

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO**

CLEBER PINTO DA SILVA

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO DE REATOR ANAERÓBIO
UTILIZANDO FILTRAÇÃO RÁPIDA PARA FINS DE REÚSO: ESTUDO FÍSICO
QUÍMICO E TOXICOLÓGICO**

**PONTA GROSSA
2020**

CLEBER PINTO DA SILVA

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO DE REATOR ANAERÓBIO
UTILIZANDO FILTRAÇÃO RÁPIDA PARA FINS DE REÚSO: ESTUDO FÍSICO
QUÍMICO E TOXICOLÓGICO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Química, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte das exigências do de doutorado em química, associação ampla UEL/ UEPG/ Unicentro, Área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

PONTA GROSSA

2020

S586 Silva, Cleber Pinto da
Pós-tratamento de efluente doméstico de reator anaeróbio utilizando
filtração rápida para fins de reúso: estudo físico químico e toxicológico / Cleber
Pinto da Silva. Ponta Grossa, 2020.
169 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos.

1. Efluente doméstico. 2. Dupla filtração. 3. Tripla filtração. 4. Ácido
peracético. 5. Cloro livre. I. Campos, Sandro Xavier de. II. Universidade Estadual
de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

CLEBER PINTO DA SILVA

“PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO DE REATOR ANAERÓBIO UTILIZANDO FILTRAÇÃO RÁPIDA PARA FINS DE REÚSO: ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E TOXICOLÓGICO”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sandro Xavier de Campos, Professor (a)**, em 24/08/2020, às 16:54, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos (Orientador)
UEPG/PR



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Daniel, Usuário Externo**, em 24/08/2020, às 17:13, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel
USP/São Carlos/SP



Documento assinado eletronicamente por **Jeanette Beber de Souza, Usuário Externo**, em 31/08/2020, às 11:13, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza
UNICENTRO/PR



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Pércio Quinária, Usuário Externo**, em 26/08/2020, às 13:33, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Profa. Dra. Sueli Pércio Quinaia
UNICENTRO/PR



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Regina Lopes Tiburtius, Professor (a)**, em 24/08/2020, às 18:37, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR



A autenticidade do documento pode ser conferida no site
<https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **0290135** e o código CRC **D0954CE4**.

Ponta Grossa, 21 de agosto de 2020.

*Dedico este trabalho a minha esposa
Michelly e a minha filha Nathally pelo
companheirismo, amor e carinho...*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre foi extremamente generoso comigo;

Ao meu orientador Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos pela oportunidade oferecida, pelos ensinamentos, humildade, gentileza e acima de tudo compreensão, da qual sempre serei grato;

A minha esposa Michelly e minha filha Nathally por estarem sempre comigo, cuidando, apoiando e incentivando mesmo nos momentos mais difíceis;

Aos meus já falecidos pais Valdemiro e Judite;

Ao professor Dr. Carlos Magno S. Vidal pela parceria e disponibilização do laboratório de engenharia sanitária e ambiental da UNICENTRO;

Ao prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann da UTFPR pela disponibilidade da realização de algumas análises;

Ao prof. Dr. Ciro Alberto de Oliveira e aos integrantes do Laboratório de Toxicologia Celular da UFPR pela disponibilidade da realização dos ensaios biológicos;

Aos técnicos operacionais da SANEPAR Marcos, Josney e Diogo pela ampla ajuda durante os ensaios realizados na unidade piloto;

Ao meu amigo Carlos Raphael do curso de doutorado em Engenharia Ambiental da UNICENTRO e a técnica de laboratório Ana pelo auxílio durante as execuções dos ensaios realizados no laboratório de engenharia sanitária e ambiental da UNICENTRO;

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela disponibilidade dos equipamentos utilizados;

Aos meus colegas e amigos do grupo QAAS, que sempre me auxiliaram de alguma forma em todos os momentos onde houve necessidade. Excelente grupo!

A Celta Brasil pela disponibilização da clinoptilolita e a AlphaCarbo pelo Carvão ativado;

À SANEPAR pelo Programa Paranaense de Pesquisas em Saneamento Ambiental (código de financiamento 198/2019), em especial ao Sr. José Geraldo Machado Filho e ao Sr. Edison Rios;

A todos que direta e indiretamente participaram da elaboração desta tese, muito OBRIGADO!

*“Água deve ser julgada por sua
qualidade, não por sua história.”*

Lukas van Vuuren

RESUMO

Este trabalho avalia o uso de uma unidade piloto de dupla e tripla filtração, composta por filtro de pedregulho de escoamento ascendente, filtro rápido de escoamento descendente de areia e filtro de escoamento descendente composto de carvão ativado e/ou zeólita (clinoptilolita) para pós - tratamento de efluente de reator anaeróbico. Como etapa preliminar à dupla e tripla filtração utilizou-se a coagulação/decantação, com o objetivo de auxiliar a remoção de sólidos suspensos totais (SST) e Turbidez, o que diminuiu a sobrecarga nos filtros. Nesta etapa foram utilizadas as concentrações de 20; 50 e 80 mg/L de cloreto férrico, para verificar a possibilidade de diminuir o uso de coagulante. Após os ensaios de tratamento, a eficiência do sistema foi avaliada por meio de carreiras de filtração e, posteriormente caracterização por ensaios físico-químicos e microbiológicos. Em todos os tratamentos feitos na unidade piloto a concentração dos sólidos em suspensão manteve-se < 1,0 mg/L, o que refletiu em reduções superiores a 99% de turbidez. A tripla filtração com carvão ativado (TFca) removeu a demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) e carbono orgânico dissolvido (COD) acima de 95%. A tripla filtração com clinoptilolita foi mais eficiente em remover nitrogênio total e nitrogênio amoniacal acima de 99%. As concentrações de íons metálicos foram significativamente menores no tratamento por tripla filtração com carvão ativado Cu (99%), Mn (94%), Cd (99%), Cr (98%) e Ni (98) e no tratamento por tripla filtração com clinoptilolita (TFc) Al (91%), Cu (97%), Cd (99%), Cr (99%) e Ni (98%). As concentrações de nitrogênio amoniacal em relação aos tratamentos de efluente de reator anaeróbico (69,0 mg/L); dupla filtração (44,0 mg/L) e TFca (46,6 mg/L) e TFc (0,33 mg/L) podem ser um fator limitante para o desenvolvimento de embriões e larvas durante os testes de ecotoxicidade, visto que apenas a TFc não apresentou toxicidade. Os tratamentos com a presença do oxidante ácido peracético (APA) e hipoclorito de cálcio demonstraram elevada desinfecção do efluente, não sendo verificado a atividade de indicadores fecais (*E. coli* e coliformes totais). Considerando as possibilidades de reúso, o efluente de reator anaeróbico pós-tratado por dupla e tripla filtração pode ser utilizado na irrigação paisagística, combate ao fogo, descarga de vasos sanitários, criação e manutenção de corpos de água, reutilizações em sistemas de resfriamento industrial, cultivos de alimentos em geral e potáveis indiretas. De acordo com os resultados das carreiras de filtração, aproximadamente 91% do efluente filtrado pode ser reaproveitado após o tratamento. Estudo realizado com a determinação dos parâmetros da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, anexo 7 e 10, mostrou que o efluente pós-tratado por meio de tripla filtração utilizando filtro misto de carvão ativado/cclinoptilolita atende os critérios de potabilidade da água.

Palavras-chave: Efluente doméstico. Dupla Filtração. Tripla Filtração. Ácido Peracético. Cloro livre.

ABSTRACT

This work evaluates the use of a double and triple filtration pilot unit, consisting of an upflow gravel filter, a fast downstream sand filter and a downward filter composed of activated carbon and / or zeolite (clinoptilolite) for post - effluent treatment from anaerobic reactor. As a preliminary step to double and triple filtration, coagulation / settling used, with the objective of assisting the removal of total suspended solids (TSS) and Turbidity, which reduced the filter overhead. In this stage, concentrations of 20 were used; 50 and 80 mg / L of ferric chloride, to check the possibility of reducing the use of coagulant. After the treatment tests, the efficiency of the system was evaluated by means of filtration careers and, subsequently, characterized by physical-chemical and microbiological tests. In all treatments carried out in the pilot unit, the concentration of suspended solids remained <1.0 mg / L, which reflected reductions greater than 99% in turbidity. The triple filtration with activated carbon (TFac) removed the chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and dissolved organic carbon (COD) above 95%. Triple filtration with clinoptilolite (TFc) was more efficient in removing total nitrogen and ammonia nitrogen above 99%. The metal ion concentrations were significantly lower in the triple filtration treatment with activated carbon Cu (99%), Mn (94%), Cd (99%), Cr (98%) and Ni (98) and in the triple filtration treatment with clinoptilolite Al (91%), Cu (97%), Cd (99%), Cr (99%) and Ni (98%). Ammoniacal nitrogen concentrations in relation to anaerobic reactor effluent treatments (69.0 mg / L); double filtration (44.0 mg / L) and TFca (46.6 mg / L) and TFc (0.33 mg / L) can be a limiting factor for the development of embryos and larvae during ecotoxicity tests, since only triple filtration with clinoptilolite showed no toxicity. The treatments with the presence of the oxidizer peracetic acid (PAA) and calcium hypochlorite showed high disinfection of the effluent, and the activity of fecal indicators (*E. coli* and total coliforms) not verified. Considering the possibilities of reuse, the post-treated anaerobic reactor effluent by double and triple filtration can be used in landscape irrigation, fire fighting, toilet flushing, creation and maintenance of water bodies, reuse in industrial cooling systems, food crops in general and indirect drinking. According to the results of the filtration careers, approximately 91% of the filtered effluent can be reused after treatment. A study carried out with determination of the parameters of Consolidation Ordinance No. 5, of September 28, 2017, annexes 7 and 10, showed that the post-treated effluent through triple filtration using a mixed activated carbon / clinoptilolite filter meets the criteria of drinking water.

Keywords: Domestic Effluent. Double Filtration. Triple Filtration. Peracetic acid. Free chlorine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vista esquemática do funcionamento de um reator anaeróbio	32
Figura 2 – Fluxograma típico pós-tratamento por lagoas	36
Figura 3 – Fluxograma de pós-tratamento por lodo ativado convencional	38
Figura 4 – Fluxogramas de biofiltros: a) Biofiltro percolador e b) Biofiltro aerado submerso	39
Figura 5 – Fluxograma de disposição no solo: a) escoamento superficial lento; b) escoamento superficial rápido e c) escoamento subsuperficial	41
Figura 6 – Unidades de formação estrutural para a clinoptilolita	51
Figura 7 – Representação conceitual da dupla camada elétrica	56
Figura 8 – Adsorção de contra íons e co-íons	56
Figura 9 – Esquema da possível interação hidróxido de metal-partícula	58
Figura 10 – Concentrações em equilíbrio dos complexos de hidróxido férrico com hidróxido férrico recém precipitado a 25 °C	62
Figura 11 – Condições típicas de coagulação por cloreto férrico	63
Figura 12 – Operações de tratamento de água e esgoto doméstico	65
Figura 13 – Distribuição de espécies de cloro em função do pH	67
Figura 14 – Operações unitárias da ETE Gertrudes - Ponta Grossa/PR.....	77
Figura 15 – Unidade piloto de tratamento: A) diagrama da unidade piloto; B) Imagem do sistema piloto de filtração	80
Figura 16 – Sistema <i>Jar-test</i> com filtração após a coagulação do efluente	83
Figura 17 – Sistema <i>Jar-test</i> pós-coagulação e decantação do efluente	83
Figura 18 – Imagem da injeção de extrato hipofisário	86
Figura 19 – Coleta dos gametas	87
Figura 20 – Carreiras de filtração utilizando filtração direta	93
Figura 21 – Transpasse do FAP e colmatação do FAD.....	94
Figura 22 – Remoção de Turbidez e Cor no efluente conforme ocorre a variação do pH	96

Figura 23 – Efeito das variações do gradiente e tempo de mistura	99
Figura 24 – Eficiência da coagulação devido à variação da concentração do cloreto férrico	101
Figura 25 – Remoção de Turbidez e Cor do efluente de reator anaeróbio, em função da variação da turbidez do efluente de reator anaeróbio e da concentração de cloreto férrico	102
Figura 26 – Velocidade de decantação para clarificação do efluente de reator anaeróbio	105
Figura 27 – Decantador. A= sem lamina; B= com lamina para contenção de lodo flotado.....	107
Figura 28 – Resultados de turbidez para o funcionamento do decantador	108
Figura 29 – Imagem obtidas por SEM-FEG para os três materiais utilizados	109
Figura 30 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com carvão ativado, taxa de filtração de 150 m ³ /m ² .d.....	111
Figura 31 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com carvão ativado (TFca)	113
Figura 32 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com filtro de clinoptilolita e filtro misto de carvão ativado/c clinoptilolita	115
Figura 33 – Impacto do efluente de reator anaeróbio pós-tratado por dupla e tripla filtração sobre espécimes de <i>Rhamdia quelen</i> . (Média ± DP, n = 192)	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diretrizes sugeridas para aplicações de água de reúso.....	24
Tabela 2 – Finalidade e desvantagens para os tratamentos por lagoas	37
Tabela 3 – Constantes de estabilidade para o ferro	60
Tabela 4 – Metodologias para análise físico-químicas e microbiológicas utilizadas	81
Tabela 5 – Resultados físico-químicos e microbiológicos obtidos pelo estudo da pré-oxidação e pós-oxidação. (Média $\pm$ Dp, n=3)	92
Tabela 6 – Caracterização superficial e granulométrica	110
Tabela 7 – Resultados físico-químicos para diferentes tratamentos do efluentes domésticos de reator anaeróbio. (Média $\pm$ Dp, n=3).....	117
Tabela 8 – Concentrações de íons metálicos pós-tratamento. (Média $\pm$ Dp, n = 3).....	122
Tabela 9 – Taxas de sobrevivência média de <i>Rhamdia quelen</i> 96 hpf expostas a diferentes tratamentos, valores de impacto e probabilidades de sobrevivência	126
Tabela 10 – Resultados físico-químicos e microbiológicos para os tratamentos por TFca, TFc e TFca/c e desinfecção. (Média $\pm$ Dp, n=3).....	129
Tabela 11 – Resultados físico-químicos e microbiológicos para os tratamentos por TFca, TFc e TFca/c e desinfecção. (Média $\pm$ Dp, n=3).....	130
Tabela 12 – Resultados de qualidade para a TFca/c utilizando 1,6 mg/L de cloro livre.....	137
Tabela 12 – Resultados de qualidade para a TFca/c utilizando 1,6 mg/L de cloro livre.....	138
Tabela 13 – Possibilidades de reúso para o efluente de reator anaeróbio tratado.....	143

LISTA DE SIGLAS

APA – Ácido Peracético

CF – Cloreto Férrico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CT – Coliformes Totais

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DF – Dupla Filtração

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FAD – Filtro de Areia em fluxo Descendente

FAP – Filtro Ascendente de Pedregulho

pH – Potencial de Hidrogênio

RALF – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

TFc – Tripla Filtração com clinoptilolita

TFca – Tripla Filtração com carvão ativado

TFca/c – Tripla Filtração com carvão ativado/clinoptilolita

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo)

UFC – Unidade Formadora de Colônia

uH – Unidades Hazen

UNT – Unidade Nefelométrica de Turbidez

USEPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	GERAL.....	17
2.2	ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	DEMANDA POR REÚSO DE ÁGUA.....	18
3.2	PRÁTICAS DE REÚSO.....	20
3.3	LEGISLAÇÃO E POSSIBILIDADES DE REÚSO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS TRATADOS.....	22
3.4	TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE PÓS-TRATAMENTO PARA REÚSO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS	26
3.5	TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS UTILIZANDO REATORES ANAERÓBIOS	30
3.6	TECNOLOGIAS PARA O PÓS - TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS DE REATOR ANAERÓBIO	35
3.6.1	Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por lagoas	35
3.6.2	Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por lodo ativado	37
3.6.3	Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por biofiltro	39
3.6.4	Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por disposição no solo.....	40
3.6.5	Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por filtração em meio granular.....	42
3.7	MATERIAIS GRANULARES UTILIZADOS PARA FILTRAÇÃO.....	45
3.7.1	Filtração em areia	45
3.7.2	Filtração em carvão ativado granular	48
3.7.3	Filtração em zeólitas	50
3.8	PRÉ-TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO EM SISTEMAS DE FILTRAÇÃO.....	54
3.8.1	Mecanismo por compressão da dupla camada.....	55
3.8.2	Mecanismo por adsorção e neutralização de carga	57
3.8.3	Mecanismo por varredura.....	59
3.9	FLOCULAÇÃO	64
3.10	PROCESSOS DE DESINFECÇÃO EM EFLUENTES DOMÉSTICOS	66

3.10.1	Desinfecção por cloro	66
3.10.2	Desinfecção por ácido peracético	70
3.11	ENSAIOS DE TOXICIDADE BIOLÓGICA.	73
4	METODOLOGIA	77
4.1	DESCRIÇÃO DA UNIDADE PILOTO	78
4.2	METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS	81
4.3	ESTUDOS PRELIMINARES DE PRÉ E PÓS OXIDAÇÃO COM APA UTILIZANDO FILTRAÇÃO DIRETA POR DUPLA FILTRAÇÃO SOB REGIME DE FLUXO CONTINUO	81
4.4	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS ADOTADOS NOS TRATAMENTOS	82
4.4.1	Definição em <i>jar-test</i> das condições ótimas de pH de coagulação, dosagens de cloreto férrico, tempo de mistura rápida, gradiente de mistura rápida e velocidade de decantação	82
4.4.2	Caracterização dos meios filtrantes	83
4.4.3	Ensaio do pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio na unidade piloto de tripla filtração.....	84
4.5	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DO EFLUENTE TRATADO	85
4.6	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DO EFLUENTE TRATADO	85
4.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL POR ENSAIOS BIOLÓGICOS	86
4.8	AVALIAÇÃO DA DESINFECÇÃO DO EFLUENTE PÓS-TRATADO POR TFCA, TFC E TFCA/C COM ÁCIDO PERACÉTICO E HIPOCLORITO DE CÁLCIO	89
4.9	VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE FINAL DO EFLUENTE PÓS- TRATADO	90
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	90
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1	ESTUDO PRELIMINAR DE PRÉ E PÓS OXIDAÇÃO COM APA UTILIZANDO FILTRAÇÃO DIRETA POR DUPLA FILTRAÇÃO EM SISTEMA DE FLUXO CONTINUO	92

5.2	ESTUDOS EM <i>JAR-TEST</i>	95
5.2.1	Definição do pH ótimo de coagulação.....	95
5.2.2	Definição do gradiente de velocidade e do tempo de mistura rápida	98
5.2.3	Definição das concentrações ótimas de cloreto férrico	101
5.2.4	Definição da velocidade de decantação.....	105
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS FILTRANTES	109
5.4	ENSAIOS DO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO NA UNIDADE PILOTO DE TRIPLA FILTRAÇÃO	110
5.4.1	Tempo de operação dos filtros utilizando a unidade de tripla filtração.....	111
5.5	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TRATADO	117
5.6	REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM DIFERENTES TRATAMENTOS ESTUDADOS	121
5.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL POR ENSAIOS BIOLÓGICOS	125
5.8	AVALIAÇÃO DA DESINFECÇÃO DO EFLUENTE PÓS-TRATADO UTILIZANDO ÁCIDO PERACÉTICO E HIPOCLORITO DE CÁLCIO	129
5.9	VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE FINAL DO EFLUENTE PÓS- TRATADO	136
5.10	AVALIAÇÃO DE POSSÍVEL REÚSO DO EFLUENTE FINAL DA UNIDADE DE DULPA E TRIPLA FILTRAÇÃO.....	142
6	CONCLUSÃO	145
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	146
	REFERÊNCIAS.....	147

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por água aumenta aproximadamente 1% ao ano e continuará a aumentar significativamente nas próximas décadas. Além disso, sua escassez tornou-se uma preocupação mundial e pode inviabilizar muitas atividades econômicas a curto prazo em diversos países (UNESCO, 2018).

Atualmente, estima-se que 3,6 bilhões de pessoas ao redor do mundo vivem em áreas que apresentam potencial escassez de água, podendo chegar a 5,7 bilhões até 2050 de acordo com a UNESCO (2018). No Brasil, a combinação dos baixos índices pluviométricos, causados por condições ambientais adversas em algumas regiões do país, associados principalmente ao uso e gerenciamento inadequado dos recursos hídricos, tornou frequente a tomada de medidas de racionamento em lugares que historicamente não haviam registros de seca ou estiagem.

Um exemplo deste problema, foi o que ocorreu entre 2014 e 2015 na capital do estado de São Paulo, a qual é uma das maiores metrópoles do mundo e enfrentou uma de suas piores crises hídricas, resultando em grandes prejuízos econômicos e ambientais. Em dezembro de 2017, mais de 900 municípios brasileiros se encontravam em estado de calamidade pública ou em situação de emergência, devido à seca ou estiagem. Em 2019 ocorreu a intensificação de seca, principalmente nas regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil. No Centro-oeste a seca variou entre as categorias de fraca à severa. Na região Sul, o estado do Paraná foi o mais afetado, somando aproximadamente 35 mil km² de área em condição de seca moderada à severa (CEMADEM, 2019). Em 2020, o Paraná vem enfrentado uma grave crise hídrica, sendo afetadas as grandes bacias utilizadas na geração de energia elétrica, e também as pequenas bacias, nas quais é feita a captação de água para abastecimento público. As vazões naturais no rio Iguaçu em União da Vitória são as mais baixas registradas desde 1930, com tendência a redução (SIMEPAR, 2020).

Dentro deste contexto, a água é um componente essencial para o desenvolvimento socioeconômico, sendo utilizada em grandes quantidades pela população, por industriais e principalmente na agricultura, a qual representa aproximadamente 70% do consumo total de acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, 2016).

Tais condições tornam o tratamento e a reutilização de efluentes uma

necessidade. Em vários países como os Estados Unidos, Austrália, Alemanha, China e Índia, a reutilização de efluentes domésticos destinados à irrigação agrícola está em rápida expansão (JARAMILLO; RESTREPO, 2017; KHALID et al., 2018).

Com base nestas informações, este trabalho avalia o potencial de reúso agrícola, urbano, ambiental e potável indireto de efluente tratado por reator anaeróbio, seguido por dupla ou tripla filtração rápida. Como etapa preliminar à dupla e tripla filtração utilizou-se a coagulação/decantação, com o objetivo de diminuir a quantidade de sólidos suspensos e a turbidez do efluente de reator anaeróbio, facilitando a operação dos filtros. Após as etapas de filtração, analisou-se o uso de ácido peracético e hipoclorito de cálcio como etapa de desinfecção. O sistema de dupla filtração (DF) foi composto por um filtro de fluxo ascendente em pedregulho e filtro em areia de fluxo descendente. O sistema de tripla filtração era composto pela DF e mais um filtro de carvão ativado ou clinoptilolita. Por fim, foi avaliada a utilização do sistema de tripla filtração, utilizando um filtro misto de carvão ativado / clinoptilolita como terceiro filtro.

As eficiências dos sistemas de filtração foram avaliadas por variáveis físico-químicas, microbiológicas e toxicológicas, em relação à qualidade do efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver um método de pós-tratamento de efluente doméstico de reator anaeróbio utilizando coagulação, decantação, dupla ou tripla filtração rápida com desinfecção em escala piloto para fins de reúso.

