

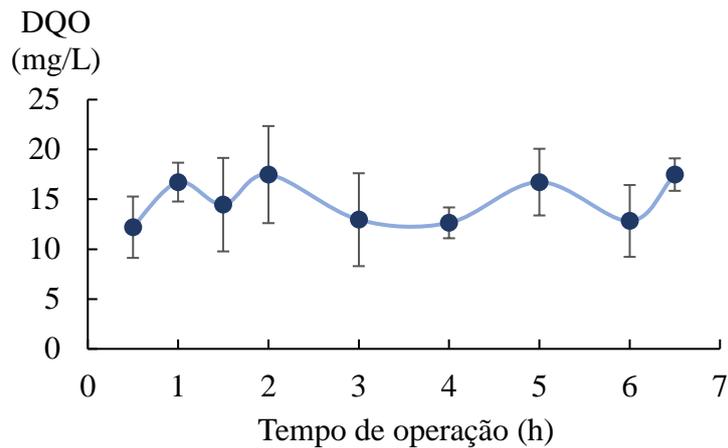


Figura 5.26 – Resultados de DQO da água após filtração rápida.

Os dados de COT podem ser visualizados na Figura 5.27 e mostram que a concentração de carbono orgânico da água filtrada manteve-se sempre abaixo de 5 mg/L, com média de 1,63 mg/L na água coletada. Contudo, as oscilações indicam que o método de determinação de COT é pouco preciso na faixa de 0 a 5 mg/L, por isso a concentração de alimentação (1,76 mg/L) e saída (1,63 mg/L) do filtro rápido podem ser consideradas similares.

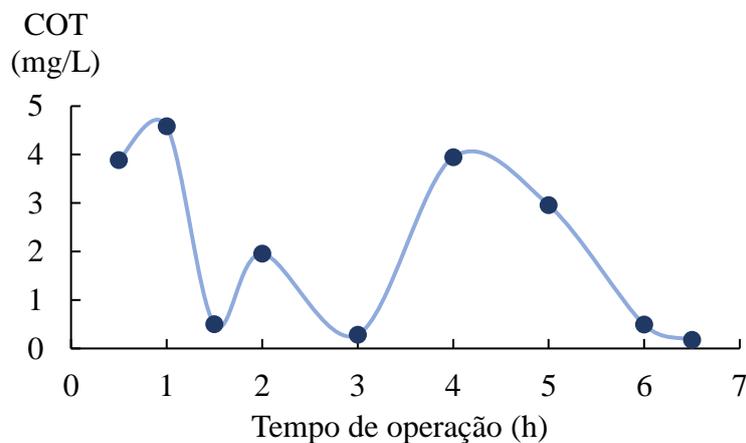


Figura 5.27 – Resultados da concentração de carbono orgânico total na água após filtração rápida.

A concentração de nitrogênio amoniacal na água filtrada também se mostrou estável ao longo da carreira de filtração, como pode ser visto na Figura 5.28. Em média, a água coletada possui concentração de 18 ± 1 mgN-NH₄⁺/L, o que comparado com a alimentação (17 ± 1 mgN-NH₄⁺/L) indica que não houve remoção significativa de nitrogênio amoniacal no filtro.

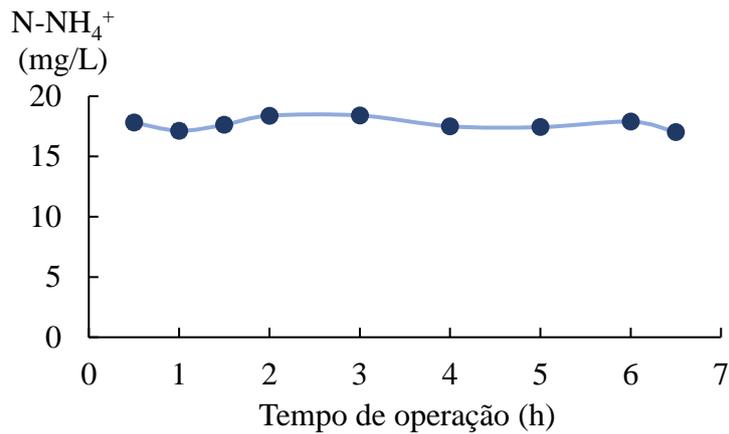


Figura 5.28 – Resultados da concentração de nitrogênio amoniacal na água após filtração rápida.

Ainda foram monitorados o pH e a condutividade da água filtrada, como apresentado na Figura 5.29 e na Figura 5.30, respectivamente. Os dois parâmetros mantiveram-se praticamente constantes durante a operação, o pH em torno de 7,77 e a condutividade por volta de 623,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Além disso, os valores obtidos para a água filtrada são muito próximos aos valores da água alimentada ao filtro (7,53 e 630,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

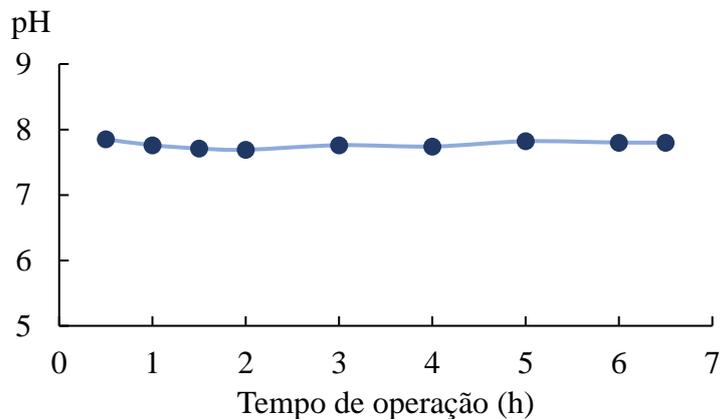


Figura 5.29 – Resultados de pH da água após filtração rápida.

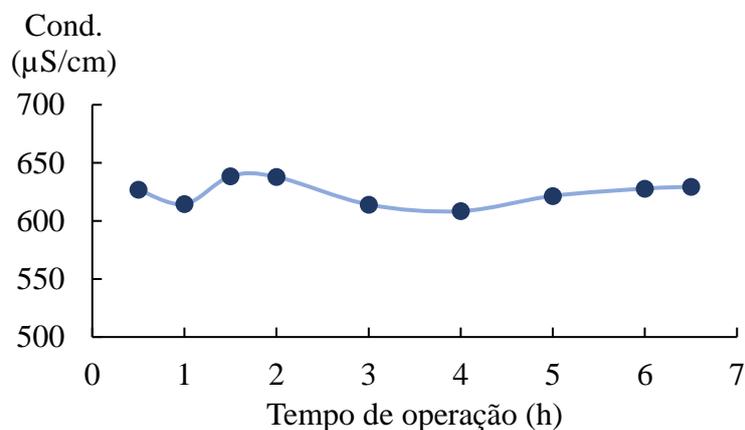


Figura 5.30 – Resultados de condutividade da água após filtração rápida.