2.2 ESPECÍFICOS

- a) Definir em *Jar-test* as condições ótimas de pH de coagulação, dosagens de cloreto férrico, tempo de mistura rápida, gradiente de mistura rápida e tempo de decantação;
- b) Avaliar as características dos meios filtrantes;
- c) Avaliar a pré e pós oxidação com ácido peracético (APA) utilizando filtração direta por dupla filtração em regime de fluxo contínuo;
- d) Avaliar o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio na unidade piloto de dupla e tripla filtração rápida em função das carreiras de filtração;
- e) Avaliar os parâmetros físico químicos e microbiológicos do efluente tratado pelos sistemas de filtração;
- f) Avaliar as concentrações de íons metálicos e a toxicidade do efluente final por ensaios biológicos;
- g) Avaliar a desinfecção do efluente pós-tratado utilizando APA e hipoclorito de cálcio;
- h) Verificar a qualidade final do efluente pós-tratado em relação aos parâmetros da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, anexo 7 e 10;
- i) Avaliar o possível reúso do efluente pós-tratado por diferentes técnicas de filtração rápida.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A reutilização de efluentes domésticos, particularmente para fins não potáveis, é uma prática antiga. O primeiro experimento documentado de uso de efluentes domésticos é a aplicação em grande escala na Europa Ocidental e na América do Norte durante o início de 1900 para fertirrigação agrícola. Nas últimas décadas, a escassez severa de água levou a ideia de recuperação e reutilização no ápice das discussões sobre gerenciamento dos recursos hídricos (KEREMANE, 2017).

Os potenciais benefícios da recuperação e reutilização de efluentes domésticos, ao contrário de disposição ou descarga direta em corpos receptores, incluem preservação de fontes de água potável, proteção ambiental e benefícios econômicos, reduzindo a necessidade de fontes suplementares de água e infraestrutura associada (ASANO et al., 2007).

3.1 DEMANDA POR REÚSO DE ÁGUA

Os impactos das mudanças climáticas aumentarão a demanda global de água ao redor do mundo, sendo a agricultura mais afetada pela escassez, em relação à outros setores como indústria e urbanismo (WANG et al., 2016).

O efeito da escassez de água, no que lhe concerne, pode desencadear crises sistêmicas de abastecimento de água e perdas agrícolas imensuráveis, causando insegurança alimentar ao redor do mundo. Esses eventos podem ter o potencial de colapsar o mercado financeiro global em uma crise financeira sem precedentes, o que para muitos especialistas da área econômica já é chamado de “cisne verde” (BOLTON et al., 2020).

Segundo Hespanhol (2008), diversos países do Oriente Médio, com baixa precipitação pluviométrica (média entre 100 e 200 mm/ano), dependem de pequenos rios e reservatórios de águas subterrâneas, geralmente localizados em regiões de difícil acesso. Em muitos desses países, a demanda por água potável é suprida por sistemas de dessalinização da água retirada do mar, com elevado custo de tratamento. Além disso, a produção agrícola irrigada nesse contexto é inviável e, mais de 50% dos alimentos considerados de primeira necessidade são importados de outras regiões ao redor do mundo.

Como a irrigação compreende a maior parte do consumo total de água, o aumento da demanda para essa finalidade pode causar estresse severo na disponibilidade de recursos hídricos, levando a um colapso de abastecimento em diversas regiões do mundo (UNESCO, 2017).

Além disso, estudos sugerem que o gerenciamento pela demanda por água ou o gerenciamento do abastecimento, por si só, não serão capazes de se adaptar à crescente demanda por recursos hídricos. Para superar esse desafio é necessária a combinação de estratégias de gerenciamento do abastecimento e da demanda de água para se adaptar à nova realidade (WANG et al., 2016).

No Brasil, os longos períodos de seca ou estiagem em algumas regiões, demonstram a dimensão do problema. Entre 1991 e 2012, foram registradas 19.517 ocorrências de estiagem e seca em todo país, sendo a maior parte dos registros nos anos 2002 (1226 registros), 2005 (1874 registros), 2011 (1480 registros) e 2012 (2489 registros).

Apesar de o Nordeste ser a região mais castigada pela seca frequente, outras regiões vêm sofrendo com secas ou estiagens prolongadas, tais como, a que ocorreu na região sul entre 2004 a 2006; na região Amazônica em 2005; na porção norte de Minas Gerais em 2007; na região Sudeste entre 2014 e 2015, cujo impacto foi amplificado pela deficiência na infraestrutura e planejamento dos setores responsáveis, decorrendo na mais grave crise hídrica enfrentada na região (CEPED, 2015).

A prática de reúso de água, não deveria ser vista como uma alternativa apenas para regiões áridas e semiáridas. Muitas regiões apresentam recursos hídricos abundantes, porém a demanda local é superior ao disponível ou estão em áreas de conflito (HESPANHOL, 2008).

Um exemplo dessa discordância entre demanda e consumo é a bacia do Alto Tietê, a qual apresenta uma precipitação considerada relativamente elevada para os padrões de necessidade de muitas regiões do país, porém, insuficientes para atender à demanda da região metropolitana de São Paulo (RMSP). Em decorrência dessa demanda, a RMSP necessita importar água de outras bacias hidrográficas para suprir o déficit, destacando-se a reversão de aproximadamente 30 m³/s da bacia Piracicaba, Capivarí e Jundiaí (HESPANHOL; MACHADO, 2018).

Em 1985 o Conselho Econômico e Social das Nações Unidas propôs um

conceito de que, o uso de água com boa qualidade não deve ser adotado para fins que tolerem águas de qualidade inferior, a não ser em casos onde ocorrem grande disponibilidade de recursos hídricos (REBOUÇAS, 2004), o que para a maioria das grandes cidades ao redor do mundo, a relação demanda e disponibilidade de água é insuficiente, até mesmo para condições básicas de sobrevivência (HESPANHOL, 2008).

O que antes poderia ser considerado como águas de qualidade inferior, tais como efluentes domésticos, efluentes industriais, águas de drenagem agrícola e águas salobras, na atual conjuntura social, pode ser considerado como possíveis fontes de água potável, portanto, uma solução sustentável para complementar o abastecimento público (HESPANHOL; MACHADO, 2018).

Além disso, o lançamento de efluentes domésticos sem o tratamento adequado, ameaça a segurança hídrica, pois a depender do nível de poluição, o corpo hídrico não pode mais ser utilizado para captação com o objetivo de abastecimento público (ANA, 2017).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) em 2017, mais de 110 mil km de trechos de rios foram comprometidos pelo excesso de carga orgânica. Em 83.450 km já não é mais permitida a captação para abastecimento público, devido à poluição, em 27.040 km a captação pode ser feita, mas requer tratamentos avançados, não sendo possível a utilização de tratamentos convencionais.

De acordo com Hespanhol & Machado (2018), a resolução do CONAMA 430/2011, que regulamenta as características do efluente descartado em águas superficiais é raramente cumprida. Isso implica em menor disponibilidade de recursos hídricos, o que poderia ser resolvido com gerenciamento de práticas de reúso potável planejado.

3.2 PRÁTICAS DE REÚSO

As práticas de reúso dos efluentes domésticos podem ser de forma direta ou indireta. O reúso direto é associado ao uso planejado e deliberado de efluentes tratados para certas finalidades, tais como irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável, sendo que a qualidade da água de reúso direto depende das condições do processo e controle operacional nas Estações de Tratamento de

Esgoto (ETE). O reúso indireto é condicionado à captação de água a jusante do ponto de lançamento destes efluentes em águas superficiais ou subterrâneas e, depende da qualidade do efluente que sai das ETE, além de fatores ambientais (JEONG; KIM; JANG, 2016; MANCUSO; SANTOS, 2003).

De uma maneira sucinta, o reúso agrícola evoluiu a partir da prática da agricultura, onde os efluentes domésticos não tratados foram aplicados diretamente às culturas agrícolas. Em algumas partes do mundo essa prática ainda é utilizada, apesar dos impactos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (Hespanhol & Machado, 2018).

A irrigação agrícola é o maior usuário de água recuperada nos Estados Unidos e na maior parte do mundo. Nesse contexto, o reúso depende da cultura agrícola, sendo destinada ao cultivo para fins alimentares ou não alimentares. Além disso, o grau do tratamento necessário pode variar de acordo como a água de irrigação a ser aplicada, ou seja, por cordões e sulcos, aspersores ou irrigação por gotejamento subsuperficial (Hespanhol & Machado, 2018).

Em quase todas as aplicações de irrigação nos Estados Unidos, um mínimo de tratamento é necessário. Para aplicação por pulverização em culturas alimentares, o tratamento necessário inclui obrigatoriamente a desinfecção. Outras considerações em agricultura por irrigação inclui espécies de plantas cultivadas; topografia e características do solo; efeito da qualidade água, especialmente sólidos dissolvidos, em solos, culturas e águas subterrâneas subjacentes; gerenciamento de escoamento e drenagem de água; e requisitos de infraestrutura (Hespanhol & Machado, 2018).

Já o reúso urbano irrestrito envolve o uso de água recuperada onde a exposição pública é provável, necessitando de um elevado grau de tratamento. Para a maioria dos casos de reúso urbano irrestrito, além do tratamento primário e secundário, são exigidos níveis adicionais de tratamento, que podem incluir oxidação, coagulação, filtração, entre outras etapas unitárias. No Texas, por exemplo, não é especificado o processo de tratamento necessário, porém é estabelecido limites para a qualidade da água recuperada (Hespanhol & Machado, 2018).

De acordo com regulamentos e diretrizes, as águas de reúso podem ser resumidas nas seguintes categorias (HESPANHOL; MACHADO, 2018; METCALF; EDDY, 2015):

- a) Reúso urbano irrestrito - irrigação de áreas em que o acesso público não

é restrito, como parques, playgrounds, pátios escolares e residenciais, descarga de banheiro, proteção contra incêndio, construção, fontes ornamentais e represas estéticas.

b) Reúso urbano restrito - irrigação de áreas nas quais o acesso público pode ser controlado, como campos de golfe, cemitérios e canteiro de rodovias.

c) Reutilização agrícola em culturas alimentares - irrigação de culturas alimentares destinadas ao consumo humano direto, frequentemente classificadas quanto à transformação ou consumo de alimentos crus.

d) Reutilização agrícola em culturas não alimentares - irrigação de culturas de sementes, pastagens e viveiros comerciais.

e) Reúso recreativo irrestrito - represamento de água no qual não são impostas limitações às atividades recreativas de contato direto da população com a água.

f) Reutilização recreativa restrita - reservatório de água recuperada em que a recreação é limitada à pesca, navegação e outras atividades recreativas sem contato direto.

g) Reutilização ambiental - água recuperada usada para criar áreas úmidas feitas pelo homem, melhorar as áreas úmidas naturais e sustentar ou aumentar os fluxos de córregos.

h) Reutilização industrial - água recuperada usada em instalações industriais principalmente para água de compensação do sistema de resfriamento, água de alimentação de caldeira, água de processo e lavagem geral.

i) Recarga de água subterrânea - usando bacias de infiltração, lagoas de percolação ou poços de injeção para recarregar aquíferos.

j) Reutilização indireta de água potável - a descarga intencional de água recuperada altamente tratada em fonte de água potável.

3.3 LEGISLAÇÃO E POSSIBILIDADES DE REÚSO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS TRATADOS

Devido à grande diversidade do uso da água, sua qualidade para reutilização é dependente da atividade de aplicação. Entretanto, não existe uma diretriz unificada para o reúso de efluentes.

Um exemplo dessa discordância é que para a maioria dos países latino-americanos não há nem mesmo regulamentos sobre qualidade para reutilização de efluentes tratados.

Na Argentina são adotadas diferentes diretrizes dependendo da região, mas não há regras unificadas sobre reúso (CHEN, 2017).

Já no Brasil, não existe uma diretriz específica que contemple todas as classes de reúso, o que pode limitar o desenvolvimento das práticas de reutilização (HESPANHOL, 2008; HESPANHOL; MACHADO, 2018).

Apesar da disponibilidade de novas tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos visando reúso agrícola, geralmente existe uma desconformidade com as portarias e valores limitantes reconhecidos internacionalmente, sendo que o gerenciamento dos recursos normalmente é negligenciado (NORTON-BRANDÃO; SCHERRENBURG; VAN LIER, 2013).

Simplificadamente, os regulamentos para reúso de efluente incluem requisitos do processo e confiabilidade do sistema de tratamento, critérios de qualidade, requisitos de transporte / distribuição e controle de área de uso (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2012).

Quando o reúso é direcionado a práticas agrícolas, normalmente as diferenças encontradas nas diretrizes são em relação aos sistemas de irrigação e espécies de plantas cultivadas (NORTON-BRANDÃO; SCHERRENBURG; VAN LIER, 2013).

No manual de reúso de água da Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency* - USEPA), são disponibilizadas diversas formas de classificação.

Para cada finalidade são estabelecidos limites de contaminação físico-químicas e biológicas para os efluentes a serem tratados. Estes limites tem o objetivo de minimizar os riscos de contaminação, quando um indivíduo é exposto à água de reúso.

No Brasil existem basicamente duas normas que tratam de reúso de água indiretamente. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) na resolução Nº 54, de 28 de novembro de 2005, descreve, sucintamente, quatro modalidades de reúso direto não potável, contemplando os fins agrícolas, ambientais, indústrias e aquicultura (CNRH, 2005).

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos e biológicos das diretrizes sugeridas para aplicações de água de reúso segundo a USEPA (2012).

Tabela 1 – Diretrizes sugeridas para aplicações de água de reúso

	Descrição	EPA/600/R
Reúso urbano irrestrito	Irrigação de jardins em áreas com acesso irrestrito ao público, limpeza de veículo e ruas, e outros de uso similar.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Reúso urbano restrito	Abatimento de poeira e construção civil, irrigação de jardins e parques em áreas de acesso controlado ao público.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L
Represa irrestrita	Represamento para balneabilidade e atividades de recreação.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Represa restrita	Represamento de contato corporal restrito.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Industrial	Produção de energia, extração de combustíveis, entre outros.	Depende da taxa de recirculação, pH = 6,0 - 9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Cultura alimentar	Irrigação superficial ou pulverização de culturas destinadas ao consumo humano em bruto.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Cultura alimentar processada	Irrigação superficial de culturas alimentares comercialmente processadas.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L.
Cultura não alimentar	Irrigação de culturas de pomares, pastagens e cultivo de cereais.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L.
Ambiental	Uso para criar e melhorar zonas húmidas ou sustentar fluxos de correntes aquáticas.	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Aquífero subterrâneo potável indireto	Recarga de aquíferos potáveis por espalhando ou injeção.	CT < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L; pH = 6,5 - 8,5; Turbidez ≤ 2 UNT; COT ≤ 2 mg/L; cumprir os padrões de água potável.
Água superficial potável indireta	Aumento dos depósitos de água de superfície.	Inclui, mas não limita: CT < 0 / 100 mL; CRM 1 mg/L; pH = 6,5 - 8,5; turbidez ≤ 2 UNT; COT ≤ 2 mg/L; padrões de água potável

Fonte: *Guidelines for Water Reuse- EPA/600/R-12/618* (US.EPA, 2012)

Nota: Cloro residual mínimo= CRM; Coliformes Fecais= CF; Coliformes Totais= CT; Sólidos suspensos totais = SST; número mais provável= NMP.

Já a norma ABNT NBR 13969:1997 estabelece padrões para o projeto, construção e operação tanques sépticos, unidades de tratamento complementar e

disposição final dos efluentes líquidos (ABNT, 1997). Além disso, define padrões para unidades de pós-tratamento e sugere 4 classes alternativas de disposição final de efluentes líquidos de tanques sépticos.

Existem outras resoluções estaduais e municipais que tratam do reúso, tais como a resolução conjunta do estado de São Paulo SES/SMA/SSRH nº 01 de 28 de junho de 2017, a qual disciplina o reúso direto não potável de água, para fins urbanos, proveniente de estações de tratamento de esgoto sanitário (DAEE, 2017), a qual descreve o reúso apenas para irrigação paisagística, lavagem de logradouros e outros espaços públicos e privados, construção civil, desobstrução de galerias de água pluvial e rede de esgotos, lavagem de veículo e combate a incêndios. Entretanto, para o reúso mais nobre do efluente (potável direto e indireto), os padrões de potabilidade de água devem ser satisfeitos.

A potabilidade é definida como a água que não representa nenhum risco significativo para a saúde devido ao seu consumo. Entretanto, a água potável não é necessariamente pura, pois possui algumas impurezas tais como traços de sais dissolvidos de magnésio, cálcio, carbonatos, bicarbonatos e outros. Além disso, a água potável deve atender aos padrões de qualidade (químicos, biológicos e físicos) exigidos no ponto de fornecimento aos usuários. Portanto, água potável é um termo relativo, que depende dos padrões e diretrizes, variando de um país para outro (DINKA, 2018).

Para a maioria dos países o padrão de potabilidade é aplicado estritamente a água de beber. A organização mundial da saúde (OMS) produz normas internacionais da qualidade da água sob a forma de diretrizes que são usadas como base para regulamentação e estabelecimento de padrões em todo o mundo (WHO, 2017a). No Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Entretanto, em nenhuma das regulamentações brasileiras se observa a presença de padrões para reúso potável de efluentes.

Devido à essa lacuna em termos normatização e diretrizes específicas para o reúso, uma possível alternativa seria adotar padrões estabelecidos e implementados em outros países. Na Alemanha, por exemplo, utilizam a água da chuva para fins não potáveis, mas na Austrália já utilizam para fins potáveis (KHAN; ANDERSON, 2018; MOURA, 2013). Além disso, os riscos para a saúde, associados à necessidade do

reúso de efluentes domésticos, devem ser avaliados, gerenciados e monitorados para minimizar seus possíveis impactos.

3.4 TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE PÓS-TRATAMENTO PARA REÚSO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas sobre o tratamento de efluentes domésticos usando lodo ativado, lagoas de estabilização e maturação, áreas úmidas naturais e construídas, filtros de gotejamento, reatores anaeróbios, entre outros (AGHALARI et al., 2020). Entretanto, esses processos denominados secundários não removem completamente a DBO e sólidos em suspensão dos efluentes, que também contêm concentrações residuais de micro poluentes orgânicos, como fármacos, produtos de higiene pessoal e pesticidas. Para atender aos rígidos padrões legais exigidos para água de reúso em países industrializados, o efluente dos tratamentos secundários precisam ser tratados em unidades de tratamento avançado (ESLAMIAN, 2016). As principais tecnologias avançadas de tratamento visando o reúso de efluentes domésticos podem ser divididas em processos de filtração por membrana e processos oxidativos avançados (POAs).

Os processos de filtração por membrana incluem microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). As membranas de MF removem sólidos suspensos, bactérias, protozoários, algas, fungos e alguns Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) (YADAV; GUPTA; SHARMA, 2018).

As unidades de UF removem coloides, proteínas, polissacarídeos e a maioria das bactérias (RAO et al., 2012). As membranas de NF e OR removem partículas ainda menores como íons e sólidos dissolvidos do efluente (FULEKAR; PATHAK, 2018).

O uso da tecnologia de membrana para o sistema MF/OR para recuperar efluente doméstico para reutilização potável indireta pode ser encontrado em Cingapura, como parte do projeto *NEWater*. O processo consiste em várias etapas de tratamento incluindo MF, OR e desinfecção por ultravioleta (UV), gerando quantidades significativas de água recuperada para reabastecer reservatórios naturais de água potável (LEE; TAN, 2016). Atualmente, algumas estações de tratamento de efluentes domésticos visando reúso utilizam sistemas de membrana, incluindo uma estação que

produz de 270.000 m³/dia em Orange Country no estado americano da Califórnia e outra estação de 380.000 m³/dia em Sulayabia no Kuwait (AL-JLIL, 2017).

Embora as tecnologias de membrana possam fornecer efluentes de alta qualidade, sendo úteis para diversas condições de reutilização do efluente, elas possuem elevados custos operacionais, o que para muitos casos podem inviabilizar o processo de tratamento (FULEKAR; PATHAK, 2018).

Isso foi verificado na região de Amsterdã, onde a recuperação de água para residências e/ou indústrias a partir de efluente doméstico, foi considerada inviável devido aos altos custos do processo, em comparação com as opções convencionais de tratamento de água (VAN DER HOEK; DE FOOIJ; STRUKER, 2016).

A incrustação de membranas em aplicações de efluentes domésticos também pode ser um problema significativo, especialmente quando a operação requer elevadas taxas de filtração. Por outro lado, a aplicação de menores taxas de filtração reduz os custos operacionais, mas aumenta os custos de capital investido, pois são necessárias mais unidades de membrana (AL-JLIL, 2017; PEARCE, 2008).

Para diminuir a incidência de incrustação e entupimento das membranas, é necessário a adoção de pré-tratamentos extensivos dos efluentes secundários, o que tende a aumentar substancialmente os custos (ABDEL-FATAH, 2018).

Além disso, o descarte do material concentrado retido no filtro e o uso de grande quantidade de energia para manter a elevada pressão no sistema são grandes desafios dos sistemas por membrana (BANJOKO; KAMESWARA; SRIDHAR, 2016; CÔTÉ; SIVERNS; MONTI, 2005).

Os processos oxidativos avançados (POAs) formam radicais hidroxila (HO[•]), como agentes oxidantes altamente reativos. Uma ampla quantidade de publicações fornece uma visão geral das possíveis combinações utilizando POAs para tratar contaminantes persistentes em efluentes domésticos e industriais (GAĞOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ, 2018; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; PEŠOUTOVÁ; HLAVÍNEK; MATYSÍKOVÁ, 2017; PONCE-ROBLES et al., 2017).

Os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio, foto-catálise ou oxidantes em combinação com o uso de radiação ultravioleta (UV) (KRISHNAN et al., 2017).

Os POAs geralmente são ativados por fontes de energia externas, como energia elétrica ou comprimento de ondas UV. Estes processos são amplamente

aplicados como a etapa final do tratamento, mas também podem ser usados como uma etapa preliminar de tratamentos biológicos (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

O ozônio é um agente oxidante geralmente produzido *in loco*, a partir de ar seco ou oxigênio puro. Esse oxidante é aplicado em água de reúso para a eliminação de bactérias, vírus, protozoários (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERN, 2020; MALVESTITI et al., 2019), fármacos (MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015), corantes (BILIŃSKA et al., 2019), algas, ferro, manganês (ESLAMIAN, 2016), entre outros contaminantes. A principal desvantagem da ozonização é alta demanda energética, baixa solubilidade em água e curto período de vida do ozônio em solução, o que pode tornar este processo economicamente pouco atraente, especialmente para grandes instalações de tratamento de efluentes domésticos e industriais (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERN, 2020), dependendo das condições de reúso do efluente pretendidas.

O uso da radiação ultravioleta (UV) é considerado um processo rápido e eficiente, sendo uma alternativa para a desinfecção de efluentes domésticos e industriais de reúso (BRAHMI et al., 2010). Comprimentos de onda na ordem do UV ou inferiores possuem energia suficiente para tornar instáveis as moléculas dos contaminantes. Além disso, a radiação UV pode degradar outros contaminantes através da produção fotoquimicamente assistida de oxidantes como radicais hidroxila e através de processos fotocatalíticos (YADAV; SELLAMUTHU; TYAGI, 2020).

Entretanto, os parâmetros físico-químicos do efluente tratado, como turbidez, dureza, sólidos em suspensão, teor de ferro, manganês e ácidos húmicos, podem ser interferentes que impedem o pleno efeito da radiação UV sobre os microrganismos e contaminantes a serem eliminados (BRAHMI et al., 2010). Outras limitações decorrem do tempo de exposição à radiação UV para diferentes condições de efluentes, além do consumo de energia (IBRAHIM; ZAINAL; AZIZ, 2018).

Geralmente os POAs são aplicados como sistemas combinados tais como O_3/H_2O_2 , O_3/UV ; H_2O_2/UV ; $UV/O_3/H_2O_2$; entre outros (YADAV; SELLAMUTHU; TYAGI, 2020).

A combinação O_3/H_2O_2 é chamado de processo peroxônio, onde a adição de peróxido de hidrogênio à solução líquida melhora a decomposição do ozônio formando radicais $HO^\bullet$ (MIKLOS et al., 2018).

Esse processo tem sido utilizado para a oxidação de diversas classes de contaminantes como compostos fenólicos, cianetos, nitritos, entre outros, em água de abastecimento (ESLAMIAN, 2016). O processo peroxônio é bem estabelecido em aplicações de tratamento e reutilização de água potável. No entanto, estudos recentes mostraram que a sua aplicação em efluentes domésticos são limitados, devido à competição por sítios reativos entre o peróxido de hidrogênio e ozônio (HÜBNER; ZUCKER; JEKEL, 2015).

O processo O_3/UV é aplicado na oxidação de compostos orgânicos clorados aromáticos e alifáticos, pesticidas e cianeto em efluentes domésticos e industriais. O processo consiste em saturar o efluente com ozônio e depois tratar por radiação em comprimentos de onda entre 200 – 280 nm (ESLAMIAN, 2016). No entanto, a demanda energética das lâmpadas UV e o gerador de ozônio são elevados quando comparados com sistemas convencionais de pós-tratamento de efluentes, sendo pouco difundido a sua aplicação em larga escala (MIKLOS et al., 2018).

A combinação de radiação UV/ H_2O_2 leva à clivagem fotocatalítica do H_2O_2 em dois radicais hidroxila. O processo UV/ H_2O_2 para remoção de uma ampla quantidade de contaminantes orgânicos emergentes tem sido avaliado em escala laboratorial para o tratamento de água de abastecimento e água de reúso (GIROLETTI et al., 2017; MIKLOS et al., 2019; NIHEMAITI et al., 2018; YANG et al., 2016; YOON et al., 2017).

As primeiras aplicações foram estabelecidas para reutilização de água potável (AUDENAERT et al., 2011) e aplicações de tratamento de águas superficiais (KRUITHOF; KAMP; MARTIJN, 2007). Entretanto, UV/ H_2O_2 ainda não foi bem estabelecido para tratamento avançado de efluentes domésticos e industriais, principalmente devido à baixa transmitância de UV nesta classe de amostra (DREWES; KHAN, 2015). Outra limitação desse processo, decorre do fato do coeficiente de absorvidade molar do H_2O_2 ser relativamente pequeno em comprimento de onda 254 nm, resultando em taxas reacionais inferiores 10%. Além disso, se forem utilizadas lâmpadas de UV de baixa pressão, as concentrações de H_2O_2 devem ser dosadas em excesso devido à baixa produção de radical hidroxila, levando à necessidade de remover H_2O_2 residual em uma etapa subsequente (MIKLOS et al., 2018).

Alguns processos fotocatalíticos usam óxidos de alguns metais como catalisadores, os quais produzem radicais hidroxila quando a radiação UV é

absorvida. A forma anátase do TiO_2 parece ser o catalisador ideal que oferece alta estabilidade e bom desempenho a um custo razoável. Existem vários processos utilizando estes catalisadores incluindo TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Estes processos são relativamente novos e também estão a ser usados para oxidação de contaminantes orgânicos de diversos efluentes com diversos potenciais de reúso (ESLAMIAN, 2016).

A combinação de Fe^{2+} e H_2O_2 em condição ácida resulta na formação de radicais hidroxila, sendo esse processo conhecido como reação de Fenton. Nesse processo o ferro atua como um catalisador, com atividade máxima em pH 3 (MIKLOS et al., 2018). O processo de foto Fenton inclui irradiação por UV, sendo geralmente favorecidos pelo fato de que o ferro é um elemento abundante e não tóxico (ESLAMIAN, 2016). Entretanto, a demanda energética do processo UV, a remoção de concentrações residuais de peróxido de hidrogênio e a necessidade da alteração e controle do pH, podem ser considerados fatores limitantes desse processo.

3.5 TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS UTILIZANDO REATORES ANAERÓBIOS

No Brasil as tecnologias de tratamento para efluentes domésticos atendem basicamente os padrões de lançamento de efluentes, determinado pela Resolução CONAMA 235/1998 complementada pela Resolução 430/2011 (CONAMA, 2011). Sendo assim, as tecnologias convencionais amplamente utilizadas para o tratamento de efluentes domésticos não visam obter efluentes que apresentem características físico-químicas e biológicas para reúso direto.

De forma sucinta, as tecnologias de tratamento de esgoto mais utilizadas no Brasil apresentam tratamento primário, geralmente composto de grade e desarenador, os quais são responsáveis pela detenção de materiais grosseiros e inertes. Sistemas anaeróbios são tecnologias de tratamentos secundários de estações de tratamento de esgoto (ETE) amplamente utilizadas em diversos países (CAVALLINI et al., 2016).

Os reatores anaeróbios foram concebidos inicialmente para o tratamento de resíduos semissólidos tais como, estrume animal e lixo doméstico. O sistema consistia em tanques onde não havia a recirculação ou agitação do lodo, com tempo de detenção entre 15 a 60 dias, sendo chamados reatores convencionais de baixa

taxa (CETESB, 2019).

A partir do final da década 1960 os reatores anaeróbios foram aprimorados, sendo destinados também ao tratamento de efluentes líquidos. Observando resultados promissores a partir da experiência com filtros anaeróbios reportada por Young e McCarty (1969), pesquisadores da Universidade de Wageningen (Holanda), liderado pelo professor Gatze Lettinga, estudaram a substituição do meio suporte pela inserção de um separador de fases (líquida, sólida e gasosa) na parte superior do reator. Esse aspecto se configurou no início do desenvolvimento do Reator Anaeróbio de Manta Lodo de Fluxo Ascendente (do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB*) (LETTINGA, 2014).

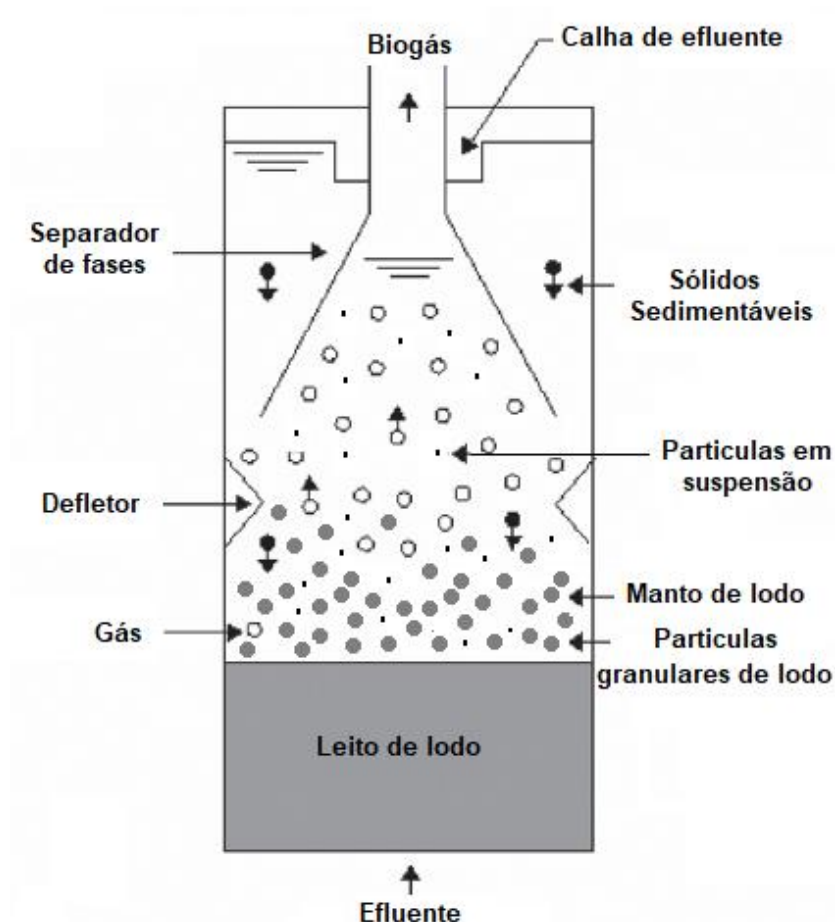
Esse novo modelo teve como princípio básico o acúmulo de biomassa dentro do reator, pela sua detenção ou recirculação. O tempo de detenção do líquido é diferente e independente do tempo de detenção do lodo, possibilitando o tratamento de efluentes a tempos de detenção hidráulica entre 3 horas a 5 dias (CETESB, 2019).

No Brasil, o uso dos reatores UASB para o tratamento de efluentes domésticos foram introduzidos na década de 1980, quando se iniciaram projetos de pesquisa em instituições públicas e privadas. Nessa época, por meio da interação entre funcionários da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) e o professor Gatze Lettinga, surgiu uma variante do reator UASB, conhecido como reator anaeróbio de leiteo fluidizado (RALF) (CHERNICHARO et al., 2018).

Os primeiros reatores anaeróbios empregados no tratamento de efluentes domésticos no Brasil foram implantados pela SANEPAR nas cidades de Curitiba e Piraí do Sul em 1981 (GOMES, 1989). Em 2016, considerando um total de 1439 unidades de ETE inventariadas em vários estados brasileiros, cerca de 637 unidades possuem reatores anaeróbios integrados ao sistema (CHERNICHARO, 2016).

A formação de uma densa camada de biomassa ativa, com resistência mecânica, confere um tempo de detenção celular elevado, possibilitando o tratamento de um grande volume de efluente em um tempo de detenção hidráulica relativamente curto. Além disso, funcionam como um biorreator e decantador (primário e secundário) (DEZOTTI, 2008), e devido à estas características os reatores anaeróbios foram amplamente instalados em ETE pelo Brasil. A Figura 1 apresenta o esquema de disposição de um reator anaeróbio.

Figura 1 – Vista esquemática do funcionamento de um reator anaeróbico



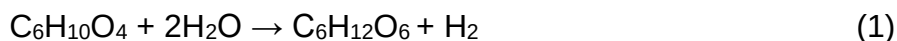
Fonte: adaptado de Von Sperling (2007); Dezotti (2008); Chernicharo et al. (2018)

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente consistem na passagem dos efluentes domésticos em um leito de lodo biológico chamado de zona de digestão, onde os contaminantes são biodegradados. O efluente com o biogás formado, segue em trajetória ascendente em direção ao separador de fases, alcançando por fim o compartimento de decantação e queimador dos gases no topo do reator (DEZOTTI, 2008).

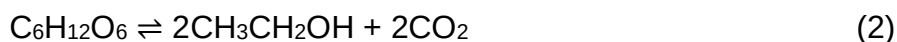
Basicamente, a digestão anaeróbia compreende quatro etapas: 1) hidrólise; 2) acidogênese 3) acetogênese e 4) metanogênese.

A hidrólise é o primeiro estágio do processo da digestão anaeróbia. Nesta fase, polímeros complexos tais como as proteínas, gorduras, amido e celulose, são despolimerizadas em substâncias simples solúveis em água, tais como aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e açúcares. Exoenzimas produzidas por microrganismos do efluente domésticos são capazes de hidrolisar diferentes carboidratos, sendo responsáveis por este processo (KANNAH et al., 2019).

Os fatores que mais afetam a taxa de hidrólise são: (i) temperatura, (ii) tempo de permanência do substrato, (iii) composição dos resíduos e tamanho das partículas, (iv) concentração de nitrogênio amoniacal, (v) pH do meio e do substrato, (vi) concentração do subproduto formado. A hidrólise de matéria orgânica complexa é representada genericamente na equação 1 (KANNAH et al., 2019).



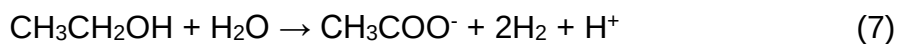
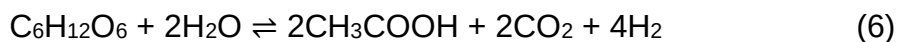
A acidogênese é o segundo estágio do processo da digestão anaeróbia, onde um grupo de microrganismos acidogênicos convertem substâncias orgânicas simples, como aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa em ácidos graxos de cadeia curta (ácidos propiônico, fórmico, láctico, butírico e succínico); álcoois e cetonas (acetona, etanol, metanol e glicerol); e gases (dióxido de carbono e dióxido de enxofre). As reações genéricas 2 a 4 mostram a reação que ocorre durante a fase de acidogênese (KANNAH et al., 2019).



A taxa de crescimento dos microrganismos na produção de ácido é maior e ocorre em abundância no digestor anaeróbio. Durante o estágio da acidogênese, os microrganismos anaeróbios facultativos que produzem ácido, consomem o oxigênio e carbono disponível e mantem uma condição favorável para a metanogênese (KANNAH et al., 2019).

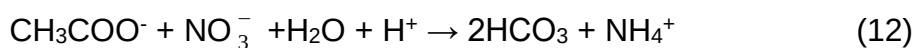
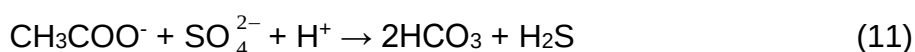
A acetogênese é o terceiro estágio do processo da digestão anaeróbia. Nesta etapa, os microrganismos acetogênicos são responsáveis pela conversão de ácidos graxos de cadeia longa, ácidos graxos voláteis (AGV) e álcoois em ácido acético, hidrogênio molecular e dióxido de carbono. As reações 5 a 8 mostram a reação que ocorre durante acetogênese (KANNAH et al., 2019).





Na acetogênese, a concentração da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO) no meio é reduzida. Os produtos da acidogênese, como propionato e butirato, são efetivamente transformados em acetato e hidrogênio molecular, quando a concentração de hidrogênio é suficiente. Se a concentração de hidrogênio for excessiva no interior do reator, ocorre um acúmulo de pressão parcial de hidrogênio e isso afeta negativamente a produção de metano (KANNAH et al., 2019).

A metanogênese é o último estágio do processo da digestão anaeróbia. Durante esse processo químico, o ácido acético é convertido em metano e dióxido de carbono. Dois grupos de microrganismos metanogênicos estão envolvidos na degradação do ácido acético. Entre eles, um grupo (acetoclástico e metanogênico) é responsável pela conversão do ácido acético em metano e dióxido de carbono. Outro grupo metanogênico utiliza o dióxido de carbono como aceptor de elétrons e hidrogênio como doador de elétrons para gerar o metano (KANNAH et al., 2019; MORAN, 2018). As equações 9 a 13 mostram as reações que ocorrem durante a fase de metanogênese.



Os reatores anaeróbios possuem como principais vantagens a ausência de meio suporte, em vista do crescimento disperso da biomassa, a baixa produção de lodo, simplicidade de operação, possibilidade da utilização do metano e o reduzido gasto energético (CHERNICHAO et al., 2018).

Entretanto, o processo anaeróbio possui limitações associadas à eficiência de

remoção de matéria orgânica, nutrientes e compostos de menor biodegradabilidade, tais como surfactantes e nitrogênio amoniacal (CHERNICHARO et al., 2018).

Todavia, a depender da capacidade de autodepuração do corpo receptor, ou da reutilização do efluente, somente a etapa anaeróbia não entende os padrões estabelecidos pela legislação ambiental de lançamento de efluentes (NORTON-BRANDÃO; SCHERRENBORG; VAN LIER, 2013; TYAGI et al., 2009).

Sendo obrigatório a aplicação de sistemas de pós-tratamento, com a finalidade em atender critérios de remoção de microrganismos patogênicos e de nutrientes eutrofizantes tais como o fósforo e nitrogênio (CAVALLINI et al., 2016; CHERNICHARO et al., 2018; REISMANN; VIEIRA; RODRIGUES, 2017).

3.6 TECNOLOGIAS PARA O PÓS - TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS DE REATOR ANAERÓBIO

Apesar de muitas vantagens, reatores anaeróbios apresentam a desvantagem de necessitarem de pós-tratamento, logo que, o efluente tratado não se enquadra nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental de lançamento de efluentes. Prova da importância dessa área de estudo, são vários livros publicados por meio do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB (CAMPOS, 1999; CHERNICHARO, 2000, 2001a, 2001b; FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006).

Nestes livros são apresentadas diversas técnicas de pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio, tais como sistemas de lagoas de polimento, reatores com biofilme, lodos ativados, aplicação no solo, filtração direta, entre outros.

3.6.1 Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por lagoas

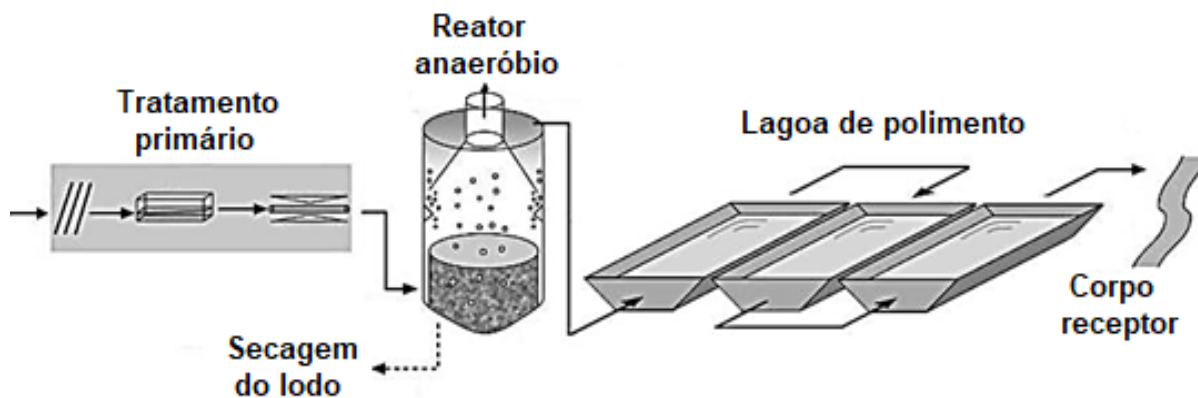
A utilização de lagoa de polimento como pós-tratamento de reator anaeróbio (Figura 2) proporciona tanto a remoção complementar de DBO como também a remoção de microrganismos patogênicos (FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006).

Em lagoas facultativas ocorre a decomposição da matéria orgânica pela atividade bacteriana anaeróbia (baixas concentrações de oxigênio dissolvido) e também aeróbia (presença de oxigênio dissolvido em maiores concentrações).

Essas lagoas variam em profundidade de 1 a 2,5 m e são subdivididas em

três camadas: uma zona aerada superior, uma facultativa média e uma zona anaeróbia inferior. O tempo de detenção hidráulica varia entre 5 e 30 dias (GERBA; PEPPER, 2019).

Figura 2 – Fluxograma típico pós-tratamento por lagoas



Fonte: adaptado de Florencio et al. (2006)

As lagoas aeróbias devem ser rasas (até 1,5 m), porque dependem da penetração da luz para estimular o crescimento de algas. O tempo de detenção do efluente é geralmente de 3 a 5 dias.

As lagoas anaeróbias devem ter uma profundidade útil entre 4 a 6 m e exigir um tempo de detenção entre 3 a 5 dias em temperaturas $>20^{\circ}\text{C}$ (SABESP, 2009).

Essas lagoas, não requerem aeração mecânica, e geram pequenas quantidades de lodo. Entretanto, são frequentemente utilizadas como uma etapa de pré-tratamento para resíduos orgânicos com alto teor de DBO e alta concentração de sólidos suspensos (GERBA; PEPPER, 2019).

Lagoas de maturação são menos profundas, propiciando maior inativação de patógenos, devido ao maior efeito da radiação ultravioleta proveniente do sol. As lagoas aeradas mecanicamente podem ter entre 0,8 e 1,2 m de profundidade e ter um tempo de detenção hidráulica <10 dias dependendo da degradabilidade dos poluentes (constante de remoção de substrato k) e da eficiência desejada (SABESP, 2009). Por exemplo, a 20°C , um período de aeração de 5 dias resulta em 85% de remoção de DBO (GERBA; PEPPER, 2019; VON SPERLING, 2007).

A característica de cada lagoa é definida por sua profundidade, sendo possível a construção de lagoas individuais ou conjuntas (VON SPERLING, 2007). A Tabela 2 apresenta de forma resumida algumas finalidades e desvantagens dos

sistemas baseados em lagoas.

Tabela 2 – Finalidade e desvantagens para os tratamentos por lagoas

Finalidade	Desvantagens
A DBO solúvel consumida por bactérias aeróbicas. DBO suspensa consumida por bactérias anaeróbicas no leito da lagoa. Funcionamento depende da penetração da luz para estimular o crescimento de algas.	Requer elevada área de instalação. Não atende alguns critérios de lançamento restritivos. Possível necessidade de remoção de algas do efluente. Desempenho dependente das variações de temperatura.
Lagoa anaeróbia remove de 50 a 70% da DBO remanescente removida pela lagoa facultativa. Menor área de construção quando comparado a lagoa facultativa.	Itens iguais de lagoas facultativas. Possibilidade de mau odor. Não recomendável em áreas urbanizadas. Remoção periódica de lodo.
Mecanismo de remoção da DBO segue o princípio da lagoa facultativa, porém o oxigênio é fornecido por sistemas de aeradores mecânicos.	Utilização de equipamentos e energia elétrica. Nível técnico de operação elevado em relação as demais lagoas. Requisitos de área elevado. Baixa remoção de coliformes. Necessidade de remoção periódica do lodo.
O principal objetivo desse sistema é a remoção de organismos patogênicos.	Necessidade de remoção periódica do lodo. Requisitos de área bastante elevados.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2007)

Nota: Lagoas: A= facultativa; B= anaeróbia; C= aeróbia; D= maturação.

Para maximizar a eficiência da remoção de coliformes, as lagoas de maturação são projetadas com três ou quatro tanques em série, ou em um único tanque dividido por chicanas.

Entretanto, como verificado na Tabela 2, o uso de lagoas pode não atender alguns critérios de lançamento restritivos, tais como a remoção de fósforo, nitrogênio amoniacal e DBO. Além disso, demanda de grandes áreas para implementação, pode liberar mau odor, sendo sujeito a proliferação de vetores de doenças (VON SPERLING, 2007).

3.6.2 Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por lodo ativado

O sistema de lodo ativado convencional pode ser utilizado de forma direta, porém devido ao elevado volume de lodo produzido e o gasto de energia elétrica, sua aplicação como pós-tratamento de reator anaeróbio é o mais indicado.

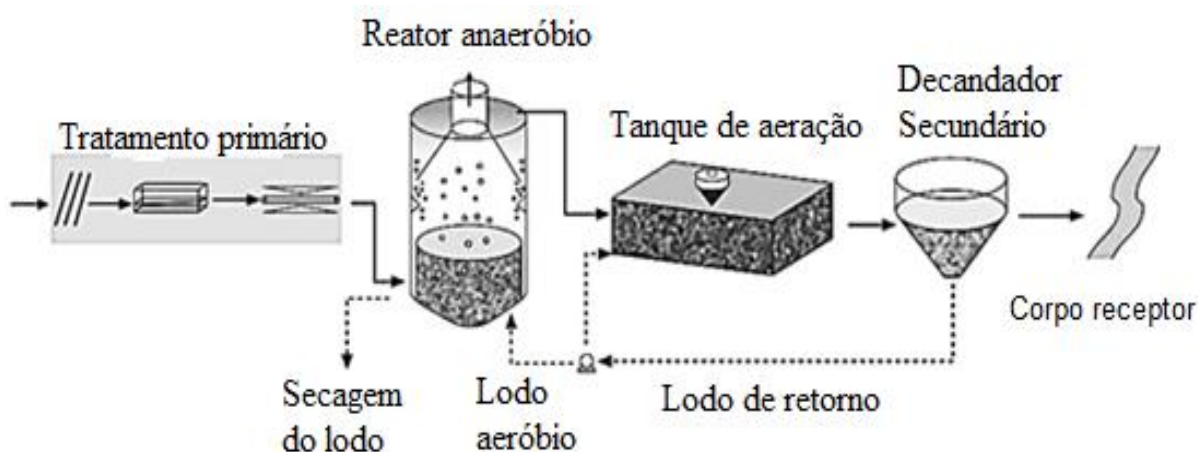
O sistema de lodo ativado promove a aeração do efluente potencializando as reações bioquímicas aeróbicas, o que contribui na remoção de matéria orgânica do

efluente.