De modo geral, o filtro mostrou-se muito estável quanto à qualidade da água produzida durante as 6,5 h de operação. A caracterização da água filtrada encontra-se na Tabela 5.22 ao lado dos valores para a água alimentada ao filtro (após coagulação/floculação). Os parâmetros representativos da remoção de material suspenso e coloidal na filtração rápida são a turbidez e a cor, que sofreram redução de 79% e 57%, respectivamente. Os demais parâmetros, isto é, a concentração de matéria orgânica (DQO e COT) e nitrogênio amoniacal, o pH e a condutividade, não sofreram alterações significativas com a filtração rápida.

Tabela 5.22 – Síntese dos resultados da filtração rápida.

Parâmetro	Unidade	Após coagulação/floculação	Após filtração rápida
DQO	mg/L	21 ± 5	15 ± 2
COT	mg/L	1,76	1,63
N-NH ₄ ⁺	mg/L	17 ± 1	18 ± 1
pH	-	7,53	7,77
Turbidez	UNT	6,7	1,4
Cor aparente	uH	51	22
Condutividade	μS/cm	630,3	623,2

Finalizado o pré-tratamento convencional, composto de coagulação/floculação, decantação e filtração rápida, a água apresenta parâmetros fora do recomendado para a alimentação dos módulos de osmose inversa. A turbidez, por exemplo, deve ser menor que 1 UNT e a cor deve ser preferencialmente menor que 3 uH (KUCERA, 2010).

5.3.3 Filtro cartucho

Como último tratamento anterior à osmose inversa, empregou-se um filtro cartucho de polipropileno com retenção nominal de 1 μm. A filtração em cartucho é empregada na grande maioria dos sistemas de osmose inversa e tem a finalidade de remover eventuais partículas ainda presentes na água após o pré-tratamento para proteger as bombas de alta pressão e as próprias membranas (AWWA, 2007).

As propriedades da água alimentada (após filtração rápida) são apresentadas na Tabela 5.23 em comparação com os valores obtidos após o filtro cartucho.

Tabela 5.23 – Síntese dos resultados do filtro cartucho.

Parâmetro	Unidade	Após filtração rápida	Após filtro cartucho
DQO	mg/L	15 ± 2	21 ± 3
COT	mg/L	1,63	2,69
N-NH ₄ ⁺	mg/L	18 ± 1	15 ± 1
pH	-	7,77	6,94
Turbidez	UNT	1,4	0,55
Cor aparente	uH	22	20
Condutividade	μS/cm	623,2	686,8

O principal efeito do filtro cartucho foi a redução da turbidez em 61%, de 1,4 UNT para 0,55 UNT. Com isso, a água pré-tratada atende um dos parâmetros mais importantes para a alimentação da osmose inversa, ao lado do SDI, que é a turbidez menor que 1 UNT (AWWA, 2007; KUCERA, 2010).

Outros parâmetros importantes para avaliar a qualidade da água são a cor, idealmente menor que 3 uH, e a concentração de matéria orgânica, que deve corresponder a DQO < 10 mg/L e COT < 3 mg/L (KUCERA, 2010). Após o filtro cartucho, a concentração de COT está de acordo com o recomendado, porém a DQO (21 mg/L) e a cor (20 uH) encontram-se acima dos valores máximos recomendados.

Esses dois parâmetros podem estar relacionados à presença de matéria orgânica natural dissolvida na água, como substâncias húmicas que não foram removidas durante o pré-tratamento, ou material particulado. De todo modo, para realizar a avaliação completa da qualidade da água para alimentação do sistema de osmose inversa, é necessária a determinação do SDI.

5.3.4 Avaliação da qualidade da água pré-tratada

O SDI é o parâmetro mais utilizado para medir o potencial da água em causar incrustações nos módulos de osmose inversa, já que é determinado através de um teste simples que considera a possível deposição de diversos tipos de material particulado e matéria orgânica nas membranas. O teste seguiu a norma D4189 – 07 (ASTM INTERNATIONAL, 2014) e foi utilizado para determinar o SDI da água após o filtro cartucho, a qual seria alimentada à osmose inversa.

O volume de permeado coletado foi de 100 mL, uma vez que foi verificada uma queda muito rápida do fluxo de permeado, e o intervalo entre as coletas foi de 15 min, por ser o mais utilizado na prática, tanto pelos fabricantes como pelos operadores de sistemas de osmose inversa.

Como resultado, obteve-se SDI_{15} igual a 4,7. O valor, muito próximo a 5, aponta que o pré-tratamento deve ser mais eficiente para evitar problemas com incrustações no sistema de osmose inversa. Valores entre 3 e 5 indicam que a deposição de material particulado pode ser um problema frequente e serão necessárias limpezas regulares, enquanto valores acima de 5 são inaceitáveis e exigem alterações no pré-tratamento. Logo, para melhor operação e maior intervalo entre as limpezas das membranas de osmose inversa, é recomendado trabalhar sempre com $SDI_{15} < 3$ (BAKER, 2004; KUCERA, 2010).

A membrana de microfiltração utilizada foi fotografada ao final do teste e pode ser vista na Figura 5.31. É possível perceber a formação de um filme com coloração marrom amarelada, que pode estar relacionada à incrustação por compostos orgânicos (KUCERA, 2010).



Figura 5.31 – Membrana após teste de determinação de SDI de água pré-tratada em laboratório a partir de $Ef_{MBBR} + \text{Água}_{Rio}$.

Os resultados indicam, portanto, que a água pré-tratada apresenta uma parcela de material particulado e/ou matéria orgânica solúvel, os quais representam um elevado potencial de incrustação para a membrana de osmose inversa, mas que poderiam ser removidos em uma etapa de microfiltração.

Para comparação com a água pré-tratada sem a adição de efluente secundário para reúso, foi coletada uma amostra de água após o filtro cartucho na ETA do complexo industrial. O SDI_{15} resultante desta amostra foi igual a 6,6, muito próximo do valor máximo possível para o parâmetro (6,7). Esse resultado indica que pode ser necessário

otimizar a planta de pré-tratamento ou a sua operação para evitar danos e limpezas frequentes das membranas de osmose inversa, como ocorre atualmente.