Em seguida, o efluente é clarificado em um decantador secundário, onde uma fração do lodo gerado é recirculada para o tanque de aeração (VON SPERLING, 2007).

O lodo aeróbio excedente gerado no sistema de lodo ativado, ainda não estabilizado, é enviado ao reator anaeróbio, onde é adensado e digerido com o lodo do reator anaeróbio (SPERLING et al., 2000), sendo essa biomassa responsável pela elevada eficiência do sistema (Figura 3).

Figura 3 – Fluxograma de pós-tratamento por lodo ativado convencional



Fonte: adaptado de Von Sperling (2007)

O processo de lodo ativado pode ser modificado para remoção de nitrogênio, favorecendo a nitrificação seguida pela desnitrificação. Como a taxa de crescimento dos organismos nitrificadores é inferior à dos heterotróficos nos efluentes domésticos, é necessária uma longa idade do lodo para que ocorra a conversão de amônia em nitrato (GERBA; PEPPER, 2019).

Os sistemas de lodo ativado operam com elevado índice de mecanização, implicando custos adicionais de operação / manutenção e maior consumo de energia (VON SPERLING, 2007).

Além disso, o sistema de lodo ativado diminui sua eficiência consideravelmente em condições de mudanças repentinas de temperatura, pH, ausência de nutrientes, presença de metais e compostos orgânicos tóxicos.

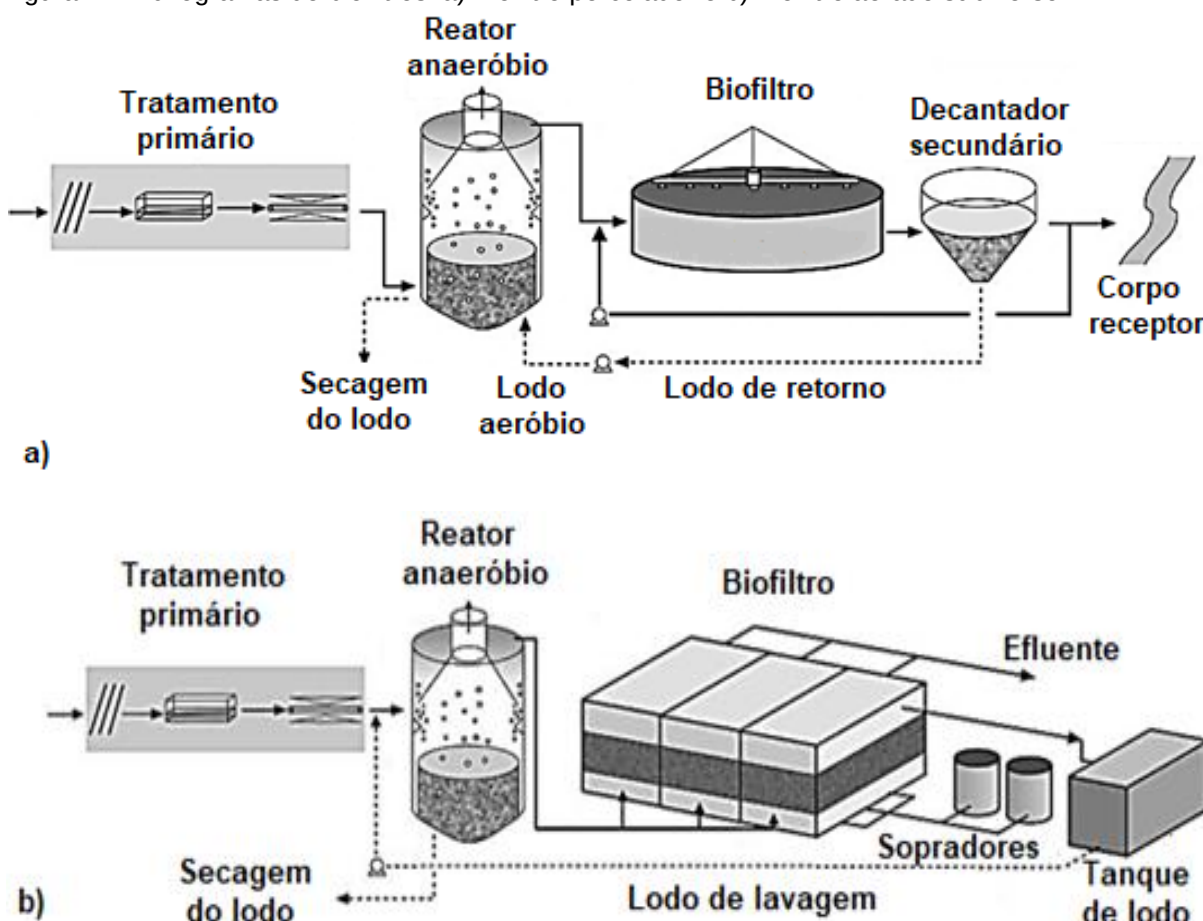
Outro problema comum nesse processo é o volume filamentoso, que consiste na decantação lenta e baixa compactação de sólidos no decantador. O volume

filamentoso é geralmente causado pelo crescimento excessivo de microrganismos filamentosos, que interferem na decantação e compactação do lodo (GERBA; PEPPER, 2019).

3.6.3 Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por biofiltro

O filtro biológico (Biofiltro) consiste de um tanque preenchido com material de alta permeabilidade, onde os efluentes são aplicados sob a forma de gotas ou jatos (Figura 4).

Figura 4 – Fluxogramas de biofiltros: a) Biofiltro percolador e b) Biofiltro aerado submerso



Fonte: adaptado de Von Sperling (2007)

Por gravidade, o efluente é percolado através do meio filtrante e retirado por drenos no fundo do tanque.

Este processo permite o desenvolvimento de uma camada contendo microrganismos sobre a superfície do material de enchimento, na forma de uma

película fixa denominada biofilme (Figura 4a).

O efluente passa sobre o biofilme, promovendo o contato entre os microrganismos e o material orgânico do efluente (VON SPERLING, 2007).

O biofiltro aerado submerso é constituído por um tanque preenchido com um material poroso, através do qual o efluente e ar fluem permanentemente, sendo um meio de suporte para o crescimento de biomassa, como apresentado na Figura 4b (VON SPERLING, 2007).

As desvantagens do pós-tratamento por biofiltro estão relacionadas à necessidade de um tratamento adicional para remoção de nitrogênio e fósforo a fim de atender padrões de lançamento mais rigorosos, possível acúmulo de biomassa (causando diminuição da eficiência), custo de operação e manutenção consideráveis, incidência de entupimentos relativamente alta, requer baixas taxas de aplicação do efluente (dependendo do meio poroso, o que aumenta a demanda de área de instalação), flexibilidade e o controle limitado, além de problemas com vetores de doenças e liberação de mau odor (US.EPA, 2000; VON SPERLING, 2007).

3.6.4 Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por disposição no solo

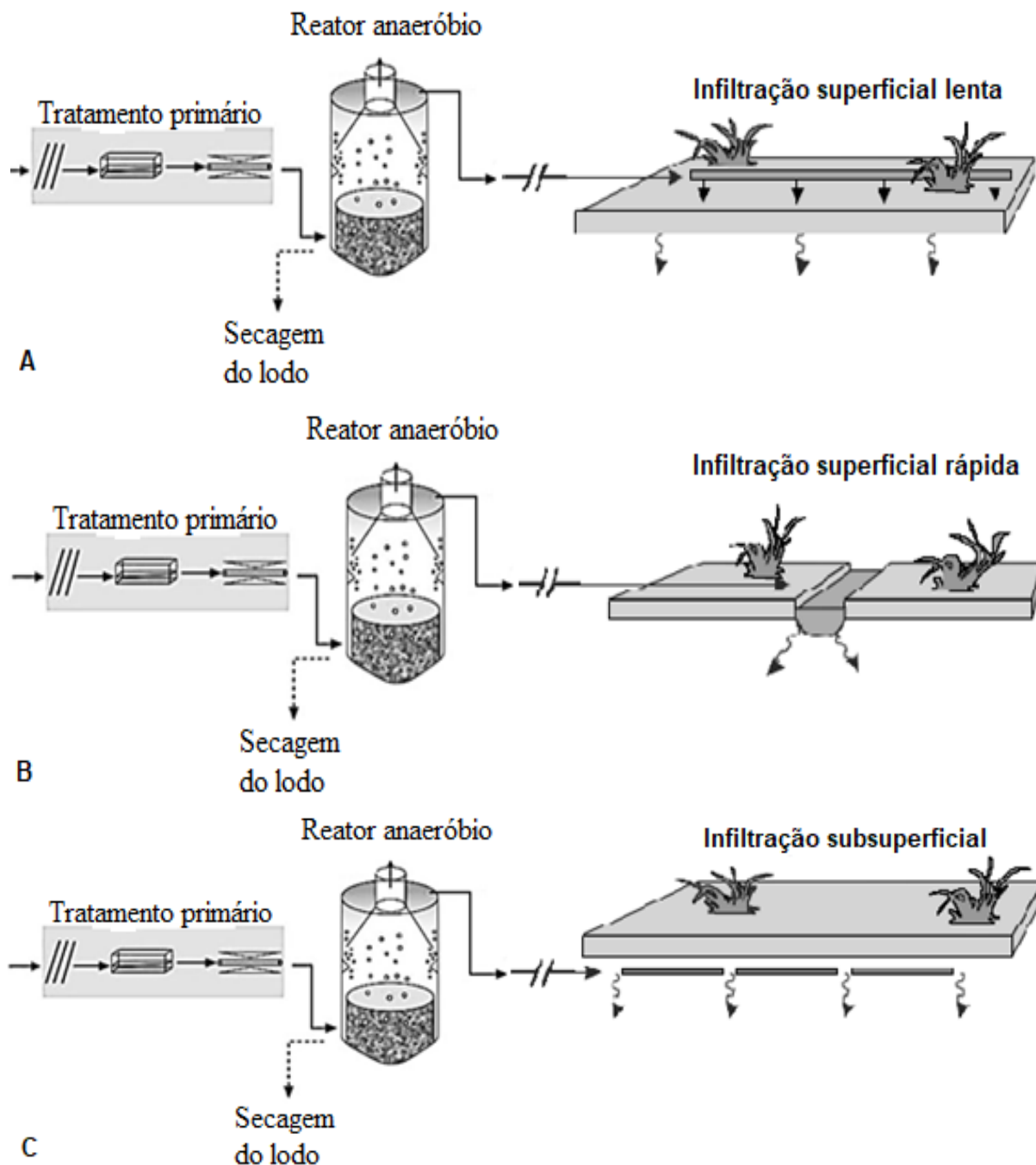
O tratamento por disposição do efluente no solo é conhecido por terras úmidas construídas (do inglês *wetlands constructed*). Existem diversos tipos de *wetlands constructed*, que podem ser de fluxo superficial ou subsuperficial (SOUSA; HAANDEL; ROGÉRIO, 2000).

No sistema de *wetlands* por escoamento subsuperficial, geralmente o efluente a ser tratado é disposto na porção inicial do leito composto por brita, onde irá percolar vagarosamente no sentido horizontal do sistema através do material filtrante até atingir zona de saída (SEZERINO et al., 2015).

Já os sistemas de *wetlands* de fluxo superficial são caracterizados por áreas relativamente grandes, com várias espécies de macrófitas, as quais são responsáveis pela depuração do efluente, sendo construída normalmente com profundidades inferiores a 0,4 m (KADLEC et al., 2000; WU et al., 2015).

A Figura 5 apresenta três possíveis condições de disposição de efluentes domésticos em solo Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma de disposição no solo: a) escoamento superficial lento; b) escoamento superficial rápido e c) escoamento subsuperficial



Fonte: adaptado de Sousa et al. (2000); Von Sperling (2007) e Tufaner (2018)

O reator anaeróbio com pós-tratamento pela criação de áreas úmidas é um processo aplicado em vários locais ao redor do mundo (EL-KHATEEB; EL-GOHARY, 2003; TUFANER, 2018).

No solo, os contaminantes presentes no efluente são retidos na matriz do solo;

absorvidos pelas plantas ou incorporados a água subterrânea.

O pós-tratamento por escoamento superficial apresentam elevada capacidade de remoção de DBO e nutrientes (fósforo e nitrogênio). Porém a remoção de bactérias e vírus é limitada (FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006; TUFANER, 2018).

As desvantagens do pós-tratamento pela disposição no solo estão relacionadas à necessidade de manipulação de macrófitas, o sistema é susceptível de entupimento, proliferação de vetores de doenças e elevadas áreas de implantação.

3.6.5 Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por filtração em meio granular

A filtração como etapa complementar ao tratamento secundário desempenha um papel importante em relação à melhora da qualidade dos efluentes domésticos. De acordo com um artigo de revisão apresentado por (KHAN et al., 2011), vários pesquisadores do oriente médio estudaram a filtração lenta em areia para o pós-tratamento apenas de efluentes de reatores aeróbios, visando a remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), material particulado e coliformes totais. Entretanto, para efluente de reatores anaeróbios a literatura sobre o pós-tratamento por filtração é relativamente escassa.

Quando o objetivo final do pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio é a reutilização na irrigação, foi verificado que a filtração em areia promove a melhora na remoção da DBO, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos em suspensão (HAMODA; AL-GHUSAIN; AL-MUTAIRI, 2004), além disso, ocorre a remoção de coliformes acima de 90% (BUUREN et al., 1986).

O pós-tratamento de efluente doméstico de reator anaeróbio utilizando filtração direta em areia com fluxo descendente, apresentou efluentes com DQO entre 31 a 73 mg/L, turbidez entre 9 a 29 UNT e sólidos suspensos totais entre 9,1 a 19,3 mg/L (FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006).

No entanto, em todas as taxas de filtração avaliadas (100 a 200 m³/m²d) a carreira de filtração não ultrapassou 12h, devido ao entupimento do filtro (colmatação) e transbordamento do leito de filtração. Os autores sugeriram que o método avaliado seria eficiente apenas para efluentes com turbidez na ordem de 20 UNT.

O pós-tratamento de efluente doméstico de reator anaeróbio utilizando

filtração lenta em areia, realizado com taxas de filtração entre 2,4 a 4,8 m³/d (BAR-ZEEV et al., 2012), removeu até 91,6% para turbidez, 89,1% para sólidos suspensos totais, 77% para DQO, 85% para DBO, 99,95% para coliformes totais e 99,9% para coliformes fecais (TYAGI et al., 2009).

Entretanto, a carreira de filtração para filtração lenta em areia foi efetiva em até 7 dias, com taxa de filtração na ordem de 1,8 m³/m².d e turbidez média do efluente de reator anaeróbio de 56,5 UNT, sendo considerado um tempo relativamente pequeno pelos autores, os quais sugeriram a adição de um filtro de desbaste para contornar este problema.

Já a filtração rápida é realizada com taxas de filtração a partir de 120 m³/m².d. Quando comparado com a filtração lenta, o aumento na taxa de filtração pode chegar a 300 vezes, exigindo maior frequência de retrolavagem dos filtros. Porém, o volume de efluente tratado é maior, o que diminuiu significativamente o tamanho dos filtros em relação à filtração lenta (BAR-ZEEV et al., 2012).

A filtração direta é alternativa baseada no sistema de filtragem rápida, ela é constituída por etapas de coagulação, floculação / filtração. Esse processo consiste na coagulação do efluente (comum uso de sais de ferro e alumínio), que em seguida é vertido em um meio granular, onde ocorre a floculação e detenção das partículas floculadas. Uma das características importantes deste sistema é que quanto menor a granulometria do material do filtro, mais eficiente é a remoção das partículas coaguladas, em razão da maior superfície de grãos por unidade de volume.

A medida que o tempo de carreira de filtração progride, os interstícios das camadas superiores vão sendo preenchidos, a velocidade de passagem do efluente através dessas camadas e as forças de cisalhamento aumentam, conduzindo hidraulicamente as partículas floculentas para camadas mais profundas, onde existam condições para sua deposição. Este processo progride até que a perda de carga alcança um valor excessivo (preenchimento dos interstícios granulares por sólidos finos causando a colmatação) ou até o momento em que as partículas floculentas começam a traspasar o filtro, conferindo turbidez ao efluente (LATOUE, 1981).

Em qualquer um desses casos ocorre o fim da carreira de filtração. Devido à estas condições, muitos pesquisadores limitaram a turbidez em no máximo 25 UNT e o teor de sólidos suspensos totais em 50 mg/L no afluente a ser tratado por filtração direta (METCALF; EDDY, 2015; PELEKANI; DRIKAS; BURSILL, 2001).

Outra alternativa é a tecnologia de dupla filtração (DF), a qual consiste na coagulação, floculação / filtração ascendente em pedregulho ou areia grossa, seguida por filtração descendente em areia (Queiroz *et al.*, 2018). Vários estudos sobre a DF com diferentes características de qualidade da água bruta e condições operacionais, tais como, elevada turbidez, taxas de filtração, densidade de algas, entre outros, foram realizados ao longo das últimas décadas, verificando suas reais potencialidades e limitações (DI BERNARDO; DANTAS, 2006; QUEIROZ *et al.*, 2018).

Embora, a DF seja uma técnica amplamente difundida para o tratamento de águas de abastecimento, sua utilização como pós-tratamento de efluente de reatores anaeróbios foi pouco aplicada. Diversas tecnologias de pós tratamento para o efluente doméstico foram apresentadas por Khan *et al.* (2013), Norton-Brandão *et al.* (2013), Mai *et al.* (2018) e Rizzo *et al.* (2020), onde nenhuma técnica por filtração em areia ou carvão é citada.

Quando considerado o pós-tratamento de efluente doméstico de reator anaeróbio por coagulação com cloreto férrico e oxidação por ácido peracético, seguida por filtração direta em dupla filtração em regime de batelada, foi observada remoção de turbidez > 90%, fosforo total ~100%, DBO 94%, coliformes totais ~100%; *E. coli* ~100%; colifagos ~100% e clostridium > 50% (CAVALLINI *et al.*, 2016).

Quando comparada a filtração direta por DF em relação à filtração direta em filtro de areia grossa, verifica-se que a DF permite o tratamento de águas com características depreciativas acentuadas, possibilita o uso de taxas de filtração elevadas no filtro ascendente, oferece maior segurança do ponto de vista operacional em relação às variações bruscas de características da água bruta, a remoção global de microrganismos é maior, aumenta a segurança em relação à desinfecção final e não há necessidade do descarte do efluente do filtro ascendente no início da carreira de filtração, pois essa água será filtrada no filtro descendente (CAVALLINI *et al.*, 2016; WILLIAMS *et al.*, 2007).

Entretanto, o estudo conduzido por Cavallini *et al.* (2016) foi em regime de batelada, não sendo avaliado o regime de fluxo contínuo, o qual é amplamente utilizado em sistemas de tratamento de efluentes domésticos reais. A remoção de microrganismos patogênicos foi limitada quando utilizado ácido peracético como etapa inicial do pós-tratamento. Nesse estudo não foram avaliadas as condições de pós-tratamento utilizando cloro livre, o que é uma exigência em diversas diretrizes de

reúso. Além disso, não foi avaliada a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos e também não foram feitos testes toxicológicos com o efluente tratado.

3.7 MATERIAIS GRANULARES UTILIZADOS PARA FILTRAÇÃO

Geralmente grande parte dos sistemas de tratamento de água ou de efluentes domésticos que utilizam a filtração em meio granular são desenvolvidos em sistemas de múltiplas etapas. Esses sistemas são convenientes por retirar inicialmente o material de maior densidade e gradualmente separar impurezas menores, tais como partículas coloidais e microrganismos (VERAS; DI BERNARDO, 2008).

Na primeira etapa do tratamento, ocorre principalmente a remoção de sólidos grosseiros, porém, organismos e material fino também são parcialmente removidos. Um pré-filtro é geralmente usado para essa finalidade, sendo frequentemente constituído de pedregulho, com tamanho menor no topo e maior no fundo (DI BERNARDO; BRANDÃO; HELLER, 1999).

3.7.1 Filtração em areia

Os filtros de areia são divididos em dois principais grupos: filtros de gravidade e filtros de pressão. Os princípios dos dois grupos de filtros são idênticos. Os filtros de pressão operam a elevadas pressões com taxa de até $900 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, sendo indicadas para águas de baixa cor e turbidez.

Os filtros de gravidade geralmente são operados com taxa de filtração entre 120 a $180 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ (simples camada) e $360 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ (dupla camada) com espessura de 45 cm (areia em simples camada) e $25 + 45 \text{ cm}$ (areia + antracito) de acordo com a NBR 12216/1992 (ABNT, 1992).

A filtração em areia envolve uma variedade complexa de mecanismos, tais como: transporte, fixação e desprendimento dos flocos de lodo. Mecanismos de transporte importantes incluem interceptação, forças inerciais, decantação, difusão, condições hidrodinâmicas e correspondem ao deslocamento de uma pequena partícula no fluido até a superfície do meio filtrante.

Nesses mecanismos a eficiência da remoção de sólidos em suspensão dependem das características granulares do meio filtrante, taxa de filtração,

temperatura, densidade do efluente e tamanho das partículas em suspensão (FAUST; ALY, 2018).

A decantação é provavelmente o mecanismo mais importante para as partículas em suspensão entre 4 e 20 μm de tamanho. As partículas coloidais menores que 1 μm de diâmetro são influenciadas por difusão e tendem a desviar dos fluxos em direção ao meio filtrante, dependendo da interação eletrostática entre as partículas e o meio filtrante (GUCHI, 2015).

São necessários mecanismos de fixação para reter o material suspenso, uma vez que ele se aproximou da superfície do meio filtrante ou dos sólidos previamente fixados. Os mecanismos de fixação incluem forças de Van Der Waals, interações eletrostáticas, pontes químicas e adsorção específica. A eficiência dos mecanismos de fixação pode ser afetada pelos coagulantes aplicados no pré-tratamento e pelas características químicas da água ou efluente e do meio filtrante (FAUST; ALY, 2018).

Entretanto, os efeitos das forças de Van Der Waals, somente serão significativas quando a partícula superar qualquer barreira eletrostática de repulsão e atingir a superfície do meio granular (GUCHI, 2015).

Na filtração lenta em areia, ocorre a formação de uma camada rica em microrganismos no topo do filtro (conhecida por Schmutzdecke). Entretanto, a filtração lenta requer um grande volume de área para a implantação da unidade quando comparada à filtração rápida. Assim, não é recomendada em áreas densamente povoadas ou em áreas onde o custo territorial é elevado. Outras limitações relacionados a filtração lenta incluem baixa taxa de filtração e elevado período de tempo para obtenção da Schmutzdecke.

Diferentemente de outros filtros, que podem ser restaurados rapidamente após a limpeza, a filtração lenta em areia precisa de tempo para o crescimento do consórcio microbiano o que limita a eficiência do sistema. Uma variedade de diferentes fatores pode afetar o desempenho desse sistema de filtração, tais como: a presença de cafeína, hormônios estrogênicos e outros compostos orgânicos contidos no afluente (D'ALESSIO et al., 2015).

Além disso, os sólidos suspensos em excesso aceleram o processo de colmatação, reduzindo a capacidade do tratamento. É esperada melhora na remoção de metais, especificamente sob condições de maior conteúdo orgânico total no efluente a ser tratado, maior profundidade do leito de areia e menor taxa de filtração

(HOSLETT et al., 2018).

Outro possível sistema é a filtração rápida em areia, sendo um processo de filtração física, pois não produz uma camada biológica significativa. Portanto, requer prévias etapas e pós-tratamento para remover substâncias potencialmente tóxicas e agentes patogênicos. Além disso, é um processo de tratamento comum para as áreas urbanas onde o uso da terra tem um custo elevado (HOSLETT et al., 2018).

Os filtros rápidos de areia, exigem menos trabalho devido ao elevado volume de efluente tratado e são mais eficientes em águas com alta turbidez. Por outro lado, os custos de operação e manutenção dos filtros rápidos de areia são mais altos em comparação com o filtro lento, devido à maior complexidade do controle do filtro e do sistema de retrolavagem (SPELLMAN, 2014).

A oxidação heterogênea e oxidação biológica de espécies metálicas, tais como Fe^{2+} e Mn^{2+} ocorre principalmente nas superfícies de material granular, uma vez que os contaminantes adsorvem ao meio filtrante ou são oxidados por microrganismos ligados a superfície do grão (VRIES et al., 2017).

A areia virgem apresenta uma pequena capacidade de remover traços de metais que podem ser tóxicos ou cancerígenos (CHAUDHRY; KHAN; ALI, 2017). Essa capacidade pode ser significativamente melhorada pelo revestimento de areia com óxidos de Fe ou Mn. Esses aditivos à base de metal aumentam a área de superfície e os recursos de adsorção da areia (WANG et al., 2009).

O papel do desprendimento dos flocos de lodo como mecanismo de filtração também é importante, pois durante a filtração granular profunda, os sedimentos se acumulam no filtro, sendo removidos pelos mecanismos anteriormente mencionados.

As partículas contidas no filtro estão em equilíbrio com as forças de cisalhamento hidráulico que tendem a separá-las e levá-las para camadas mais profundas através do filtro. Como a presença de sólidos faz com que o volume intersticial diminua, isso causa um aumento na velocidade do efluente no interstício dos grãos e as camadas obstruídas se tornam menos eficientes na remoção de sólidos, que passam para a parte inferior e menos obstruída do meio granular (FAUST; ALY, 2018).

Em sistemas de filtração rápida, a granulometria desempenha uma função muito importante, pois existem etapas unitárias preliminares ao processo e as dimensões dos grãos de areia fazem parte das principais características do sistema.

Entretanto, o desenvolvimento de diversas classes de compostos orgânicos tais como, pesticidas, fármacos, produtos de higiene pessoal, entre outros, e que estão presentes nos efluentes domésticos, não são removidos eficientemente por sistemas de tratamento convencionais, tais como a filtração em areia.

3.7.2 Filtração em carvão ativado granular

O uso do carvão ativado para a remoção de diversas classes de contaminantes em água de abastecimento e efluentes industriais é bem conhecido. No pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbicos de membrana, a adsorção por carvão ativado foi investigada como um dos métodos mais eficientes de tratamento para remover compostos orgânicos dissolvidos (HUANG et al., 2019; VYRIDES; CONTERAS; STUCKEY, 2010).

Este material possui características favoráveis aos processos de adsorção, graças à sua alta porosidade, grande área superficial e alta reatividade superficial. Além disso, apresentam custo relativamente baixo de obtenção, devido ao amplo e confiável fornecimento dos materiais a partir dos quais são produzidos (ARENA; LEE; CLIFT, 2016).

O carvão ativado é facilmente obtido de várias fontes, tais como, casca de coco, madeira, entre outros. Durante seu processamento o carvão é submetido a um processo de ativação a vapor ou por métodos químicos.

O método de ativação e as características do precursor utilizado, influenciam diretamente na disponibilização dos grupos funcionais na superfície, que por sua vez, determinam as características e a quantidade de impurezas que podem ser adsorvidas no carvão ativado (LIMA et al., 2011).

Em geral, o carvão ativado granular é empregado para adsorção de diversas classes de compostos orgânicos, vírus, entre outros, com resultados que dependem da qualidade do material de origem, características do contaminante e sua concentração.

Quando usado para pós-filtração, o CAG recebe água de boa qualidade, tendo como função adsorver compostos orgânicos que não foram removidos nas etapas anteriores. Se aplicado como antracito, o CAG geralmente substitui ou é combinado com a filtração rápida em areia em sistemas de tratamentos de água (HOSLETT et

al., 2018).

Os filtros que utilizam CAG podem operar com taxas de filtração superiores ao aplicado em filtros rápidos de areia, sendo mais populares em estações de tratamento compactas (SHANMUGANATHAN et al., 2017).

O carvão ativado granular pode ser adicionado ao processo de digestão anaeróbica para melhorar a produção de metano e a decomposição do lodo (YANG et al., 2017).

O filtro de CAG inicialmente remove a matéria orgânica natural por adsorção. Entretanto, devido ao crescimento de biofilme em sua superfície porosa, o CAG pode remover matéria orgânica natural por adsorção e degradação biológica combinados (SHANMUGANATHAN et al., 2017).

A filtração em areia, combinada com o uso do carvão ativado granular, tem alcançado significativas remoções de compostos orgânicos, diminuindo a cor, gosto e odor da água potável, além de reduzir os subprodutos da desinfecção (trihalometanos - THMs) e diminuir as concentrações de poluentes emergentes tais como produtos de higiene pessoal, fármacos, pesticidas, entre outros (BENJEDIM et al., 2020; PONNAM et al., 2020; RIZZO et al., 2020).

O carvão ativado removeu 84% de DQO, excedendo valores observados em membranas de ultrafiltração, coagulação/ floculação e adsorventes poliméricos que tiveram remoções de DQO variando de 32% a 75% (TRZCINSKI; OFOEGBU; STUCKEY, 2011).

O pós-tratamento de água residual de indústria de processamento de alimentos provenientes de reator anaeróbico, utilizando carvão ativado granular apresentou remoção de DQO com 94,6% e DBO com 93,7% (PIRSAHEB et al., 2018).

O pós-tratamento de efluente secundário proveniente de lagoa de maturação por carvão ativado, seguido por microfiltração em membrana pode reduzir a frequência da limpeza e prolongar a vida útil da membrana (HAMID et al., 2019).

Em outro estudo, o processo de coagulação/ floculação/ decantação/ adsorção em carvão ativado/ microfiltração para tratamento de efluentes de lavanderia apresentou eficiência de remoção 99,9% para cor, 80% para DQO, 92,9% para surfactantes e 99,4% para turbidez (HUANG et al., 2019).

Em unidades de tratamento de água potável o carvão ativado é comumente

usados para remover micropoluentes como pesticidas, produtos químicos industriais, substâncias causadoras de odor e sabor desagradáveis, e toxinas de algas (SILLANPÄÄ et al., 2015).

3.7.3 Filtração em zeólitas

Nos últimos anos, as zeólitas tem recebido muita atenção no campo científico devido à sua fonte acessível, propriedades especiais (troca catiônica; condutividade elétrica; adsorção de gases; catalíticas; baixa densidade e grande volume de poros) e baixo custo. Mais de 60 espécies de zeólitas que ocorrem naturalmente foram descobertas (YUNA, 2016)

As zeólitas são estruturas cristalinas tetraédricas de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$, ligadas pelos vértices através do compartilhamento de seus átomos de oxigênio. Sua estrutura da rede tridimensional possui carga negativa, que é compensada por cátions de metais alcalinos e alcalino terrosos (JIANG et al., 2016). Essas características favorecem o processo de troca catiônica, motivo pelo qual as zeólitas são amplamente utilizadas em várias aplicações tais como: adsorção, catálise, indústria da construção, agricultura e remediação de solos (YUNA, 2016).

Uma das zeólitas amplamente estudadas é o clinoptilolita. Os mecanismos pelo qual ocorre a formação das unidades principais de formação do material, resultam em elevada porosidade, com tamanhos e formas de poros característicos. Na estrutura do clinoptilolita, existem três variantes de canais, dos quais dois são paralelos e feitos de anéis de SiO/AlO com dez e oito membros. O terceiro possui anéis de oito membros na vertical. Nesses canais, os cátions hidratados podem ocupar os seguintes locais (Figura 6):

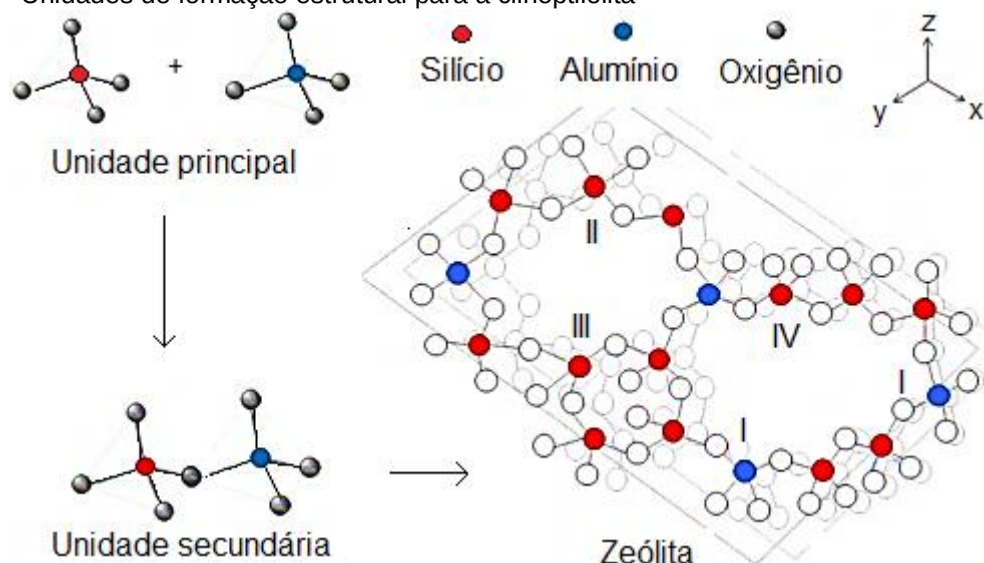
I – Cátions de sódio e cálcio estão localizados nos canais de 10 membros (diâmetros livres 0,44 x 0,72 nm);

II - Os cátions de sódio e cálcio estão localizados nos canais de 8 membros (diâmetros livres 0,41 x 0,47 nm);

III - O cátion de potássio está localizado nos canais verticais de 8 membros (diâmetros livres 0,40 x 0,55 nm);

IV - O cátion de magnésio está localizado no canal de 10 membros e no centro do canal.

Figura 6 – Unidades de formação estrutural para a clinoptilolita



Fonte: adaptado de Margeta et al. (2013)

Assim como outras zeólitas a clinoptilolita possui uma estrutura microporosa, que funciona como uma peneira ao nível molecular. Os pequenos poros do zeólita podem excluir fisicamente os íons maiores, o que significa que íons menores são trocados seletivamente (REEVE; FALLOWFIELD, 2018).

A clinoptilolita utilizada no tratamento de efluente é bastante eficaz em comparação com outros materiais. As condições do processo de purificação são muito importantes para o tratamento, sendo possível regeneração e a reutilização da clinoptilolita.

A eficiência da remoção de íons metálicos do efluente depende de muitos fatores tais como; a concentração inicial de íons metálicos no efluente, valor de pH do sistema, possibilidade de formação de complexos com o metal, modificação química da clinoptilolita e o volume de efluente tratado (MARGETA et al., 2013).

Diversos estudos apontam elevada eficiência da clinoptilolita para remoção de substâncias potencialmente tóxicas (AGHEL et al., 2019; INGЛЕZAKIS et al., 2010, 2012; KAZEMIAN; MALLAH, 2006; LIU et al., 2019; STYLIANOU; INGЛЕZAKIS; LOIZIDOU, 2015).

A clinoptilolita foi investigada como adsorvente para a remoção de uma grande variedade de corantes, fenóis e derivados de fenólicos de soluções aquosas (ALPAT et al., 2008; ARMAĞAN et al., 2003; PANDOVÁ et al., 2018; WANG; ARIYANTO, 2007; WANG; ZHU, 2006; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB,

2011).

Andalib et al. (2014) utilizaram um biorreator anaeróbio de leito fluidizado (BALF) para o tratamento de subprodutos da indústria de etanol e do lodo primário de efluentes domésticos. Eles descobriram que o BALF usando zeólita atingiu 88% de eficiência de remoção de DQO, indicando sua superioridade sobre as tecnologias anaeróbias de crescimento suspenso convencionais para resíduos altamente biodegradáveis.

O íon amônio é uma importante forma do nitrogênio em solução aquosa. A contaminação do ambiente decorre principalmente de efluentes domésticos, efluentes de fábricas de fertilizantes e resíduos agrícolas.

O nitrogênio amoniacal, contribui para a eutrofização acelerada dos corpos de água, diminuindo as concentrações de oxigênio dissolvido e tornando-os ambientes tóxicos para a vida aquática. Nas últimas décadas, vários métodos de remoção de nitrogênio amoniacal em meio aquoso foram desenvolvidos, sendo o tratamento por adsorção em clinoptilolita um dos métodos amplamente utilizados (WANG; PENG, 2010).

Zheng et al. (2015) usaram um reator de leito fixo construído com zeólita, para tratar efluentes de suínos, contendo concentrações de nitrogênio amoniacal na ordem de 7,5 g/L. Esses pesquisadores descobriram a existência de sinergia entre a adsorção do nitrogênio amoniacal e a imobilização de microrganismos pelo sistema de Zeólita, o qual contribuiu para o aumento da eficiência da digestão anaeróbica em até 350%.

Verificou-se também que, a clinoptilolita é um suporte microbiano bem - sucedido na digestão anaeróbia em digestores de leito fixo, tratando resíduos de gado e suínos, bem como, para reduzir simultaneamente o efeito inibitório da amônia, produzida durante a decomposição anaeróbia de proteínas, aminoácidos e ureia (MONTALVO et al., 2012).

Collison & Grismer (2018) também relataram o uso de zeólitas em um processo de nitrificação e desnitrificação em escala piloto, aplicado a um tratamento de efluentes domésticos. Os autores concluíram que o sistema de tratamento utilizando zeólita poderia sustentar o crescimento de um biofilme bacteriano, capaz de converter efetivamente amônia em gás nitrogênio, em uma variedade de concentrações a temperaturas ambientes (15–30 °C). Eles concluíram, que o sistema

de tratamento com zeólita era vantajoso pelos custos reduzidos de infraestrutura, consumo reduzido de energia, manutenção e monitoramento mínimos em comparação com as operações tradicionais.

A clinoptilolita modificada por diferentes sais alcalinos (K, Na, Ca e Mg) pode ser aplicada efetivamente na purificação de águas subterrâneas e efluentes domésticos para remoção de nitrogênio amoniacal (ABUKHADRA et al., 2020).

Além disso, a clinoptilolita, na forma ativada por sódio, consegue remover concentrações de nitrogênio amoniacal na ordem de 23 mg de N-NH_4^+ /g em efluente com pH igual 8. A ordem de troca iônica entre o íon amônio em relação aos metais alcalinos e alcalino-terrosos é descrita como: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (SANCHO et al., 2017).

Clinoptilolitas modificadas com sódio e cálcio foram regeneradas até seis vezes e mantiveram uma taxa de remoção de 79,35 a 84,79% de nitrogênio amoniacal (FU et al., 2020).

Além disso, a clinoptilolita saturada por íon amônio pode ser regenerada usando uma solução de hidróxido de sódio de 2 g/L, obtendo uma solução concentrada de amônia, a qual foi convertida em nitrato de amônio [NH_4NO_3] e fosfato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] pelo processo de decapagem, sendo um possível precursor na fabricação de fertilizantes (SANCHO et al., 2017).

A granulometria da clinoptilolita não apresenta efeito significativo sobre a capacidade de absorver o íon amônio, atingindo concentrações de até 80 mg/g. No entanto, partículas menores (0,71 a 1,0 mm) apresentam maior taxa de adsorção de NH_4^+ , chegando a 93,0% nos primeiros 10 minutos (KOTOULAS et al., 2019).

Entre as vantagens da clinoptilolita, destaca-se a elevada capacidade de filtragem sem custos adicionais de capital, curva de perda de carga linear, com remoção superior e profunda de sólidos em suspensão, frequência reduzida de retrolavagens, retenção de partículas finas, elevada seletividade para remoção de amônia e íons metálicos, além disso, pode ser regenerada e dependendo das condições do efluente pode ser utilizada como subproduto na agricultura (CELTA BRASIL, 2017; JOHNSON; DESBOROUGH, 2005).

Outro ponto favorável ao uso da clinoptilolita é sua reciclagem. Assim que a capacidade de troca iônica se esgota, muitos autores propõem que a clinoptilolita seja

utilizada na agricultura como fonte de nitrogênio, ou regenerada pelo uso de soluções de cloretos, carbonatos, bicarbonatos ou hidróxidos de metais alcalinos (WASIELEWSKI et al., 2018).

Dependendo do tratamento de regeneração, o pH pode ser alcalinizado até uma condição onde os metais potencialmente tóxicos sejam desorvidos da clinoptilolita e precipitados. A solução remanescente pode ser tratada com ácido sulfúrico diluído, sendo obtido sulfato de amônio, o qual pode ser posteriormente utilizado como precursor de fertilizantes (PANDOVA; PANDA; JURKO, 2011).

A capacidade da clinoptilolita de ser regenerada e sua reutilização é muito importante para a ambiente, isso porque impede a geração de novos resíduos (TASIĆ; BOGDANOVIĆ; ANTONIJEVIĆ, 2019).

Como resultado, a possível adição de clinoptilolita como tratamento complementar aos filtros de areia pode ser uma alternativa eficiente para melhorar o desempenho de uma estação de tratamento de efluentes domésticos, usada como uma etapa de polimento em relação à concentração de íons metálicos e amônio

3.8 PRÉ-TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO EM SISTEMAS DE FILTRAÇÃO

A coagulação é uma operação unitária de tratamento de efluentes, normalmente aplicada antes da decantação e filtração. Em geral, as partículas finas presentes na água ou efluente possuem cargas elétricas negativas em suas superfícies, que se repelem e se dispersam de maneira estável no meio aquoso formando uma solução coloidal (IMAFUKU et al., 1999).

Os coloides são misturas heterogêneas de duas ou mais fases, sendo uma das fases na forma finamente dividida, neste caso um sólido, denominado de fase dispersa, misturado com a fase contínua denominada meio de dispersão, no caso dos efluentes é a água. Os sólidos em suspensão apresentam dimensões no intervalo de 1 a 1000 nanômetros (JAFELICCI - JUNIOR; VARANDA, 1999).

Além disso, os coloides podem ser liofílicos, permanecendo estáveis devido à afinidade química entre as partículas e o solvente. As partículas podem interagir entre si formando agregados maiores, os quais pela ação da gravidade sedimentam, separando a fase dispersa da contínua, e são denominados liofóbicos (JAFELICCI - JUNIOR; VARANDA, 1999).

Os coagulantes mais usados são íons metálicos com alta densidade de carga, embora também existam alguns coagulantes orgânicos com menor massa molecular. Os coagulantes mais utilizados são os sais de ferro ou alumínio, isso porque estes íons metálicos podem reagir com o material orgânico do efluente e formar precipitado, ou ainda podem formar hidróxidos insolúveis capazes de adsorver moléculas orgânicas (METCALF; EDDY, 2015; MORAN, 2018).

O mecanismo de coagulação ainda não foi completamente elucidado, e, sobre ele, estabeleceram-se teorias que estão sendo objeto de comprovações experimentais ao longo de décadas. Entre as principais hipóteses destaca-se a coagulação pela compressão da dupla camada de íons que envolvem as partículas e, outra que admite que a coagulação ocorre por reações químicas específicas entre as partículas coloidais e os coagulantes (RICHTER, 2009).

3.8.1 Mecanismo por compressão da dupla camada

Este mecanismo de coagulação é iniciado quando uma espécie iônica contendo elevada carga elétrica é usada como coagulante, tais como, cátions provenientes de sais de ferro e alumínio. Esse coagulante iônico perturba a atividade iônica geral do sistema e a dupla camada elétrica que encapsula as partículas dispersas é comprimida.

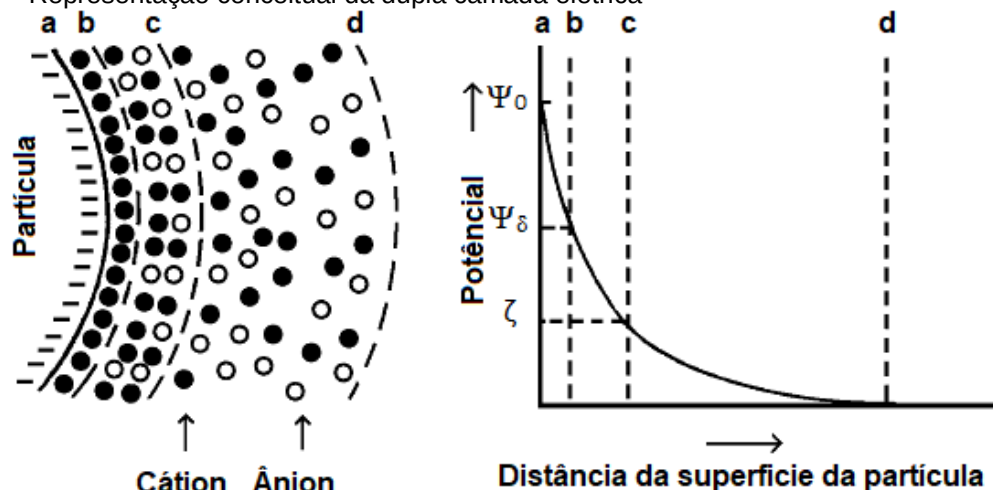
A barreira de energia repulsiva que mantém as partículas separadas é suprimida. Nesse caso, a atração molecular é promovida e a formação de micro e macro flocos é favorecida (DAS, 2019).

Os íons adsorvidos podem ser desidratados durante o deslocamento na direção da superfície sólida para que seus centros fiquem em algum lugar entre a superfície sólida e o plano Stern.

O potencial elétrico na superfície da partícula é dado por Ψ_0 (potencial de Nernst) e o do plano Stern (potencial Stern) é dado por Ψ_δ . O potencial na camada difusa decai exponencialmente de Ψ_δ no plano de Stern para zero (Figura 7) (BRATBY, 2016).

Quando ocorre adsorção específica, ou seja, adsorção decorrente de forças eletrostáticas e/ou de van der Waals, a adsorção por íons geralmente predomina sobre a adsorção por co-íons (BRATBY, 2016; RIBEIRO et al., 2011).

Figura 7 – Representação conceitual da dupla camada elétrica

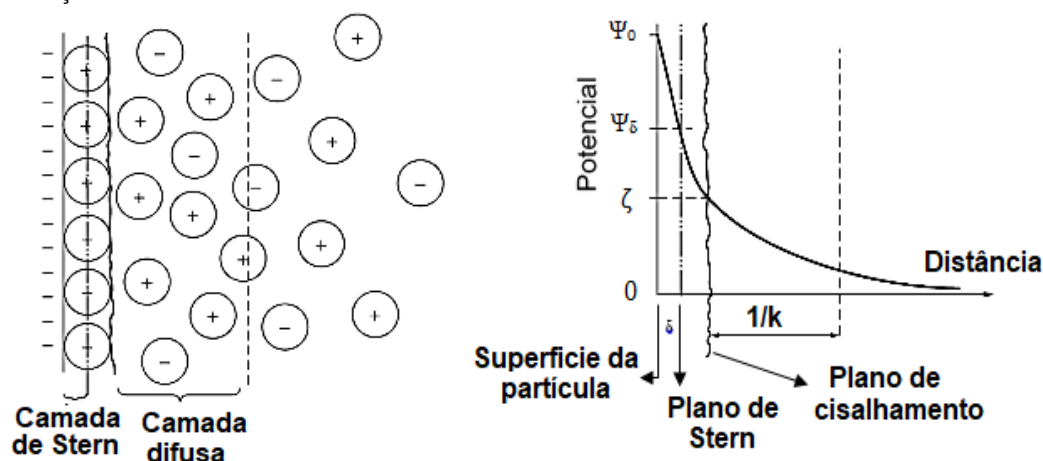


Fonte: adaptado de Imafuku *et al.* (1999) e Bratby (2016)

Nota: a – c: camada estática; c – d: camada difusa; c: plano de cisalhamento; d: solução; Ψ_0 : potencial elétrico na superfície; Ψ_δ : potencial Stern; ζ : potencial zeta

O potencial máximo de repulsão eletrostática ocorre na superfície da partícula, o qual deve ser neutralizado para que aconteça a desestabilização das cargas ocorrendo a coagulação. Entretanto, a medida destas cargas não é uma tarefa fácil. Então para verificar os valores do potencial de uma suspensão, utiliza-se o potencial zeta (ζ), que é definido como a carga elétrica líquida que se desenvolve no plano de cisalhamento, o qual divide a camada de Stern e a camada difusa a um determinado pH, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Adsorção de contra íons e co-íons



Fonte: adaptado de Bratby (2016)

Quanto mais próximo o ζ estiver de zero, menores são as forças de repulsão e maiores as forças de atração. Além disso, ζ é influenciado principalmente pela

condutividade elétrica e pelo pH da suspensão coloidal (ALKAN; DEMIRBAŞ; DOĞAN, 2005; BRATBY, 2016).