É necessário investigar e identificar a origem dos problemas de incrustação que ocasionam o alto valor de SDI₁₅. Para tal, é recomendável realizar o acompanhamento do SDI₁₅ da água após o filtro cartucho e monitorar outros parâmetros, como a dosagem de PAC, a dosagem de polímero aniônico e a concentração residual de alumínio, pois o excesso de algum desses parâmetros pode causar a deposição de silicatos, fosfatos e hidróxidos nas membranas. Normalmente, recomenda-se que a concentração de alumínio esteja abaixo de 50 µg/L na alimentação da osmose inversa (GABELICH *et al.*, 2006).

A caracterização completa da água pré-tratada coletada da ETA encontra-se na Tabela 5.24 em comparação com a água pré-tratada no laboratório a partir da água bruta com 10% de efluente do MBBR para reúso.

Tabela 5.24 – Comparação da qualidade da água pré-tratada em laboratório com a água pré-tratada coletada após o filtro cartucho da ETA.

Parâmetro	Unidade	Água pré-tratada (ETA)	Água pré-tratada (laboratório)
Água bruta	-	Água _{Rio}	Ef _{MBBR} + Água _{Rio}
DQO	mg/L	19 ± 1	21 ± 3
COT	mg/L	3,84	2,69
N-NH ₄ ⁺	mg/L	23,1 ± 0,4	15 ± 1
pH	-	7,14	6,94
Turbidez	UNT	0,020	0,55
Cor aparente	uH	5	20
Condutividade	µS/cm	631,4	686,8
SDI	-	6,6	4,7

A água coletada possui turbidez igual a mínima (0,020 UNT) e cor bastante reduzida (5 uH) em relação à água pré-tratada em laboratório (20 uH). Com isso, na membrana utilizada no teste para determinação do SDI₁₅ foi formado um filme de coloração bastante clara, como mostra a Figura 5.32.



Figura 5.32 – Membrana do teste de determinação de SDI da água pré-tratada coletada após o filtro cartucho da ETA.

Os outros parâmetros, como DQO, COT, pH e condutividade são bastante semelhantes quando comparadas as duas amostras de água pré-tratada. De todo modo, o SDI_{15} elevado (6,6 e 4,7) mostra que é necessário um pré-tratamento mais eficiente que o empregado nos dois casos.

O pré-tratamento convencional, apesar de ser relativamente barato e de fácil operação, apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade em fornecer água com $SDI_{15} < 3$ para a osmose inversa e em manter a qualidade da água quando há oscilações na qualidade da água bruta. Neste caso, é comum a dosagem excessiva de coagulante e floculante e a conseqüente incrustação das membranas de osmose inversa (AWWA, 2007; WOLF *et al.*, 2005).

Para alcançar o limite de $SDI_{15} < 3$, normalmente se emprega como pré-tratamento a microfiltração ou a ultrafiltração, que são processos mais compactos e robustos para lidar com as variações da qualidade das águas superficiais e dos efluentes para reúso (DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS, 2011; PEARCE, 2007). Logo, uma alternativa para o pré-tratamento deste trabalho seria acoplar o sistema convencional a um sistema de microfiltração ou ultrafiltração.

5.3.5 Microfiltração e ultrafiltração

A microfiltração pode reter micro-organismos e sólidos suspensos ainda presentes na água pré-tratada, enquanto a ultrafiltração pode remover também material coloidal e a maior parte das bactérias e vírus (METCALF & EDDY, 2003; TAYLOR, WIESNER, 1999). Neste trabalho, a microfiltração e a ultrafiltração foram testadas como alternativas após o filtro cartucho, ou seja, como tratamento complementar ao convencional de coagulação/floculação, decantação e filtração rápida.

A membrana de microfiltração utilizada foi a mesma do teste para determinação do SDI, composta de ésteres de celulose com diâmetro de poro médio de 0,45 μm . O filme com coloração marrom amarelada formado na membrana, indicativo da incrustação por matéria orgânica, pode ser visto na Figura 5.31.

A membrana de ultrafiltração utilizada, fabricada em PVDF, possui massa molecular de corte de 100 kDa, que pode ser considerada uma membrana mais aberta se observado o intervalo típico das membranas de ultrafiltração de 1 a 1000 kDa. Também foi observada a formação de um filme amarelado na membrana, como mostra a Figura 5.33.



Figura 5.33 – Membrana de ultrafiltração após permeação de água pré-tratada em laboratório a partir de $Ef_{\text{MBBR}} + \text{Água}_{\text{RIO}}$.

As características físico-químicas da água após a microfiltração e a ultrafiltração são apresentados na Tabela 5.25. Cabe ressaltar que a microfiltração e a ultrafiltração foram testadas como alternativas em paralelo após o filtro cartucho, e não de maneira sequencial.

Tabela 5.25 – Síntese dos resultados de microfiltração e ultrafiltração.

Parâmetro	Unidade	Após filtro cartucho	Após microfiltração	Após ultrafiltração
DQO	mg/L	21 \pm 3	23 \pm 5	25 \pm 6
COT	mg/L	2,69	4,10	2,67
N-NH ₄ ⁺	mg/L	15 \pm 1	3,7 \pm 0,1	9 \pm 1
pH	-	6,94	6,92	7,56
Turbidez	UNT	0,55	0,020	0,020
Cor aparente	uH	20	10	10
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	686,8	531,7	531,9

O principal efeito dos processos de MF e UF foi a remoção de material particulado, que possibilitou a redução da turbidez até o mínimo detectável, 0,020 UNT. Ou seja, após o pré-tratamento convencional ainda estavam presentes partículas responsáveis pela turbidez da água, as quais poderiam ser removidas em uma etapa anterior de microfiltração ou ultrafiltração para não prejudicar a osmose inversa, projetada para remover material solúvel, como íons e pequenas moléculas orgânicas.

A microfiltração e a ultrafiltração também foram eficientes em reduzir a cor aparente da água pré-tratada em 50%, de 20 uH para 10 uH. Possivelmente a retenção de matéria orgânica natural, como evidenciado pelo filme formado nas membranas, e/ou a remoção de partículas, como evidenciado pela redução de turbidez, possibilitaram a melhor qualidade da água com relação à cor após a permeação.

Ainda foi observado um pequeno decréscimo da condutividade da água após a permeação nas membranas de microfiltração e ultrafiltração e uma diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal de cerca de 75% com a MF e 40% com a UF. A concentração de matéria orgânica em termos de DQO e COT, assim como o pH da água, não apresentaram diferenças significativas antes e após o tratamento.

Não foi possível determinar o SDI da água após a microfiltração e a ultrafiltração devido ao pequeno volume de água disponível para o teste. Como a água após o pré-tratamento com membranas tem qualidade muito superior, o fluxo de permeado no teste de SDI, que utiliza uma membrana de microfiltração, é bastante elevado, fazendo com que o volume necessário para os 15 min de teste seja muito grande.