De modo geral, sais de ferro e alumínio, contribuem para o aumento das cargas positivas, enquanto a matéria orgânica aumenta as cargas negativas. A adição de espécies químicas, carregadas eletricamente ou moléculas orgânicas em solução aquosa, podem afetar reações de protonação e/ou desprotonação, influenciando o potencial elétrico superficial (RIBEIRO et al., 2011).

Considerando as características superficiais das partículas dos efluentes domésticos com cargas negativas, a adição de espécies catiônicas possibilitaria a diminuição do ζ , resultando no processo de coagulação dos efluentes domésticos.

3.8.2 Mecanismo por adsorção e neutralização de carga

Este mecanismo ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na massa líquida. Dependendo do pH do meio, formam-se diversas espécies hidrolisadas de carga positiva, que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, ocorrendo a desestabilização (LIBÂNIO, 2010).

Na adsorção e neutralização de carga a coagulação ocorre com dosagens inferiores de coagulante quando comparado ao mecanismo por compressão da dupla camada.

Além disso, existe a necessidade do controle estequiométrico das concentrações dos coloides e espécies desestabilizadoras (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

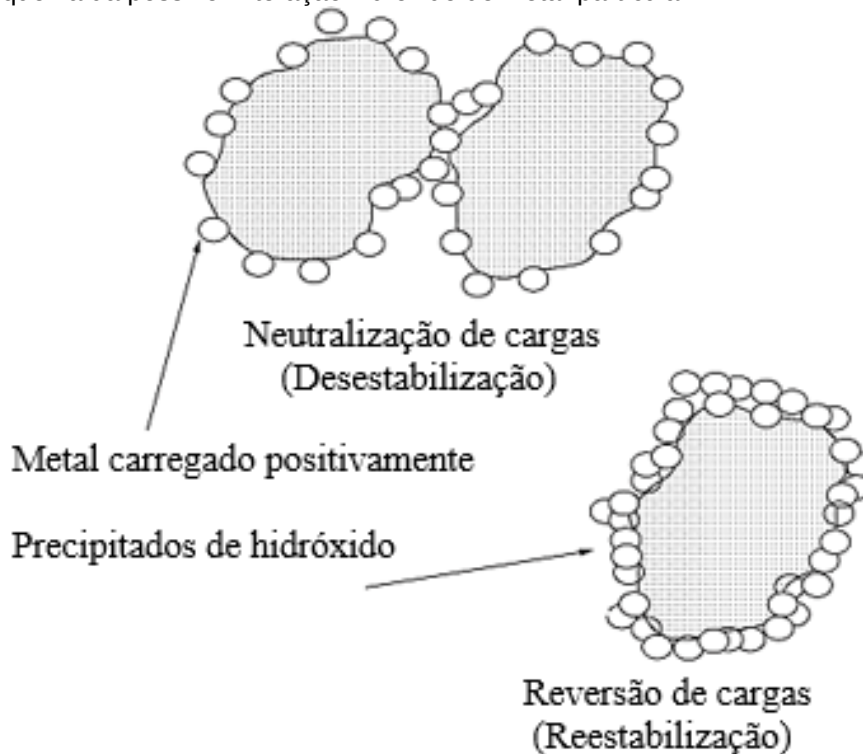
Em geral, a dosagem do coagulante necessária para neutralização da carga é diretamente proporcional à concentração da área superficial do coloide, sendo influenciada pelo número e distribuição dos tamanhos de partículas que constituem a suspensão.

Devido à essa característica, águas e efluentes com alcalinidade e turbidez de mesma magnitude tendem a coagular com dosagens distintas de coagulante, ou seja, a suspensão com maior número de partículas de menor dimensão (maior área superficial) necessita de maior dosagem de coagulante (LIBÂNIO, 2010).

Entretanto, dosagens excessivas do coagulante podem causar a reversão de carga superficial do coloide, causando a sua reestabilização no sistema aquoso como

apresentado esquematicamente na Figura 9 (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Figura 9 – Esquema da possível interação hidróxido de metal-partícula



Fonte: adaptado de Bratby (2016)

Os principais agentes na coagulação pelo mecanismo de adsorção e neutralização de carga são geralmente os produtos da hidrólise, e não os íons dos metais ferro e alumínio. A adsorção ocorre em um intervalo de tempo inferior a 1 segundo e elevado gradiente de mistura rápida.

Para tanto, a mobilidade iônica representa um importante parâmetro no monitoramento desse mecanismo de coagulação, tendo em vista que a adsorção ocorre nas vizinhanças do ponto isoelétrico para o qual o ζ é nulo (LIBÂNIO, 2010).

Em geral, o mecanismo por adsorção e neutralização de cargas deve predominar em estações de filtração direta por escoamento ascendente e descendente, pois os microflocos formados apresentam baixa velocidade de decantação e alta resistência ao cisalhamento decorrente das forças hidrodinâmicas do escoamento, sendo assim eficientemente retidos nos interstícios do meio filtrante (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; LIBÂNIO, 2010).

3.8.3 Mecanismo por varredura

Em geral, à medida que se eleva progressivamente o pH de coagulação e a dosagem do coagulante, passa a predominar o mecanismo da varredura, sendo o mais recorrente nas estações de tratamento de água e efluente (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; LIBÂNIO, 2010).

Esse mecanismo foi definido como coagulação de varredura, pela inexistência de uma relação estequiométrica entre a dosagem de coagulante e a área superficial das partículas. Nesse mecanismo, os coloides são adsorvidos e as partículas suspensas envolvidas pelo precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro (LIBÂNIO, 2010).

O precipitado formado na coagulação por varredura apresenta potencial elétrico positivo, explicando a atração eletrostática exercida sobre as partículas suspensas que geralmente possuem potencial negativo. Inequivocamente as maiores dosagens do coagulante proporcionam a formação de flocos de maior massa, sedimentando rapidamente em unidades de decantação (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; LIBÂNIO, 2010).

Em qualquer mecanismo de coagulação, o processo de desestabilização pode ser revertido, em casos onde ocorre variações no pH de coagulação ou da superdose de coagulante, conduzindo a reestabilização das partículas coloidais e evitando a agregação e formação dos flocos (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

A formação de espécies hidrolisadas de íons metálicos tais como ferro e alumínio pode ser descrita por um conjunto de constantes de estabilidade. As constantes de estabilidade individuais não podem ser calculadas diretamente e, para obtê-las, é necessário encontrar uma relação adequada entre as constantes individuais e os parâmetros experimentalmente mensuráveis (BECK, 1970; SCHOLZ; KAHLERT, 2019), como exemplificado para as espécies mononucleares apresentadas nas equações 14 a 17:

A concentração total do íon metálico central [TMe] e do ligante [TL] é conhecida. [TMe] é a soma das concentrações das diferentes espécies metálicas (BRATBY, 2016):

$$TMe = [Me] + [MeL_1] + ... + [MeL_N] = \sum_{i=0}^N i[MeL_i] \quad (14)$$

Onde (Me) é o íon metálico e (L) é o ligante. A concentração total do ligante é obtida pela média ponderada das concentrações das espécies em meio aquoso:

$$TL = [L] + [MeL] + 2[MeL_2] + \dots + N[MeL_N] = [L] + \sum_{i=1}^N i[MeL_i] \quad (15)$$

As relações metais ligantes representam a constante de estabilidade K como descrito a seguir:

$$K_1 = \frac{[MeL]}{[Me][L]}; \dots; K_N = \frac{[MeL_N]}{[MeL_{N-1}][L]} \quad (16)$$

A constante de estabilidade geral (β) é representada por:

$$\beta = K; \beta_2 = K_1 \cdot K_2; \beta_N = K_1 \cdot K_2 \dots K_N = \frac{[MeL_N]}{[Me][L]^N} \quad (17)$$

Valores para as constantes de estabilidade K de algumas reações de hidrólise com ferro são apresentados na Tabela 3. A partir dessas constantes de estabilidade, a concentração ou fração presente de cada espécie em solução em condições de equilíbrio podem ser obtidas.

Tabela 3 – Constantes de estabilidade para o ferro

Reação	log K (25°C)	
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	log $K_1 = -2,16$	(18)
$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	log K = -6,74	(19)
$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	log $K_{s0} = -38$	(20)
$Fe^{3+} + 4 H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_4^- + 4H^+$	log K = -23	(21)
$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	log K = - 2,85	(22)

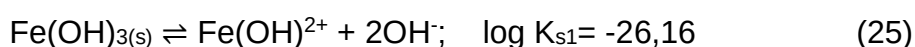
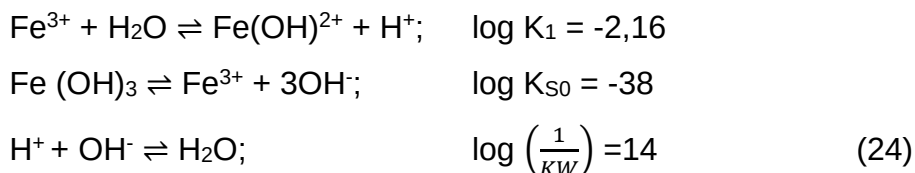
Fonte: adaptado de Bratby (2016)

De acordo com Metcalf & Eddy (2013), a concentração total das espécies de Ferro pode ser obtida pela equação 23.

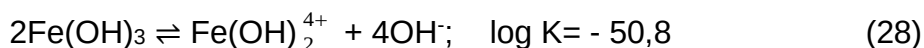
$$C_T[Fe] = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_4^-] \quad (23)$$

Os complexos com hidroxila ou produtos de hidrólise do íon do metal trivalente têm um efeito significativo na solubilidade desses íons. Considerando as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela 3, é possível plotar essas equações em um diagrama de $-\log[]$ x pH, o qual requer concentrações expressas em Fe^{3+} solúvel, H^+ e $Fe(OH)_3$.

Essas equações podem ser reorganizadas para que cada espécie de Fe^{3+} esteja em equilíbrio com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e, em seguida, supõe-se que a atividade do $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ seja igual a 1, de modo que a constante de equilíbrio corresponde apenas em função de Fe^{3+} e H^+ (SNOEYINK; JENKINS, 1980). Por exemplo, adicionando as equações 18 e 20 ao equilíbrio da água, tem-se:



Similarmente é possível derivar as equações para o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.



A equação (25) descreve o comportamento da espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em uma solução em equilíbrio com $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

$$K_{s1} = [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}]^2 \quad (29)$$

Tomando logaritmos, obtêm-se:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 2 \text{ pOH} - 26,16 \quad (30)$$

Sabendo que:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (31)$$

Pode-se isolar o valor de pOH na equação 31 e substituir na equação 27;

$$\log[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 2 \cdot (14 - \text{pH}) - 26,16 \quad (32)$$

Resolvendo as operações obtêm-se:

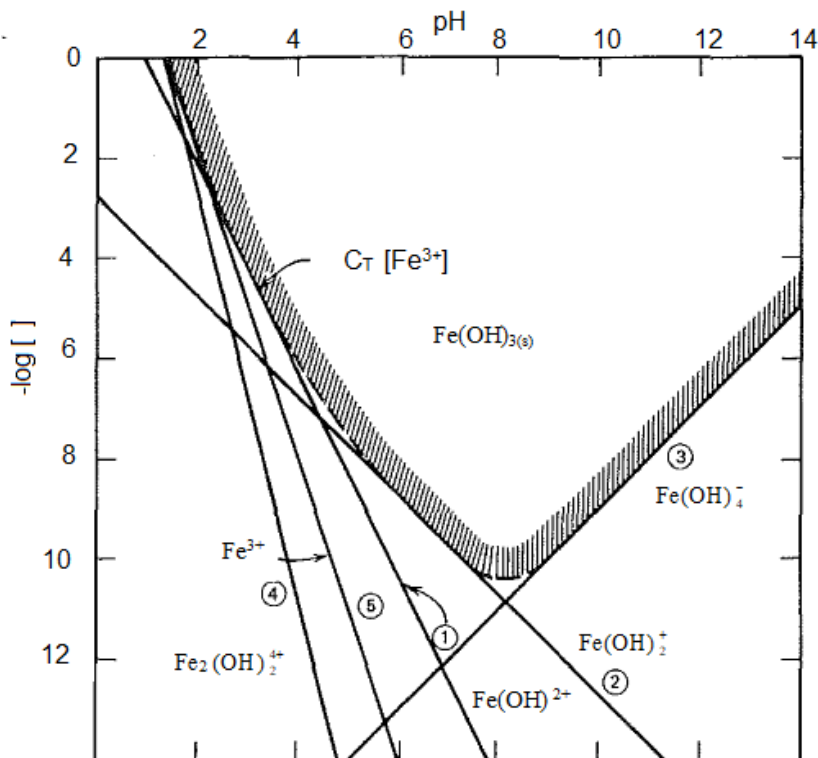
$$\log [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 1,84 - 2\text{pH} \quad (33)$$

Similarmente é possível obter os valores para as demais espécies em equilíbrio, os quais são utilizados na Figura 10: $\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = -2,74 - \text{pH}$ (linha 2); $\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 19$ (linha 3); $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 5,2 - 4\text{pH}$ (linha 4) e $\log [\text{Fe}^{3+}] = 4 - 3\text{pH}$ (linha 5).

Como todas as fontes representam as concentrações que podem existir em vários valores de pH quando em equilíbrio com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qualquer concentração de uma espécie específica acima da linha do diagrama será supersaturada com relação ao $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para essa espécie.

Além disso, o limite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ estará em algum lugar acima da linha que está na maior concentração de espécies de ferro em qualquer ponto do diagrama. Se uma espécie predomina em um pH específico, sua concentração coincide intimamente com o limite de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Assim, em valores de pH superiores a 9, o $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ predomina e sua linha de concentração é o limite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nessa região (Figura 10).

Figura 10 – Concentrações em equilíbrio dos complexos de hidróxido férrico com hidróxido férrico recém precipitado a 25 °C



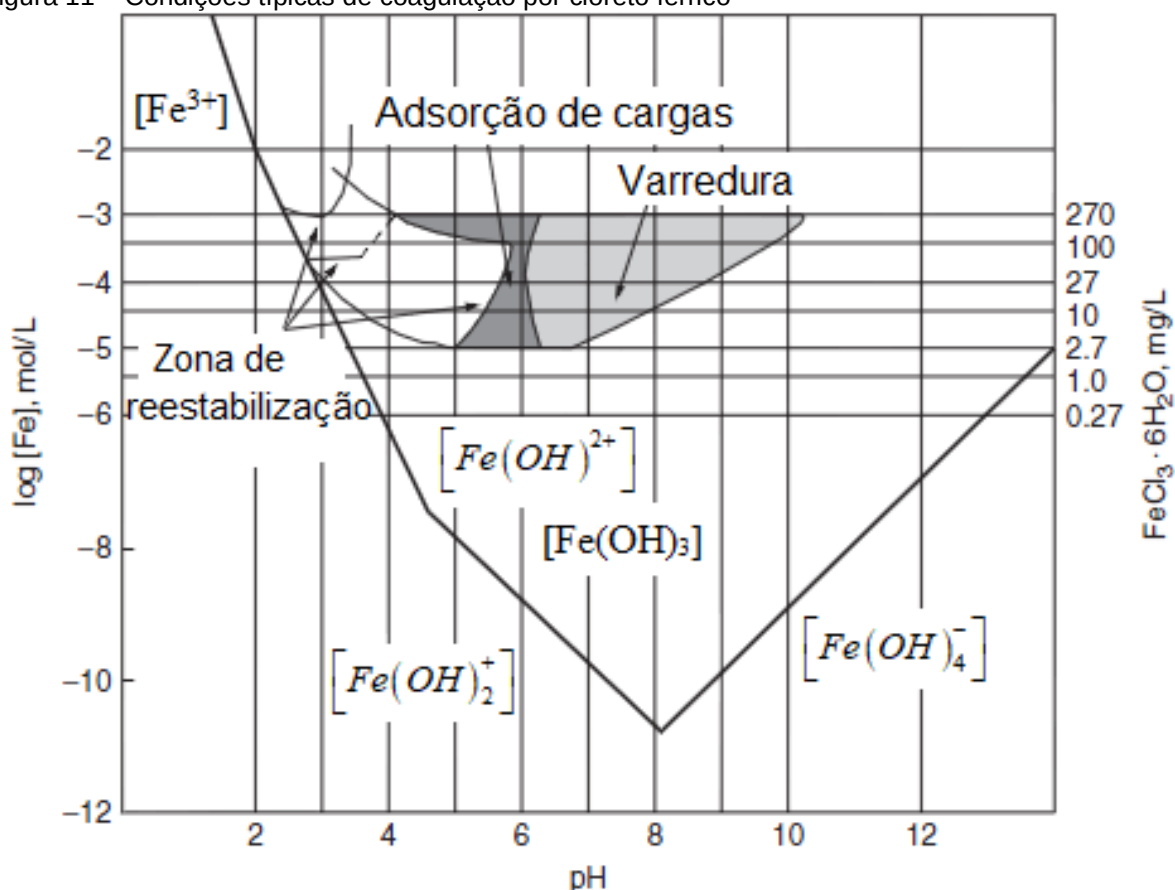
Fonte: (SNOEYINK; JENKINS, 1980)

Entre o pH 5 e 7 a espécie predominante é o Fe(OH)_2^+ , formando o limite da solução para Fe(OH)_3 . Os valores de pH entre 4,5 a 8 cobrem praticamente todas as águas naturais e efluentes domésticos, o Fe(OH)_2^+ é a espécie de ferro solúvel.

É importante observar que o Fe^{3+} controla a solubilidade do Fe(OH)_3 apenas abaixo de pH 2,5. Por outro lado, em valores de pH $\approx 7,0$ normalmente encontrados para água natural, o Fe^{3+} é a menor concentração observada.

Para avaliar quantitativamente a aplicação de espécies hidrolisadas de ferro em função do pH, é comum a utilização do diagrama mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Condições típicas de coagulação por cloreto férrico



Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2013) & Bratby (2016)

Embora, de acordo com alguns autores, o diagrama tenha sido desenvolvido para aplicações em tratamento de água, sua utilização foi considerada razoavelmente aplicável para diversos empregos relativos a efluentes domésticos (METCALF; EDDY, 2015).

3.9 FLOCULAÇÃO

O princípio da floculação nos efluentes domésticos é semelhante ao da floculação utilizada na purificação da água. Após a coagulação ocorre a floculação, processo pelo qual ocorre a agregação das partículas, conseqüentemente, a formação dos flocos (MURALIKRISHNA; MANICKAM, 2017).

Existem duas etapas envolvidos no processo de floculação. A primeira é a floculação pericinética, a qual surge da agitação térmica (movimento browniano) e é um processo naturalmente aleatório.

A floculação durante esta fase começa instantaneamente após a desestabilização e é concluída em segundos. Isso ocorre devido o movimento browniano ter pouco ou nenhum efeito sobre partículas a partir de um determinado tamanho. A energia potencial existente entre as partículas coloidais pode ser superada pela energia termo cinética do movimento browniano.

À medida que as partículas são agregadas progressivamente, a magnitude da barreira energética aumenta proporcionalmente à área do floco, de modo que eventualmente a floculação pericinética de tais partículas terminam (BRATBY, 2016).

A floculação orto-cinética é segunda etapa do processo de floculação e decorre de gradientes de velocidade induzidos no líquido. Tais gradientes podem ser induzidos pela passagem do líquido ao redor de defletores ou agitação mecânica dentro de um reator de floculação; pelo caminho tortuoso através de interstícios de um leito granular de filtro; pelas velocidades diferenciais de decantação em um decantador, entre outros. O efeito dos gradientes de velocidade em uma massa líquida é estabelecer velocidades relativas entre as partículas, proporcionando assim a oportunidade de contato (BRATBY, 2016).

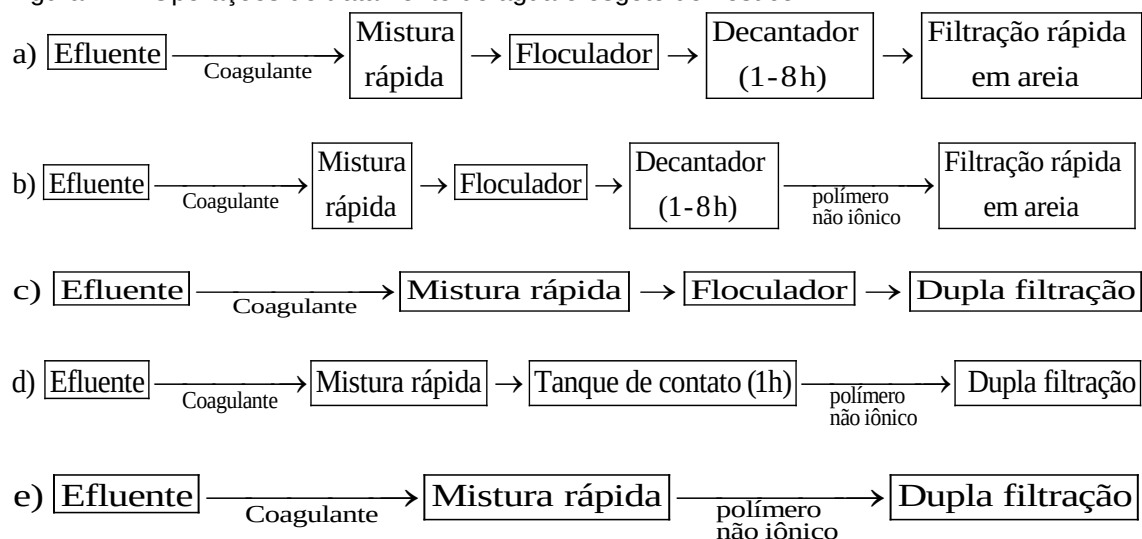
Em geral, a intensidade da mistura lenta não deve exceder o ponto do cisalhamento dos flocos, pois caso isso ocorra parte do material será ressuspensionado. Para verificar as melhores condições de floculação é comum o uso de ensaios em equipamentos *Jar-test* (HENDRICKS, 2011).

Existem vários métodos pelos quais os gradientes de velocidade podem ser induzidos em uma massa líquida, tais como: camadas de meio granular, difusão de ar, fluxo em espiral, turbinas, entre outras (BRATBY, 2016).

A Figura 12, apresenta possíveis variações de disposição do processo geral

de coagulação-floculação.

Figura 12 – Operações de tratamento de água e esgoto doméstico



Fonte: adaptado de Bratby (2016)

Em geral, as alternativas de (a) a (c) requerem a inclusão de tanques de floculação, enquanto as alternativas (d) e (e) dependem de gradientes de velocidade produzidos nas câmaras dos filtros.

A floculação e decantação podem ser condicionadas em uma única unidade (unidades de clarificação por contato de fluxo ascendente de sólidos ou unidades de clarificação de manta de lodo). A maioria das unidades de contato de fluxo ascendente usa a recirculação para melhorar a formação de flocos e minimizar o uso de produtos químicos de tratamento. As unidades de manta de lodo forçam os flocos recém-formados a passar para cima através de um leito de flocos suspenso (MRWA, 2009).