De qualquer maneira, os resultados mostram que os processos de microfiltração e ultrafiltração são eficientes para remover turbidez e cor residuais da água após o pré-tratamento convencional. As duas tecnologias representam boas alternativas para melhorar as condições de operação dos módulos de osmose inversa na ETA atual, assim como no cenário de reúso do efluente do MBBR futuramente.

O pré-tratamento com microfiltração ou ultrafiltração garante estabilidade e alta eficiência ao processo para a produção de água com a qualidade necessária para o sistema de osmose inversa. Além disso, reduz a tendência a incrustações nos módulos e, com isso, diminui a frequência de limpezas e estende a vida útil das membranas (BREHANT *et al.*, 2002; WOLF *et al.*, 2005).

5.3.6 Avaliação geral

O reúso do efluente do tratamento biológico com MBBR mostrou-se possível a partir de um sistema de pré-tratamento para a osmose inversa com a seguinte configuração: coagulação/floculação, decantação, filtração rápida, filtro cartucho e microfiltração ou ultrafiltração, operado com água bruta composta de 10% de efluente e 90% de água captada do rio, proporção muito próxima à realidade do complexo industrial.

Os valores encontrados de SDI₁₅ – 4,7 para a água pré-tratada em laboratório a partir da água bruta com o efluente do MBBR e 6,6 para a água coletada após o filtro cartucho da ETA – indicam que a água produzida não é adequada para alimentar o sistema de osmose inversa. Logo, a etapa adicional de microfiltração ou ultrafiltração em relação à configuração atual da ETA é necessária para melhorar a qualidade da água em termos de turbidez, cor e SDI₁₅.

Os processos de microfiltração e ultrafiltração podem reduzir a turbidez até o mínimo detectável (0,020 UNT) e a cor até 10 uH, de modo que as membranas de osmose inversa sejam preservadas. Os resultados do sistema proposto em termos de turbidez e cor podem ser observados nas Figuras Figura 5.34 e Figura 5.35, respectivamente, e evidenciam a importância dos processos finais de microfiltração ou ultrafiltração.

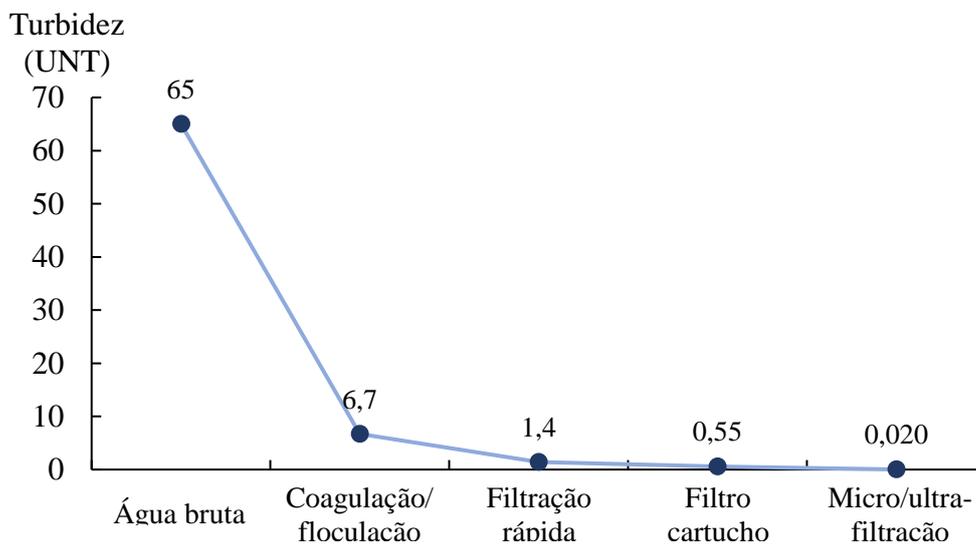


Figura 5.34 – Resultados de turbidez nas etapas do tratamento da água bruta com efluente do MBBR.

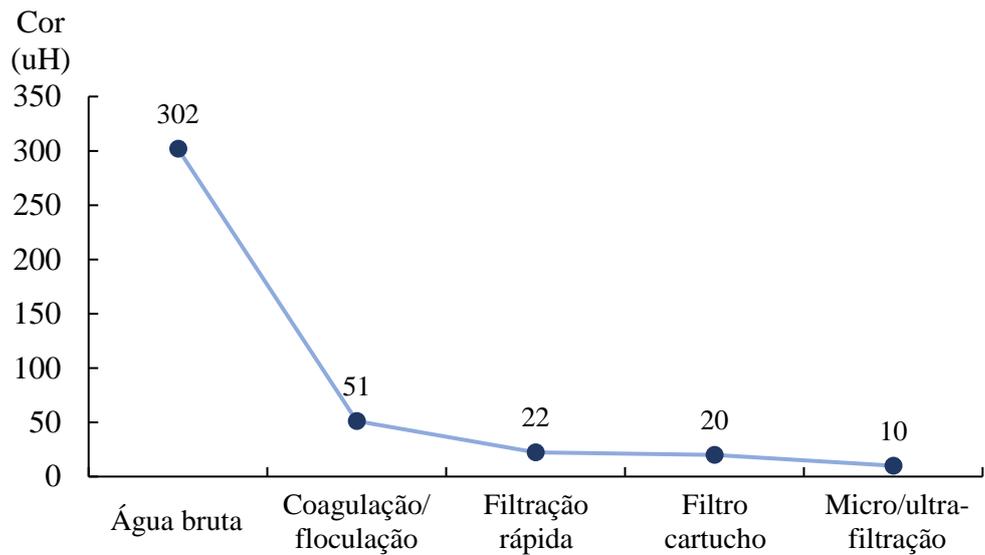


Figura 5.35 – Resultados de cor aparente nas etapas do tratamento da água bruta com efluente do MBBR.

Como o permeado da microfiltração e da ultrafiltração possuem características muito similares, membranas de ultrafiltração mais fechadas, como de 1 ou 10 kDa, podem ser testadas de modo a fornecer água com maior qualidade. Para determinar a melhor especificação do pré-tratamento, é necessário avaliar o desempenho técnico e econômico de cada membrana considerando o impacto no sistema de osmose inversa.

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido avaliou o tratamento do efluente de um complexo industrial no Rio de Janeiro, composto de efluente sanitário, efluente industrial pré-tratado da produção de defensivos agrícolas e lixiviado de aterro de resíduos perigosos. Os processos estudados envolveram o pré-tratamento do lixiviado, o tratamento secundário do efluente em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) e terciário em um sistema de pré-tratamento convencional para a osmose inversa.