Em ambos os estilos de unidades, a superfície transversal do tanque aumenta de baixo para cima, fazendo com que a velocidade da água diminua à medida que sobe e, permitindo que o floco se estabilize. As unidades de combinação geralmente usam velocidades ascensionais maiores e menor tempo de detenção do que o tratamento convencional (BRATBY, 2016; MRWA, 2009).

Os clarificadores de manta de lodo são muito populares em todo mundo. A principal vantagem desse sistema é produzir efluentes de alta qualidade a um menor custo, pois a floculação e a clarificação ocorrem em um único tanque (FOUAD; HASSAN, 2018).

Na filtração direta a etapa de floculação ocorre enquanto o afluente coagulado

entra em contato com o meio poroso, diminuindo a necessidade de maiores dosagens do coagulante. Durante a filtração, os flocos aderem ao meio filtrante sob a influência de forças de Van Der Waals. Parte dos flocos podem ser removidos do líquido quando estas partículas estão fracamente aderidas, sendo importante o uso de diferentes granulometrias no meio filtrante (RICHTER, 2009).

3.10 PROCESSOS DE DESINFECÇÃO EM EFLUENTES DOMÉSTICOS

Várias tecnologias de desinfecção da água são utilizadas ao redor do mundo, e tem como objetivo reduzir a disseminação de doenças. Muitos desses desinfetantes químicos são fortes agentes oxidantes e se dosados em excesso ou usados de forma inadequada, podem reagir com precursores orgânicos e inorgânicos, e provocar a formação de subprodutos da desinfecção com efeitos adversos à saúde.

Os processos amplamente empregados para a desinfecção da água são classificados como processos químicos de oxidação por cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio ou de cálcio, ozônio e ácido peracético (COLLIVIGNARELLI et al., 2018).

3.10.1 Desinfecção por cloro

O cloro é o oxidante mais utilizado na inativação de microrganismos e remoção de contaminantes orgânicos para o tratamento da água na forma de cloro gasoso, cloraminas, e principalmente na forma de hipoclorito de sódio ou de cálcio (LI et al., 2017).

No entanto, a taxa de eliminação depende das condições de tratamento tais como a temperatura, o pH e o conteúdo orgânico (COLLIVIGNARELLI et al., 2018; DUAN et al., 2018).

Quando o cloro gasoso é dissolvido na água, hidrolisa rapidamente em ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HOCl) de acordo com a equação 34.

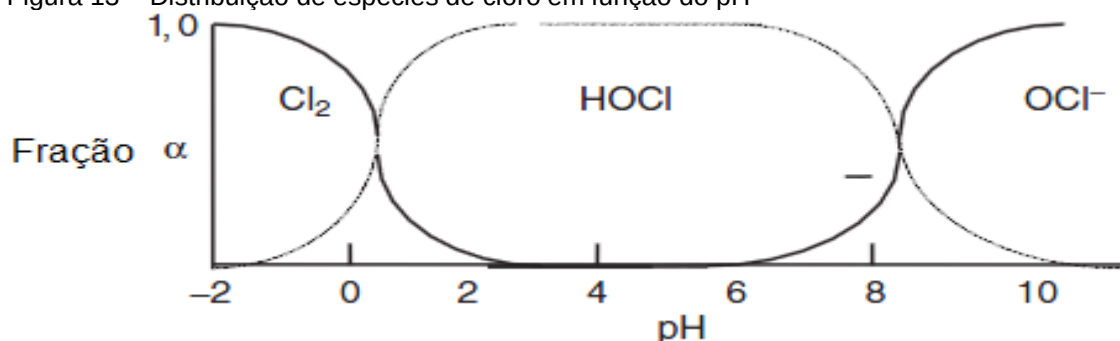


A constante de equilíbrio é:

$$K_H = \frac{[H^+] + [Cl^-] + [HOCl]}{[Cl_{2(aq)}]} = 4,48 \times 10^{-4} \quad (35)$$

A capacidade de desinfecção do HOCl é geralmente mais alta que a apresentada pelo íon OCl^- . A distribuição de cloro livre entre HOCl e OCl^- é apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Distribuição de espécies de cloro em função do pH



Fonte: (LIN, 2007)

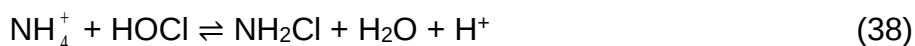
O ácido hipocloroso é um ácido fraco e sujeito a dissociação adicional dos íons hipoclorito (OCl^-) e íons hidrogênio de acordo com equações 36 e 37.



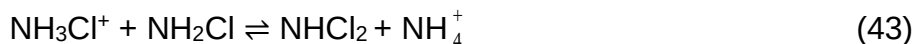
A constante de dissociação é:

$$K_a = \frac{[H^+] + [OCl^-]}{[HOCl]} = 3,7 \times 10^{-8} \quad (37)$$

O cloro reage com certos constituintes dissolvidos no efluente, como compostos de amônia e nitrogênio amino, para produzir cloraminas. Estes são referidos como cloro combinado. Na presença de íons de amônio, o cloro livre reage de maneira gradual para formar três espécies: monoclорamina (NH_2Cl); dicloramina ($NHCl_2$) e tricloramina (NCl_3) como verificado nas equações 38 a 41:



Em meio alcalino, a reação para formar dicloramina a partir da monocloramina não é favorecida. Em meio ácido, outras reações ocorrem da seguinte maneira:



O cloro residual livre é a soma das concentrações de ácido hipocloroso e o íon hipoclorito. O cloro total disponível é a soma de cloro livre e cloro combinado. As cloraminas também são desinfetantes, mas são mais lentas para agir quando comparado ao hipoclorito. O pH da água é o fator mais importante na formação de espécies de cloramina. Em geral, a monocloramina é formada em pH acima de 7, sendo o pH 8,4 ideal para sua formação (LIN, 2007).

O cloro, na presença de substâncias orgânicas naturais, tais como, ácidos húmicos e fúlvicos, produz os trihalometanos, clorofenóis, hidrato de cloral, haloacetoneitrila e ácido acetoacético, conhecidos por serem tóxicos para humanos e o ambiente (BADAWY et al., 2012; SORLINI et al., 2016; SUN et al., 2009).

Os trihalometanos são um grupo volátil de compostos, que compreende clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio. O clorofórmio é geralmente o subproduto mais prevalente formado, embora os trihalometanos bromados possam ocorrer em altas concentrações quando as águas com altas concentrações de brometo são cloradas (COLLIVIGNARELLI et al., 2018).

A desinfecção de água ou efluente contendo dimetilamina por cloro leva à formação de dimetilnitrosamina, sendo que sua formação é relacionada à proporção de cloro, íons amônio e dimetilamina (ANDRZEJEWSKI; KASPRZYK-HORDERN; NAWROCKI, 2005).

Apesar da possível formação de subprodutos de desinfecção o cloro é o desinfetante mais utilizado no mundo. A sua ampla utilização é devido ao cloro ser um poderoso agente bactericida pelo bloqueio de atividades vitais em microrganismos, com mecanismos bastante complexos. A principal ação do cloro é modificar a estrutura química das enzimas que são a base dos mecanismos de nutrição das bactérias, inativando-as e, assim, inibindo seu desenvolvimento e vida (COLLIVIGNARELLI et al., 2018).

As vantagens da desinfecção por cloro podem ser resumidas em: I) A cloração é uma tecnologia bem estabelecida; II) Atualmente, o cloro é mais econômico do que

a desinfecção por UV ou ozônio (exceto quando a descloração é necessária); III) O resíduo de cloro que permanece no efluente das águas residuais pode prolongar a desinfecção mesmo após o tratamento inicial, e pode ser medido para avaliar a eficácia; IV) A desinfecção do cloro é confiável e eficaz contra uma ampla variedade de organismos patogênicos; V) O cloro é eficaz na oxidação de certos compostos orgânicos e inorgânicos; VI) A cloração possui controle de dosagem flexível; VII) O cloro pode eliminar odores desagradáveis após a desinfecção (ALI, 2017; US.EPA, 1999).

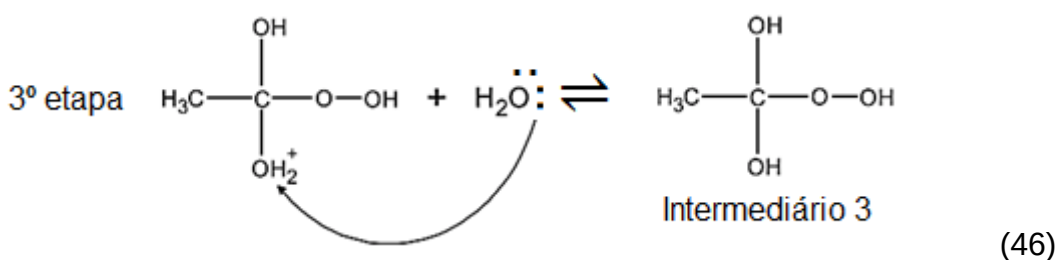
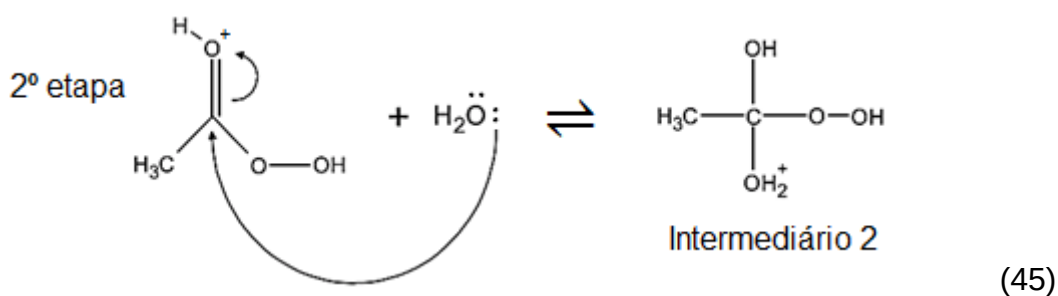
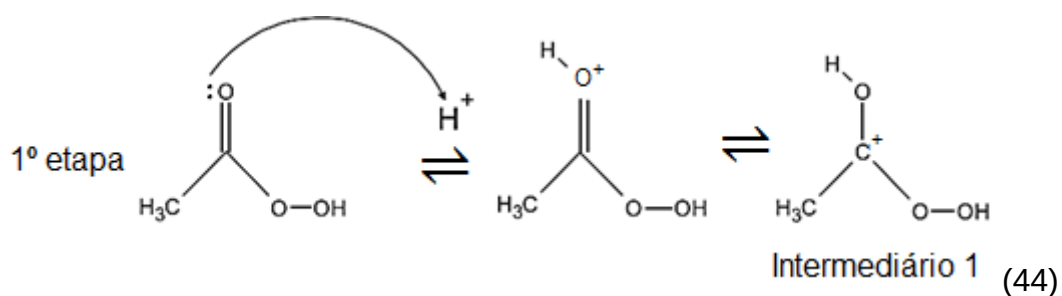
Geralmente o sistema de dosagem de hipoclorito em meio aquoso (hipoclorito de sódio ou cálcio) consiste em uma bomba e um tanque de armazenamento. O tempo adequado de mistura e contato deve ser fornecido após a injeção para garantir a inativação completa dos microrganismos patogênicos. Pode ser necessário controlar o pH da água ou efluente. A cloração com hipoclorito de sódio é um processo relativamente simples e econômico, que não requer amplo conhecimento técnico e é capaz de lidar com sistemas de suprimento de tamanhos variados. A solução de hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio é diluída com água ou efluente em um tanque de mistura e depois injetada por uma bomba dosadora no tubo de abastecimento de água ou tanque de contato a uma vazão controlada (COLLIVIGNARELLI et al., 2018).

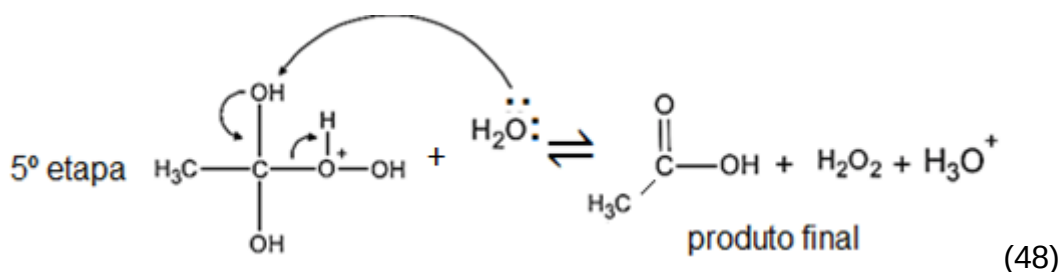
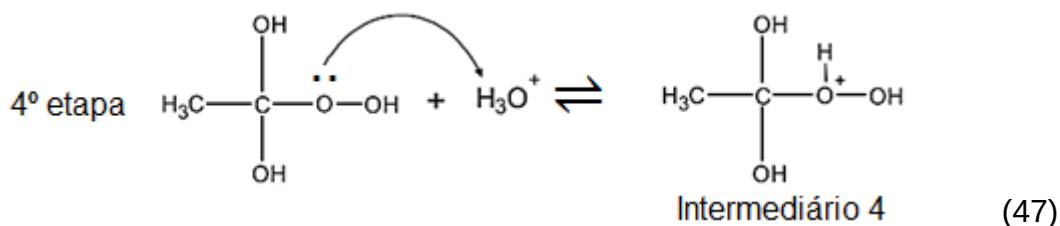
Em geral, processos de oxidação por cloro dos efluentes domésticos são amplamente difundidos ao redor do mundo, sendo utilizados em diversas tecnologias de reúso direto ou indireto tais como: os processos de lodo ativado + cloração; reatores anaeróbios + cloração; lagoas de oxidação + cloração, utilizados em estações de tratamento de esgoto na cidade de Uttarakhand no estado indiano de Haryana, sendo o efluente liberado no rio Ganges ou usado para fins de irrigação agrícola (TAK; KUMAR, 2017); Reator UASB + filtro biológico + cloração utilizados em estações de tratamento de esgoto na cidade Juazeiro do Norte-CE, sendo descartado o efluente diretamente no solo ou em rios tributários do rio São Francisco, o qual é amplamente utilizado pela população do nordeste brasileiro (PONCE et al., 2018) e pós-tratamento de efluentes domésticos secundários (efluente de reator UASB, lagoas em série, entre outros) por cloração, visando o reúso na irrigação em países mediterrânicos (MARYAM; BÜYÜKGÜNGÖR, 2019).

3.10.2 Desinfecção por ácido peracético

O ácido peracético (APA) é uma alternativa viável à cloração de águas residuárias. O APA é um peróxido, apresentando fortes capacidades oxidantes e desinfetantes. Seu potencial de oxidação (1,76 V) é maior que cloro aquoso (1,48 V) e dióxido de cloro (1,28 V) (DU et al., 2018). Sua eficácia bactericida, virucida, fungicida e esporicida, foi demonstrada em vários setores industriais e médicos. Por isso, o uso do APA como desinfetante para efluentes de águas residuais despertou atenção de diversos pesquisadores nos últimos anos (ROSSI et al., 2007).

O APA é comercializado como uma mistura em equilíbrio quaternário contendo ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), APA ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) e água (KITIS, 2004). Durante o uso, o APA se decompõe, resultando na formação de ácido acético e oxigênio, resultando no aumento da DBO e DQO no efluente final, de acordo com as equações 44 a 48 (SILVA et al., 2020):





O mecanismo de reação para o ácido peracético consiste em cinco etapas. Inicialmente ocorre o protonamento do oxigênio carbonílico da molécula de APA (Etapa 1). A seguir, forma-se uma ressonância estrutural que resulta na formação de um carbocátion. Essa estrutura é atacada por uma molécula de água (Etapa 2). Subsequentemente, existem três ataques do meio de reação (Etapas 3, 4 e 5), resultando em um equilíbrio, formando uma molécula de ácido acético e peróxido de hidrogênio (SILVA et al., 2020).

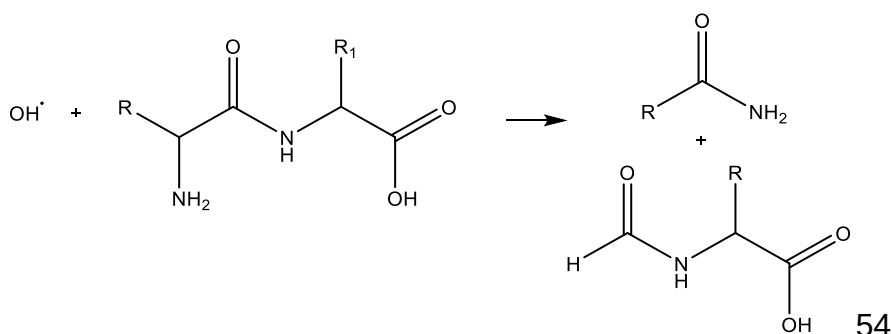
A diferença de energia entre a etapa 1 a 4 é de 6,96 kJ/mol, assim, o deslocamento da reação em direção à formação de ácido acético e peróxido de hidrogênio é favorecido, mas devido à baixa diferença de energia entre as etapas, é estabelecido um equilíbrio correspondente à estabilidade do composto. Dessa forma, a composição comercial do APA corresponde a um composto de água (46%), APA (15%), peróxido de hidrogênio (23%) e ácido acético (16%) (SILVA et al., 2020).

Estudos sugerem que o APA provavelmente pode reagir com vários componentes da água ou efluente, tais como os halogênios (cloreto, brometo e iodeto) para formar oxidantes secundários (HOCl, HOBr e HOI) e que essas espécies secundárias oxidantes podem reagir com matéria orgânica dissolvida para formar compostos halogenados (SHAH et al., 2015a).





Além disso, a formação de ácido hipocloroso como subproduto da desinfecção por APA pode reagir com o íon amônio presente no efluente e formar cloraminas. Pode ocorrer também a produção radical a partir de APA possibilitando a reação com proteínas como descrito na equação 54 (KERKAERT et al., 2011).



O radical $\text{HO}^\bullet$ é conhecido por ser altamente reativo a muitos produtos químicos orgânicos, enquanto as espécies $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^\bullet$ e $\text{ClO}^\bullet$ são mais seletivos para compostos ricos em elétrons, tais como fenol, quinolina e dimetilaminilina a taxa quase controlada por difusão (DUAN et al., 2018). O radical $\text{HO}^\bullet$ ataca indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional, oxidando compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos em diversas reações orgânicas de substituição ou eliminação nucleofílica (AGUIAR et al., 2007). A ação desinfetante do APA ocorre pelo ataque à membrana celular bacteriana, causando o rompimento nas ligações contendo enxofre nas enzimas que as compõe, prejudicando atividades como: o transporte ativo através da membrana e os níveis de soluto dentro das células (COLLIVIGNARELLI et al., 2018; JOLIVET-GOUGEON et al., 1996).

Em geral, a desinfecção com APA ocorre em estruturas de simples aplicação, semelhantes aos sistemas de armazenamento e dosagem de hipoclorito de sódio (COLLIVIGNARELLI et al., 2018). Quando comparado APA a outros desinfetantes utilizados para desinfecção de efluentes domésticos, a sua eficiência de inativação de coliformes totais e *E. coli*, segue a ordem decrescente: cloro $\geq$ APA $>$ ozônio $>$ radiação ultravioleta (DA COSTA et al., 2014).

Por isso, diversos estudos estão sendo realizados nas últimas décadas, em

virtude das propriedades oxidativas e desinfetantes do APA, sendo avaliado em conjunto com diversas tecnologias visando o reúso direto ou indireto do efluente tais como: a oxidação e desinfecção por APA de efluentes domésticos secundários e terciários tratados por filtração (HASSABALLAH et al., 2019); a oxidação/desinfecção por APA dos efluentes domésticos provenientes de reatores de filtros biológicos granulares visando reúso agrícola (DE SANCTIS et al., 2016); a desinfecção por APA do efluentes domésticos proveniente de filtro biológico e decantador, visando melhorar o desempenho das estações de tratamento de efluente (BONETTA et al., 2017); a desinfecção por APA do efluente da indústria de processamento de aves, para fins de reúso industrial (MICCICHE et al., 2019).

3.11 ENSAIOS DE TOXICIDADE BIOLÓGICA.

Ensaio biológico são importantes ferramentas para a administração dos recursos naturais e controle da toxicidade do lançamento de efluentes após o tratamento. Estes experimentos oferecem conhecimento e informações básicas para avaliar a presença de contaminantes, para compreender os sistemas ambientais e para dar suporte às políticas ambientais (ICMBIO, 2014).

Em geral, as comunidades biológicas refletem os efeitos cumulativos de diferentes contaminantes estressores tais como, excesso de nutrientes, produtos químicos tóxicos, aumento da temperatura, carga excessiva de sedimentos, entre outros. Portanto, fornecem uma medida geral do impacto agregado dos estressores. A avaliação biológica é uma ferramenta útil para avaliar a condição ecológica geral, porque integra múltiplos estressores ao longo do tempo (DRESSING, S. A. et al., 2016).

Quando organismos vivos são usados para avaliar as possíveis mudanças no ambiente, na qualidade da água ou efluente, o monitoramento é chamado de monitoramento biológico ou biomonitoramento. Nessa abordagem avaliativa, utilizam-se marcadores biológicos tais como: tecidos, fluidos corporais, mudanças bioquímicas, letalidade, entre outros, para indicar a presença e o efeito de contaminantes ou para alertar sobre efeitos iminentes (BRITO, 2010).

Testes com embriões e larvas de peixes em estudos ecotoxicológicos tem sido frequentemente utilizados para modelagem de efeitos tóxicos de águas

superficiais contaminadas e águas residuais (BRITO et al., 2018). O estágio embrionário-larval representa uma fase sensível para o ciclo de vida de peixes, e pode ser uma maneira eficiente de verificar a toxicidade da exposição aguda aos contaminantes dos efluentes (EMBRY et al., 2010).

Brito et al. (2017) utilizaram um modelo estocástico de base individual (MBI) para avaliar a taxa de sobrevivência embrionária-larval de peixes *Rhamdia quelen* expostos a diferentes fontes de poluição. Os resultados apontaram taxas elevadas de mortalidade para os efluentes domésticos não tratados, tratado por reator UASB e efluente UASB pós-tratado por ozônio e cloro.

Välitalo et al. (2017) estudaram a toxicidade para embriões de truta-arco-íris causada pelos efluentes domésticos tratados em 7 estações de tratamento de esgoto, compostas por sistemas de lodo ativado e filtração em areia. Foi detectado que a atividade estrogênica e a interrupção da tireoide ainda eram detectáveis nos efluentes, sugerindo que algumas substâncias nocivas permanecem após o tratamento.

Brito et al. (2018) avaliaram o efeito de sobrevivência e as deformidades morfológicas em embriões e larvas de *Rhamdia quelen* causados pelo contato com as águas do rio Iguaçu, localizado no estado brasileiro do Paraná. Os resultados mostraram um alto nível de poluição em todos os locais estudados, incluindo HPAs e metais tóxicos como o chumbo.

García-Camero et al. (2019) avaliaram a eficiência e a segurança de dois tratamentos terciários de efluentes domésticos associado a um processo de oxidação fotocatalítica (UV/TiO₂/O₂), por meio de bioensaios com embriões e larvas de peixe-zebra. Em geral, a resposta tóxica do modelo mostrou-se mais sensível do que o próprio monitoramento físico-químico do efluente.

De acordo com a norma 15088-2007 proposta pela *International Organization for Standardization* (ISO, 2007), a toxicidade aguda de efluentes domésticos e industriais tratados podem ser verificados em testes com ovos e larvas de peixes *Danio rerio*.