A primeira etapa consistiu em investigar possíveis processos de pré-tratamento para o lixiviado do aterro industrial de resíduos perigosos. A coagulação/floculação apresentou os melhores resultados em termos de remoção de DQO (62,5% a 63,8%) e COT (54,5% a 62,4%), obtidos em pH 5 com 200 mgFeCl₃/L. Considerando, contudo, o alto custo dos insumos para ajuste do pH, coagulação (cloreto férrico) e floculação (polieletrólito catiônico) e do tratamento e disposição do lodo químico gerado, o processo não é viável para aplicação industrial.

Por outro lado, os processos oxidativos (Fenton, oxidação com peróxido de hidrogênio e ozonização) não se mostraram vantajosos pois não foram capazes de remover matéria orgânica nas condições testadas. Com isso, nenhuma tecnologia foi empregada como pré-tratamento para o lixiviado, que foi encaminhado bruto ao tratamento biológico.

Na segunda etapa do trabalho, foi possível validar o tratamento do efluente do complexo industrial em um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) alimentado com uma mistura de efluente sanitário (91,5%), efluente industrial pré-tratado (3,8%) e lixiviado (4,7%). O reator se mostrou estável e eficiente para a remoção de matéria orgânica (64 a 89% em termos de DQO) e nitrogênio amoniacal (89 a 98%).

Mesmo com variações na DQO do efluente, de 230 a 721 mg/L, o que corresponde a uma carga orgânica entre 3,7 e 11,5 gDQO/m²d, o tratamento foi capaz de produzir efluente com DQO total menor que 100 mg/L e DQO solúvel inferior a 75 mg/L durante os 90 dias de operação. O efluente tratado alcançou DQO total média de 82 mg/L e DQO solúvel média de 58 mg/L.

Durante toda a operação do reator, também foi verificada a ocorrência do processo de nitrificação sem nenhum tipo de inibição, o que é evidenciado pela remoção

de nitrogênio amoniacal, cuja concentração média na saída foi de 1,3 mg/L, e pela formação de nitrato, com concentração média de 20 mgN-NO₃⁻/L no efluente tratado.

Deste modo, o efluente do tratamento secundário pode ser lançado no rio se observados os critérios da legislação estadual do Rio de Janeiro quanto à DQO (< 250 mg/L) e à concentração de nitrogênio amoniacal (< 5 mg/L), mas não é adequado para o reúso. Para tal, é necessário o tratamento terciário para redução da concentração de sólidos suspensos e outros parâmetros como turbidez, cor e condutividade.

A terceira etapa do trabalho, em que foi simulada a adição do efluente do MBBR à água bruta alimentada à estação de tratamento de água na proporção de 1:9, provou que é possível o reúso do efluente secundário a partir de um sistema de pré-tratamento para a osmose inversa com a seguinte configuração: coagulação/floculação, decantação, filtração rápida, filtro cartucho e microfiltração ou ultrafiltração.

Em relação à estação de tratamento de água atual, sugere-se uma etapa adicional de microfiltração ou ultrafiltração, necessária para melhorar a qualidade da água em termos de turbidez, cor e SDI₁₅. Neste trabalho, os processos de microfiltração e ultrafiltração reduziram a turbidez até o mínimo detectável (0,020 UNT) e a cor até 10 uH, de modo a preservar as membranas de osmose inversa.

De modo geral, este trabalho mostrou que é possível utilizar o reator de leito móvel com biofilme (MBBR), um sistema compacto e robusto, para o tratamento secundário do efluente do complexo industrial e, além disso, é viável o reúso do efluente na estação de tratamento de água, embora seja proposta a adição de um módulo de microfiltração ou ultrafiltração ao sistema de pré-tratamento para a osmose inversa.

Sugestões para trabalhos futuros

Trabalhos futuros podem explorar composições diferentes para o efluente alimentado ao MBBR, por exemplo aumentando a proporção de efluente industrial pré-tratado ou de lixiviado, ou mesmo adicionando o efluente bruto da produção de defensivos agrícolas, para avaliar o impacto no tratamento secundário. Para um processo mais compacto, podem ser testadas cargas orgânicas mais elevadas por meio da redução do tempo de retenção hidráulica (TRH) ou da quantidade de mídias no reator.

Quanto ao tratamento terciário, podem ser investigadas com mais detalhes membranas de microfiltração e ultrafiltração com diferentes materiais e diâmetros médios de poro, além de se acompanhar o fluxo de permeado e a permeabilidade das membranas.

Ainda pode ser avaliado o impacto de cada pré-tratamento na operação da osmose inversa e pode-se realizar uma análise econômica da implementação do processo adicional de microfiltração ou ultrafiltração na estação de tratamento de água.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABETRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. **Panorama das estimativas de geração de resíduos industriais**. São Paulo, 2003. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/biblioteca/publicacoes/publicacoes-abetre/FGV%20-%20Panorama%20das%20Estimativas%20de%20Ger.%20de%20Res.%20Industriais%20-%20Rel.%20Final.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2017.
- ABETRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. **Perfil do Setor de Tratamento de Resíduos**. São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.abetre.org.br/biblioteca/publicacoes/publicacoes-abetre/copy2_of_ABETREPerfildoSetordeTratamentodeResduos042013.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2017.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8418**: Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos. Rio de Janeiro, 1983.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10157**: Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1987.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216**: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- AFFAM, A. C., CHAUDHURI, M., KUTTY, S. R. M. *et al.* “UV Fenton and sequencing batch reactor treatment of chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil pesticide wastewater”. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 93, pp. 195-201, 2014.
- AFFAM, A. C., CHAUDHURI, M., KUTTY, S. R. M. *et al.* “Combination of FeGAC/H₂O₂ advanced oxidation process and sequencing batch reactor for treatment pesticide wastewater”. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 4, pp. 349, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: Informe 2016**. Ministério do Meio Ambiente, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília, DF, 2016.

AKEN, P. V., LAMBERT, N., DEGRÈVE, J. *et al.* “Comparison of Different Oxidation Methods for Recalcitrance Removal of Landfill Leachate”. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v. 33, n. 4, pp. 294-300, 2011.

ALLEY, E. R. **Water Quality Control Handbook**. 2nd ed. McGraw-Hill, 2007.

AMETA, R., KUMAR, A., PUNJABI, P. B. *et al.* “Advanced Oxidation Processes: Basics and Applications”. In: Rao, D. G., Senthilkumar, R., Byrne, J. A. *et al.* (Eds.). **Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies**. chap. 4. Boca Raton, CRC Press, 2012.

AMR, S. S. A, AZIZ, H. A. “New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process”. **Waste Management**, v. 32, n. 9, pp. 1693-1698, 2012.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. *et al.* “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, **Catalysis Today** v. 53, n. 1, pp. 51-59, Oct. 1999.

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

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

ASANO, T., BURTON, F. L., LEVERENZ, H. L. *et al.* **Water reuse: issues, technologies, and applications**. Metcalf & Eddy/AECOM, McGraw-Hill, 2007.

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

ATKINS, P. **The Pesticide Manufacturing Industry – Current Waste Treatment and Disposal Practices**. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1972.

- AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Reverse Osmosis and Nanofiltration**. 2nd ed. Manual of Water Supply Practices – M46, 2007.
- AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Operational Control of Coagulation and Filtration Processes**. 3rd ed. Manual of Water Supply Practices – M37, 2011.
- BADAWY, M. I., GHALY, M. Y., LOPEZ, A. “Combination of Photocatalytic and Biological Processes as an Integrated System for Treatment and Recovery of Industrial Wastewater Containing Pesticides”. **Afinidad**, v. 63, n. 526, pp. 478-487, 2006.
- BAEK, S.-O., CHANG, I.-S. “Pretreatments to control membrane fouling in membrane filtration of secondary effluents”. **Desalination**, v. 244, pp. 153-163, 2009.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd ed. Chichester, John Wiley & Sons, 2004.
- BLUM, J. R. C. “Critérios e padrões de qualidade da água”. In: Mancuso, P. C. S., Santos, H. F. (Eds.). **Reúso de Água**. cap. 5. Barueri, Manole, 2003.
- BONNÉLYE, V., GUEY, L., DEL CASTILLO, J. “UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit”. **Desalination**, v. 222, pp. 59-65, 2008.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jul. 1989.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 04 fev. 1992.
- BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Portaria normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 out. 1996.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 março 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Desenvolvimento de Matriz de Coeficientes Técnicos para Recursos Hídricos no Brasil**. Relatório Final dos Coeficientes

Técnicos de Recursos Hídricos das Atividades Industrial e Agricultura Irrigada, Brasília, DF, 2011a.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez. 2011c.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. 2nd ed. London, IWA Publishing, 2006.

BREHANT, A., BONNELYE, V., PEREZ, M. “Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination”. **Desalination**, v. 144, pp. 353-360, 2002.

CAMPOS, J. L., GARRIDO, J. M., MOSQUERA-CORRAL, A. *et al.* “Stability of a nitrifying activated sludge reactor”. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, n. 1, pp. 87-92, 2007.

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

CARNEIRO, F. F., AUGUSTO, L. G. S., RIGOTTO, R. M. *et al.* (Orgs.). **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio, Fiocruz, Rio de Janeiro, 2015.

CARRA, I., PÉREZ, J. A. S., MALATO, S. *et al.* “Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid”. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 1, pp. 72-81, 2014.

CHEN, J. P., CHANG, S., HUANG, J. Y. C. *et al.* “Gravity Filtration”. In: Wang, L. K., Hung, Y., Shammas, N. K. (Eds.). **Physicochemical Treatment Processes**. chap. 13. Totowa, New Jersey, Humana Press, 2005.

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

- CHEN, J. **Global Markets for Biopesticides**. Report ID CHM029F, BCC Research, Wellesley, 2017.
- CHENG, G., LIN, J., LU, J. *et al.* “Advanced Treatment of Pesticide-Containing Wastewater Using Fenton Reagent Enhanced by Microwave Electrodeless Ultraviolet”. **BioMed Research International**, v. 2015, ID 205903, 8 p., 2015.
- CLEASBY, J. L., LOGSDON, G. S. “Granular bed and precoat filtration”. In: Letterman, R. D. (Ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5th ed. chap. 8. American Water Works Association, McGraw-Hill, 1999.
- CORTEZ, S., TEIXEIRA, P., OLIVEIRA, R. *et al.* “Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, pp. 730-734, 2010.
- CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., HAND, D. W. *et al.* **MWH’s Water Treatment: Principles and Design**. 3rd ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2012.
- DAVIS, M. L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. McGraw-Hill, 2010.
- DE, A., BOSE, R., KUMAR, A. *et al.* **Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles**. Springer, 2014.
- DENG, Y. “Advanced Oxidation Processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: a review”. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3-4, pp. 366-384, 2009.
- DENG, Y., ZHAO, R. “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, pp. 167-176, 2015.
- DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro, E-papers, 2008.
- DI BERNARDO, L. (Coord.). **Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta**. Rio de Janeiro, ABES, 2003.
- DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. v. 1. São Carlos, RiMa, 2005.

- DI PALMA, L., FERRANTELLI, P., MERLI, C. *et al.* “Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis”. **Waste Management**, v. 22, n. 8, pp. 951-955, 2002.
- DÍAZ, O., GONZÁLEZ, E., VERA, L. *et al.* “Nanofiltration/Reverse Osmosis as Pretreatment Technique for Water Reuse: Ultrafiltration Versus Tertiary Membrane Reactor”. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 45, n. 5, p. 1600014, 2017.
- DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS. **FILMTEC Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual**. Form nº 609-00071-0416, 2011.
- ECKENFELDER, W. W., FORD, D. L., ENGLANDE, A. J. **Industrial Water Quality**. 4th ed. New York, McGraw-Hill, 2008.
- FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **The International Code of Conduct on Pesticide Management**. Roma, 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/code/en/>>. Acesso em: 24 nov. 2017.
- FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **AQUASTAT database**. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=en>>. Acesso em: 29 ago. 2017.
- GABELICH, C. J., YUN, T. I., COFFEY, B. M. “Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration”. **Desalination**, v. 154, pp. 207-223, 2003.
- GABELICH, C. J. ISHIDA, K. P., GERRINGER, F. W. *et al.* “Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance”. **Desalination**, v. 190, n. 1-3, pp. 147-160, 2006.
- GAO, J., OLOIBIRI, V., CHYS, M. *et al.* “The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view”. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 1, pp. 93-122, 2015.
- GHASSEMI, M., QUINLIVAN, S, BACHMAIER, J. “Characteristics of leachates from hazardous waste landfills”. **Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering**, v. 19, n. 5, pp. 579-620, 1984.
- GLAZE, W. H., KANG, J., CHAPIN, D. H. “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation”,

Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association v. 9, n. 4, pp. 335-352, 1987.

GONÇALVES, R. F. “Basic principles of aerobic biofilm reactors”. In: von Sperling, M. **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors**. Biological Wastewater Treatment Series. v. 5. chap. 13. London, IWA Publishing, 2007.

GOTVAJN, A. Ž., TIŠLER, T., ZAGORC-KONČAN, J. “Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, pp. 1446-1456, 2009.

HACH COMPANY. **Method 8025: Color, True and Apparent**. DOC316.53.01037, 2014. Disponível em: <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983708>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

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

HENTHORNE, L., BOYSEN, B. “State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment”. **Desalination**, v. 356, pp. 129-139, 2015.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. “Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment”. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, pp. 361-377, 1993.

HWANG, Y.-H., MOON, C.-M., AHN, Y.-T. *et al.* “Selection of pretreatment process and reverse osmosis membrane for a wastewater reclamation system for the industrial water use”. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, pp. 5466-5474, 2013.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Boletim 2014**. Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos, Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil, Brasília, DF, 2014.

ISMAIL, S., TAWFIK, A. “Treatment of hazardous landfill leachate using Fenton process followed by a combined (UASB/DHS) system”. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 7, pp. 1700-1708, 2016.

JAMALY, S., DARWISH, N. N., AHMED, I. *et al.* “A short review on reverse osmosis pretreatment technologies”. **Desalination**, v. 354, pp. 30-38, 2014.

- JIMÉNEZ, B., ASANO, T. (Eds.). **Water Reuse: An International Survey of current practice, issues and needs**. London, IWA Publishing, 2008.
- JOO, S. H., PARK, J. M., LEE, Y. W. “Case study on pressured microfiltration and reverse osmosis membrane systems for water reuse”. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, pp. 5089-5096, 2013.
- JORDÃO, E. P., PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro, ABES, 2011.
- KATTEL, E., KIVI, A., KLEIN, K. *et al.* “Hazardous waste landfill leachate treatment by combined chemical and biological techniques”. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 28, pp. 13236-13245, 2016.
- KIM, S. L., CHEN, J. P., TING, Y. P. “Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent”. **Separation and Purification Technology**, v. 29, pp. 171-179, 2002.
- KIM, I. S., VIGNESWARAN, S., JANG, N. “Current practices of water reuse in industry”. In: Jiménez, B., Asano, T. (Eds.). **Water Reuse: An International Survey of current practice, issues and needs**. chap. 13. London, IWA Publishing, 2008.
- KIM, J., DIGIANO, F. A., REARDON, R. D. “Autopsy of high-pressure membranes to compare effectiveness of MF and UF pretreatment in water reclamation”. **Water Research**, v. 42, pp. 697-706, 2008.
- KUCERA, J. **Reverse Osmosis: Industrial Applications and Processes**. Hoboken, John Wiley & Sons, 2010.
- LANG, J. S., GIRON, J. J., HANSEN, A. T. “Investigating Filter Performance as a Function of the Ratio of Filter Size to Media Size”. **Journal – American Water Works Association**, v. 85, n. 10, pp. 122-130, 1993.
- LETTERMAN, R. D., AMIRTHARAJAH, A., O’MELIA, C. R. “Coagulation and Flocculation”. In: Letterman, R. D. (Ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5th ed. chap. 6. American Water Works Association, McGraw-Hill, 1999.
- LIDE, D. R. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 87th ed. Boca Raton, Taylor & Francis, 2007.

- METCALF & EDDY, INC. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Revisão por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton e H. David Stensel. 4th ed. Boston, McGraw-Hill, 2003.
- MOREIRA, F. C., VILAR, V. J. P., FERREIRA, A. C. C. *et al.* “Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale”. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, pp. 429-441, 2012.
- MORGENROTH, E. “Biofilm Reactors”. In: Henze, M., Van Loosdrecht, M. C. M., Ekama, G. A. *et al.* (Eds.). **Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design**. chap. 18. London, IWA Publishing, 2008.
- O’LEARY, P. R., TCHOBANOGLIOUS, G. “Landfilling”. In: Tchobanoglous, G., Kreith, F. (Eds.). **Handbook of Solid Waste Management**. 2nd ed. chap. 14. McGraw-Hill, 2002.
- ØDEGAARD, H. “Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process”. **Water Science & Technology**, v. 53, n. 9, pp. 17-33, 2006.
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009**. Geneva, WHO Press, 2010. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1>. Acesso em: 19 mar. 2017.
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Health topics: Pesticides**. 2017. Disponível em: <<http://www.who.int/topics/pesticides/en/>>. Acesso em: 19 mar. 2017.
- ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **A Snapshot of the World’s Water Quality: Towards a global assessment**. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, Nairobi, Quênia, 2016. Disponível em <http://www.wwqa-documentation.info/assets/unep_wwqa_report_web_lores.pdf>. Acesso em 31 mar. 2017.
- ORDÓÑEZ, R., HERMOSILLA, D., PÍO, I. S. *et al.* “Evaluation of MF and UF as pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience”. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, pp. 88-98, 2011.
- PARSONS, S. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. London, IWA Publishing, 2004.

- PAVELKA, C., LOEHR, R. C., HAIKOLA, B. "Hazardous waste landfill leachate characteristics". **Waste Management**, v. 13, n. 8, pp. 573-580, 1993.
- PEARCE, G. K. "The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications". **Desalination**, v. 203, pp. 286-295, 2007.
- PERES, F., MOREIRO, J. C. (Orgs.). **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. Editora Fiocruz, Rio de Janeiro, 2003.
- PETRUZZELLI, D., BOGHETICH, G., PETRELLA, M. *et al.* "Pre-treatment of industrial landfill leachate by Fenton's oxidation". **Global NEST Journal**, v. 9, n. 1, pp. 51-56, 2007.
- PLIEGO, G., ZAZO, J. A., PARIENTE, M. I. *et al.* "Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture by combined coagulation and Fenton oxidation". **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, pp. 12129-12134, 2014.
- PORTER, M. C. (Ed.). **Handbook of Industrial Membrane Technology**. Westwood, New Jersey, Noyes Publications, 1990.
- QIN, J.-J., KEKRE, K. A., OO, M. H. *et al.* "Pilot study for reclamation of the secondary effluent at Changi water reclamation plant". **Desalination and Water Treatment**, v. 11, pp. 213-223, 2009.
- REDDY, M. P., PAGILLA, K. R., SENTHILNATHAN, H. W. *et al.* "Estimation of Biomass Concentration and Population Dynamics in a Captor Activated Sludge System". **Water Science and Technology**, v. 29, n. 7, pp. 149-152, 1994.
- RENOU, S., GIVAUDAN, J. G., POULAIN, S. "Landfill leachate treatment: Review and opportunity". **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, pp. 468-493, 2008.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). DZ-106.R-0: Diretriz de classificação dos corpos receptores da bacia da Baía de Guanabara, de 27 de outubro de 1977. **Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 16 nov. 1977.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). NT-202.R-10: Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, de 04 de dezembro de 1986. **Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 12 dez. 1986.

- RIO DE JANEIRO (Estado). Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara – Síntese**. Rio de Janeiro, Consórcio Ecologus-Agrar, 2005.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). DZ-205.R-6: Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial, de 25 de setembro de 2007. **Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 08 nov. 2007.
- RIO DE JANEIRO (Município). Secretaria Municipal de Meio Ambiente. **Diagnóstico preliminar de resíduos sólidos da cidade do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2015.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Instituto Estadual do Ambiente (INEA). **Boletim de qualidade das águas da Região Hidrográfica V – Baía de Guanabara**. N°1. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://200.20.53.3:8081/cs/groups/public/documents/document/zwew/mdi2/~edisp/inea0026989.pdf>>. Acesso em: 31 jul. 2017.
- RUSTEN, B., HEM, L. J., ØDEGAARD, H. “Nitrogen removal from dilute wastewater in cold climate using moving-bed biofilm reactors”. **Water Environment Research**, v. 67, n. 1, pp. 65-74, 1995.
- SAKOL, D., KONIECZNY, K. “Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes”. **Desalination**, v. 162, pp. 61-73, 2004.
- SARI, M. A., CHELLAM, S. “Reverse osmosis fouling during pilot-scale municipal water reuse: Evidence for aluminum coagulant carryover”. **Journal of Membrane Science**, v. 520, pp. 231-239, 2016.
- SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford, Elsevier Advanced Technology, 1995.
- SETIADI, T., FAIRUS, S. F. “Hazardous waste landfill leachate treatment using an activated sludge-membrane system”. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 8, pp. 111-117, 2003.
- SHAMMAS, N. K. “Coagulation and Flocculation”. In: Wang, L. K., Hung, Y.-T., Shammass, N. K. (Eds.). **Physicochemical Treatment Processes**. chap. 4. Totowa, New Jersey, Humana Press, 2005.

- SHANG, R., VAN DEN BROEK, W. B. P., HEIJMAN, S. G. J. *et al.* “Wastewater reuse through RO: a case study of four RO plants producing industrial water”. **Desalination and Water Treatment**, v. 34, pp. 408-415, 2011.
- STAN, C. D., CRETESCU, I., PASTRAVANU, C. *et al.* “Treatment of Pesticides in Wastewater by Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysis”. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, ID 194823, 6 p., 2012.
- SU-HUAN, K., FAHMI, M. R., ABIDIN, C. Z. A. *et al.* “Advanced Oxidation Processes: Process Mechanisms, Affecting Parameters and Landfill Leachate Treatment”. **Water Environment Research**, v. 88, n. 11, pp. 2047-2058, 2016.
- TAYLOR, J. S., WIESNER, M. “Membranes”. In: Letterman, R. D. (Ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5th ed. chap. 11. American Water Works Association, McGraw-Hill, 1999.
- UJANG, Z., NG, K. S., HAMZAH, T. H. T. *et al.* “Application of immersed MF (IMF) followed by reverse osmosis (RO) membrane for wastewater reclamation: A case study in Malaysia”. **Water Science and Technology**, v. 56, n. 9, pp. 103-108, 2007.
- UNESCO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **The United Nations World Water Development Report 2003: Water for People, Water for Life**. United Nations World Water Assessment Programme (WWAP), Barcelona, 2003.
- UNESCO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource**. United Nations World Water Assessment Programme (WWAP), Paris, 2017.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidelines for Water Reuse**. EPA/600/R-12/618, Office of Wastewater Management, Office of Water, Washington, D.C., 2012.
- VAN HAANDEL, A. C., VAN DER LUBBE, J. G. M. **Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems**. 2nd ed. London, IWA Publishing, 2012.
- VEDAVYASAN, C. V. “Pretreatment trends – an overview”. **Desalination**, v. 203, pp. 296-299, 2007.
- VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. **Leading-Edge Biological Treatment: MBBR™**. 2010. Disponível em: <<http://www.veoliawatertechnologies.com.au/v>>

wst-australia/ressources/files/1/16930,8890,MBBR-Brochure_Aug-10.pdf>.
Acesso em: 01 set. 2017.

VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. **AnoxKaldnes™ MBBR: An overview of the technology**. 2015. Disponível em: <http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/processes/lib/pdfs/3148,2015__ENG_MBBR_2_page.pdf>. Acesso em: 01 set. 2017.

VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., CHAUDHARY, D. S., *et al.* “Physicochemical Treatment Processes for Water Reuse”. In: Wang, L. K., Hung, Y.-T., Shammas, N. K. (Eds.). **Physicochemical Treatment Processes**. chap. 16. Totowa, New Jersey, Humana Press, 2005.

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

WANG, L. K. “In-Plant Management and Disposal of Industrial Hazardous Substances”. In: Wang, L. K., Hung, Y., Lo, H. *et al.* (Eds.). **Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment**. 2nd ed. chap. 11. New York, Marcel Dekker, 2004.

WATSON, S. W., VALOIS, F. W., WATERBURY, J. B. “The Family Nitrobacteraceae”. In: Starr, M. P., Stolp, H., Trüper, H. G. *et al.* (Eds.). **The Prokaryotes: A Handbook on Habitats, Isolation, and Identification of Bacteria**. v. 1. chap. 80. Berlin, Springer-Verlag, 1981.

WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Biofilm Reactors**. WEF Manual of Practice No. 35, Alexandria, Virginia, WEF Press, 2010.

WILLIAMS, P. T. **Waste Treatment and Disposal**. 2nd ed. Chichester, John Wiley & Sons, 2005.

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

WONG, J. M. “Treatment of Pesticide Industry Wastes”. In: Wang, L. K., Hung, Y., Lo, H. *et al.* (Eds.). **Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment**. 2nd ed. chap. 22. New York, Marcel Dekker, 2004.

WOOD, A. **Classified Lists of Pesticides**. Compendium of Pesticide Common Names. 2014. Disponível em: <http://www.alanwood.net/pesticides/class_pesticides.html>. Acesso em: 19 mar. 2017.

- XU, J., KENT, F. C., FARAHBAKHS, K. "An evaluation of MBR and conventional pretreatment for reverse osmosis for water reclamation". **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 1, n. 2, pp. 88-98, 2011.
- ZAPATA, A., VELEGRAKI, T., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. *et al.* "Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability". **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, pp. 448-454, 2009.
- ZAPATA, A., OLLER, I., SIRTORI, C. *et al.* "Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment". **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, pp. 447-456, 2010.
- ZHANG, Y., PAGILLA, K. "Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation". **Desalination**, v. 263, n. 1-3, pp. 36-44, 2010.
- ZHANG, G., QIN, L., MENG, Q. *et al.* "Aerobic SMBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate". **Bioresource Technology**, v. 142, pp. 261-268, 2013.