O bagre prateado *Rhamdia quelen* (Quoy e Gaimard, 1824) é uma espécie de ocorrência natural da América do Sul amplamente utilizada em fazendas de peixes, de fácil adaptação a condições laboratoriais com alta proximidade filogenética de outras espécies siluriformes endêmicas dos rios Paranaenses (BRITO et al., 2018; PEREIRA et al., 2006). Avaliações de risco ecotoxicológico poderiam ser facilitadas

através do uso dessa espécie para modelar o impacto da reutilização de efluentes domésticos tratados.

De modo a investigar o efeito da exposição de *Rhamdia quelen* aos efluentes tratados ao nível populacional, pode ser aplicado aos dados experimentais o MBI desenvolvido por Brito et al. (2017).

Resumidamente no MBI, os indivíduos de *Rhamdia quelen* são modelados pela sua idade em três diferentes fases do ciclo de vida, considerando as diferentes probabilidades de sobrevivência associadas a cada fase.

A fase 1 corresponde a fase embrião-larval nas primeiras 96 horas após a fertilização (hpf). Nesta fase, assume-se que eles não competem por recursos e a probabilidade de sobrevivência (S^A) é afetada apenas por causas naturais e pelo impacto causado por contaminantes.

Na fase 2 (juvenil), os indivíduos absorveram completamente a gema (96 hpf) e iniciam a alimentação exógena. Nessa fase, assume-se que os juvenis forrageiam localmente e competem por recursos, de modo que o modelo considera a probabilidade de sobrevivência na ausência de competição (b), sendo limitado pelo fator de dependência de densidade da competição para resultar na sobrevivência final probabilidade desta fase (S^B).

A Fase 3 reprodutiva (adulta), que inclui indivíduos de 1 a 21 anos, os quais se reproduzem anualmente e não competem por recursos, uma vez que os peixes adultos se dispersam e forrageiam em áreas maiores. Assim, como na fase embrião-larval, a probabilidade de sobrevivência da fase 3 (S^C) é afetada apenas por causas naturais e pelo impacto causado pelos contaminantes.

Como o efeito da contaminação em juvenis e adultos é desconhecido, pode ser investigado um cenário hipotético em que às três fases sofrem as mesmas intensidades de impacto observadas experimentalmente na taxa de sobrevivência da fase embrião-larval.

Em geral, todos os indivíduos da população são submetidos individualmente à probabilidade de sobrevivência de sua própria fase e os sobreviventes seguem para a população do ano seguinte. Portanto, em cada etapa de tempo do modelo (1 ano), dependendo do impacto causado à probabilidade de sobrevivência de cada fase, um certo número de indivíduos nasce, torna-se juvenil e a população adulta se reproduz e obtém um ano de idade.

De acordo com Brito et al. (2017), as simulações matemáticas devem ser aplicadas em um período de 100 anos em condições ideais para atingir o comportamento assintótico da dinâmica populacional e depois 100 anos de impacto causado pelo contato com o efluente.

Sendo assim, o MBI associado as análises físico-químicas do efluente tratado pode fornecer indícios da qualidade do tratamento do efluente final e como sua reutilização pode afetar o ambiente e a população.

4 METODOLOGIA

O efluente estudado foi coletado dos reatores anaeróbios da ETE Gertrudes, Ponta Grossa / Paraná, Brasil, que atende cerca de 7000 residências, com vazão média de 30 L/s. A Figura 14 apresenta as imagens do sistema instalado na ETE Gertrudes.

Figura 14 – Operações unitárias da ETE Gertrudes - Ponta Grossa/PR





Nota: Reator anaeróbio (A); Filtros biológicos percoladores de fluxo descendente (B); Decantadores (C); leito de secagem de lodo (D)

O sistema em operação é constituído de estação elevatória de esgoto bruto, seguida por tratamento primário de contenção de material grosseiro, telas e sistema de remoção de areia. O tratamento secundário e terciário é realizado por dois reatores anaeróbios (A), seguido por filtros biológicos percoladores de fluxo descendente (B), decantadores (C) e leito de secagem de lodo (D).

4.1 DESCRIÇÃO DA UNIDADE PILOTO

A instalação da unidade piloto de dupla e tripla filtração foi montada na ETE Gertrudes com o apoio da SANEPAR, que disponibilizou toda infraestrutura. Uma bomba submersa envia o efluente de reator anaeróbio para um reservatório de 150L localizado na parte superior da unidade piloto. A alimentação dos filtros foi por gravidade, com a vazão foi controlada por rotâmetros. Os meios filtrantes foram dispostos em três tubos de acrílico de diâmetros de 150 mm e altura de 1800 mm, com placas de fundo perfuradas para distribuição uniforme do efluente de reator anaeróbio. Um reservatório com capacidade para 50 L foi colocado na saída da unidade piloto, para coleta do efluente filtrado e para retrolavagem. O mesmo possui um tubo extravasor, o qual direciona o efluente em excesso para o descarte.

Três filtros foram utilizados neste estudo. O primeiro foi o filtro ascendente de pedregulho (FAP), disposto em quatro camadas de 300 mm de altura para cada camada, com diferentes tamanhos de grão nos seguintes intervalos: 19,1 a 38,1; 9,52 a 19,1; 4,8 a 9,52 e 2 a 4,8 mm. O segundo meio filtrante era constituído de um Filtro de Areia em fluxo Descendente (FAD) disposto em uma monocamada de 700 mm de altura.

O terceiro filtro era constituído de 2 materiais diferentes utilizados separadamente ou em conjunto. A primeira combinação utilizou um terceiro filtro montado no modo descendente contendo carvão ativado com 700 mm de altura. O carvão ativado utilizado era proveniente de endocarbo de coqueiro (*Elaeis guineensis*) na forma granulada, sendo ativado fisicamente por vapor de água superaquecido e oxigênio a 800 °C e pressão de vapor mínima de 10 kgf, fornecido pela AlphaCarbo.

A segunda combinação utilizou um terceiro filtro montado no modo descendente contendo clinoptilolita com a 800 mm de altura. A clinoptilolita utilizada era proveniente de depósitos naturais localizados em Cuba e disponibilizado pela Celta brasil. A variedade utilizada foi Watercel ZS, modificada por tratamento com solução de NaCl, visando melhorar seu desempenho na remoção de nitrogênio amoniacal. A terceira combinação foi o terceiro filtro com carvão ativado / clinoptilolita com a dimensão de 700/800 mm de altura, respectivamente.

O sistema de retrolavagem da DF e TF foi realizado por uma bomba centrífuga, sendo utilizado o efluente tratado na unidade piloto nesta operação. Neste sistema a retrolavagem dos filtros poderia ser feita simultaneamente ou individualmente, dependendo da necessidade, sendo que a frequência e a vazão de água utilizada foram controladas manualmente.

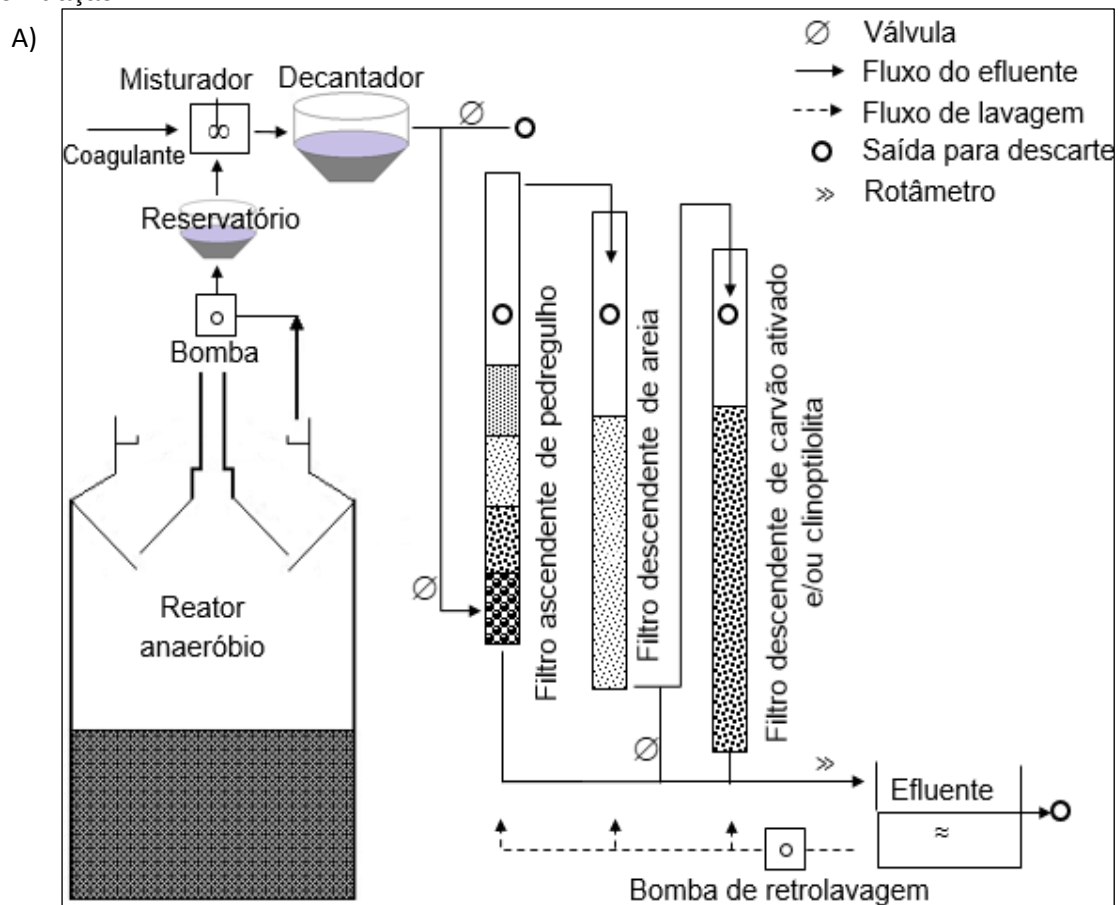
O efluente de reator anaeróbio era bombeado para um reservatório de 150 L. A coagulação foi realizada em uma unidade de mistura rápida construída de acordo com Di Bernardo (2003) para seleção de alternativas de tratamento por filtração direta.

Uma solução estoque de cloreto férrico na concentração de 4000 mg/L foi previamente preparada, a qual era diluída no efluente de reator anaeróbio de acordo com os valores pré-estabelecidos em *Jar-test*.

Em seguida este efluente coagulado era vertido diretamente para os filtros ou enviado para a unidade de decantação e posteriormente para os filtros, a depender da etapa avaliada em cada processo. Os componentes da instalação piloto podem ser

observados na Figura 15.

Figura 15 – Unidade piloto de tratamento: A) diagrama da unidade piloto; B) Imagem do sistema piloto de filtração



Os filtros foram operados com carga hidráulica variável para manter a vazão constante. A unidade de decantação era constituída de uma caixa 65 L, onde o efluente era vertido por uma entrada inferior e coletado na parte superior oposta do decantador, adaptado de acordo com a NBR 12216 utilizando como base os valores dos parâmetros obtidos em *Jar-test* (ABNT, 1992).

4.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS

As metodologias adotadas neste estudo seguem a descrição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; EATON; RICE, 2017). A Tabela 4 apresenta as metodologias empregadas nas análises físico-químicas e microbiológicas para o efluente do reator anaeróbio e o efluente tratado por dupla filtração (DF) e tripla filtração (TF).

Tabela 4 – Metodologias para análise físico-químicas e microbiológicos utilizadas

Parâmetros	Método
Carbono Orgânico Dissolvido - COD (mg/L)	TOC-L (Shimadzu®) 5310B
Cloro Residual (mg/L)	Espectrofotométrico (Alfakit DPD)*
Coliformes Fecais (UFC/100mL)	Membrana Filtrante 9222B
Coliformes Totais (UFC/100mL)	Membrana Filtrante 9222B
Cor Aparente (uH)	Espectrofotométrico 2120C
Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO (mg/L)	Oximétrico 5210B
Demanda Química de Oxigênio - DQO (mg/L)	Espectrofotométrico (Hach 8000®)*
Fósforo Total (mg/L)	Espectrofotométrico 4500P E
Linear Alquilbenzeno Sulfonato – LAS (mg/L)	Espectrofotométrico 5540C (Alphakit®)*
Nitrato (mg/L)	Espectrofotométrico 4500-NO ₃ ⁻ – C
Nitrito (mg/L)	Espectrofotométrico 4500-NO ₂ ⁻ – B.
Nitrogênio amoniacal (NH ₃) (mg/L)	Espectrofotométrico 4500-NH ₃ F (Alphakit®)*
Nitrogênio Total (mg/L)	Espectrofotométrico (Spectroquant®)*
Oxigênio Dissolvido (OD) (mg/L)	Oximétrico 4500° G
pH	Eletrométrico 4500H+ B
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Filtração / Gravimétrico 2540 D
Turbidez (UNT)	Nefelométrico 2130 B

Fonte: *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 23 edition*

Nota: Kit vendido comercialmente pela Alphakit; Hach e Spectroquant.

4.3 ESTUDOS PRELIMINARES DE PRÉ E PÓS OXIDAÇÃO COM APA UTILIZANDO FILTRAÇÃO DIRETA POR DUPLA FILTRAÇÃO SOB REGIME DE FLUXO CONTINUO

Os ensaios realizados por Cavallini (2015) foram em regime de batelada, sendo necessário um estudo preliminar de modo a avaliar o sistema de dupla filtração

em regime de fluxo contínuo.

Além disso, estudaram-se concentrações menores de cloreto férrico em relação ao proposto por Cavallini (2015) objetivando a redução do consumo do coagulante.

Nesta etapa, também foi avaliada a pré e pós oxidação por ácido peracético, de modo a avaliar qual era a melhor etapa para adição do oxidante.

Para os ensaios de pré e pós oxidação foi adotado o ácido peracético na concentração de 8,0 mg/L com tempo de contato de 30 minutos, cloreto férrico 20 mg/L, gradiente de mistura rápida de 300 s^{-1} , taxa de filtração de $150 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ em filtração direta por dupla filtração. O pH adotado foi de 5,5 e 7,0.

4.4 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS ADOTADOS NOS TRATAMENTOS

Para o preparo das soluções estoque foram utilizados cloreto férrico em solução 38% (Quimisul). O pH foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (BIOTEC) e ácido sulfúrico (BIOTEC) ambos diluídos a 1,0 mol/L.

4.4.1 Definição em *jar-test* das condições ótimas de pH de coagulação, dosagens de cloreto férrico, tempo de mistura rápida, gradiente de mistura rápida e velocidade de decantação

Os gradientes de mistura rápida avaliada foram 100, 300 e 500 s^{-1} . Os tempos de mistura rápida foram 5, 15 e 30 segundos.

Os valores de pH avaliados foram: 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 e 9,0. As doses de cloreto férrico avaliadas foram: 10, 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110; 120; 130 e 140 mg/L.

Considerando que nesta etapa não foi aplicado o processo de floculação/decantação, ou seja, após mistura do coagulante o efluente era filtrado em papel qualitativo faixa branca Unifil C40.

Esta etapa foi uma adaptação do método proposto por Di Bernado et al. (2002) para ensaios em *jar-test* com o objetivo de simular a filtração, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Sistema *Jar-test* com filtração após a coagulação do efluente



Os tempos de decantação avaliados foram de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 e 30, monitorados pela turbidez. Nesta etapa a filtração em papel filtro não foi utilizada devido à obtenção do efluente contendo poucas partículas (Figura 17).

Figura 17 – Sistema *Jar-test* pós-coagulação e decantação do efluente



4.4.2 Caracterização dos meios filtrantes

Os meios filtrantes (areia, carvão ativado e clinoptilolita) foram caracterizados em analisador de sorção de gás, microscopia eletrônica de varredura (do inglês *Scanning electron microscope - SEM*) usando canhão de emissão de campo (do inglês *Field Emission Gun - FEG*) e peneiras padronizadas.

Para análise da porosidade e área superficial, utilizou-se um analisador de

gás modelo Quantachrome - Novatouch[®], o qual utiliza as isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) para a obtenção dos dados.

Para as análises de imagem de superfície foi utilizado um microscópio SEM-FEG Mira 3 da Tescan[®]. As análises granulométricas seguiram método de teste padrão para análise de tamanho de partícula ASTM D422-63 proposto pela Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (ASTM, 2007).

4.4.3 Ensaios do pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio na unidade piloto de tripla filtração

Três filtros foram utilizados nesta etapa. Sendo o primeiro constituído por um FAP, o segundo por um FAD e o terceiro por Carvão Ativado, Clinoptilolita ou Carvão Ativado/Clinoptilolita.

A dose de cloreto férrico adotada foi 20 mg/L, gradiente de mistura rápida de 300 s⁻¹, pH natural do efluente (~7,0) e taxas filtração de 150 e 120 m³/m²d. Assim, buscou-se avaliar as carreiras de filtração que apresentassem o melhor desempenho em função da qualidade e tempo de filtração.

O FAP foi operado com a execução de descargas intermediárias de fundo (DIF) e descargas finais de fundo (DFF), que foram realizadas esvaziando o filtro completamente com uma taxa inicial de 1.200 m/d, sendo descrito na literatura que a velocidade de drenagem nas descargas de fundo devem ser, no mínimo, de 720 m/d (GUSMÃO; PINTO, 2010).

Considerando que a turbidez média do efluente para dupla filtração seja < 10 UNT, e que um nível aceitável de turbidez para filtração em areia seja limitado a 20 UNT (WEGELIN, 1996), optou-se por realizar as DIF durante as carreiras de filtração quando a turbidez atingiu 15,0 UNT no FAP, com o objetivo de diminuir o transpasse do FAP e o processo de colmatção no FAD, aumentando o tempo das carreiras de filtração e volume do efluente tratado. As DFF foram realizadas no final de cada teste.

Para o encerramento das carreiras de filtração no FAD utilizaram-se parâmetros adotados amplamente no tratamento de água de abastecimento. Para tanto, quando a turbidez na saída do FAD atingiu 1,0 UNT e/ou a vazão era reduzido em 40%, foi encerrado a carreira de filtração (DI BERNARDO, 1993, 2003; DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; LIMA; CAPELO-NETO, 2015).

O terceiro filtro (carvão ativado, clinoptilolita ou carvão ativado/clinoptilolita) foi operado com a mesma taxa de filtração do FAP e FAD na ordem de $150 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ ou $120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, avaliados separadamente. Durante a execução dos experimentos não houve a necessidade da retrolavagem ou regeneração dos materiais do terceiro filtro.

Os filtros foram operados com carga hidráulica variável e as mesmas taxas de filtração constante para os três filtros, sendo a vazão controlada por rotâmetros na saída dos tubos.

O FAP e o FAD foram lavados com uma velocidade ascendente na ordem de 2160 m/d até a obtenção de água limpa sobre o topo dos filtros, sendo necessário um tempo inferior a 3 minutos durante os ensaios realizados. Experimentalmente, verificou-se que nessas condições o procedimento foi suficiente para limpeza dos filtros.

4.5 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DO EFLUENTE TRATADO

As condições dos pós-tratamento por DF, TFca e TFc adotados nessa etapa foram: dose de cloreto férrico de 20 mg/L , gradiente de mistura rápida de 300 s^{-1} , pH natural do efluente e taxa filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$.

4.6 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DO EFLUENTE TRATADO

A remoção dos íons de ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb) e níquel (Ni) por DF, TFca e TFc do efluente de reator anaeróbio foi avaliado pelo método 3005A proposto pela *United States Environmental Protection Agency* (US.EPA, 1992). As condições do pós-tratamento adotados foram: dose de cloreto férrico de 20 mg/L , gradiente de mistura rápida de 300 s^{-1} , pH natural do efluente ($\sim 7,0$) e taxa filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$.

As determinações dos íons metálicos foram conduzidas em um espectrômetro de absorção atômica (Varian®, AA 240Z), com atomização eletrotérmica em forno de grafite (modelo GTA 120), e correção de fundo baseada na auto-absorção por efeito Zeeman e amostrador com diluição automática das amostras (modelo PSD 120).

Utilizaram-se lâmpadas de catodo-odo multielementares e argônio como gás inerte de arraste em um fluxo de 0,3 L/min. As curvas analíticas foram obtidas utilizando água ultrapura (Osmose Reversa Gehaka®) e soluções estoque de 1000 mg/L Qhemis High Purity® contendo os analitos.

4.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL POR ENSAIOS BIOLÓGICOS

Foi avaliada a toxicidade do efluente de reator anaeróbio tratado por DF, TFca e TFc. As condições dos pós-tratamento adotados foram: concentração de cloreto férrico de 20 mg/L, gradiente de mistura rápida de 300 s^{-1} , pH natural do efluente ($\sim 7,0$) e taxa filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

Para a realização dos ensaios foram preparados uma fêmea e um macho adultos da espécie *Rhamdia quelen* (Quoy e Gaimard, 1824). Estes indivíduos foram mantidos a $24 \pm 1^\circ\text{C}$ em tanques (1.000 L) com fluxo contínuo de água, na piscicultura Panamá (Santa Catarina, Brasil, www.pisciculturapanama.com.br).

A fertilização dos óvulos foi realizada de acordo com Graeff et al. (2008), onde a fêmea recebeu duas doses intramusculares de extrato hipofisário de peixe carpa (0,5 e 4,5 mg/ kg), diluído em solução salina a intervalos de 8 h (Figura 18).

Figura 18 – Imagem da injeção de extrato hipofisário



Fonte: Laboratório de Toxicologia Celular da UFPR

A desova foi realizada ao atingir a soma de 210-240 hora - graus que é o somatório das temperaturas da água onde estão os reprodutores ainda separados, contados a cada hora, após a última injeção.

A coleta dos gametas foi realizada em recipiente de plástico seco, pressionando a região ventral, primeiramente do indivíduo fêmea e posteriormente do indivíduo macho (Figura 19).

A fertilização foi promovida com a mistura mecânica dos gametas, os ovos fertilizados foram hidratados com a água dos tanques dos peixes parentais e a seguir devidamente acondicionados em sacos plásticos com atmosfera rica em oxigênio e transportados para o Laboratório de Toxicologia Celular da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Figura 19 – Coleta dos gametas





Fonte: Laboratório de Toxicologia Celular da UFPR.

Os ovos fertilizados foram avaliados 14h após a fertilização (hpf), onde aqueles considerados viáveis na fase de gástrula foram selecionados usando o estereomicroscópio Leica ($\times 0,7$ a $4,5$) de acordo com (BRITO et al., 2017).

Um total de 960 ovos viáveis foram expostos aos efluentes tratados por DF, TFca, TFc e efluente de reator anaeróbio, incluindo o grupo controle em água reconstituída ($0,0065 \text{ g/L CaCl}_2$, $0,1335 \text{ g/L MgSO}_4$, $0,0004 \text{ g/L KCl}$, $0,0105 \text{ g/L NaHCO}_3$).

Duas placas de cultura de 96 poços (TPP®) contendo 1 ovo e $200 \mu\text{L}$ de solução teste por poço foram usados para cada condição de efluente (Brito et al. 2017, 2018). O número total de larvas por tratamento foi de 192 para análise de sobrevivência às 96 hpf. As placas foram mantidas sob temperatura controlada (24°C) em incubadora DBO Solab® modelo SL-224. Durante o experimento, as soluções teste foram substituídas diariamente em 50% para remover resíduos metabólicos e promover a oxigenação do meio.

Os experimentos desenvolvidos foram submetidos ao Comitê de Ética em Uso

de Animais (CEUA/UFPR) e registrado após aprovação sob número 1083/2017.

Para o modelamento matemático utilizou-se um período hipotético de 200 anos. Os primeiros 100 anos da simulação ocorrem em um ambiente sob condições ideais (sem a adição de contaminantes), portanto, com os valores máximos de S^A , b e S^C para as espécies.

Segundo o modelo apresentado por Brito et al. (2017), esse período é suficiente para que o tamanho da população se estabilize em torno da capacidade ótima de carga do ambiente.

A introdução dos contaminantes (efluente de reator anaeróbio, DF, TF) ocorre em simulação apenas no ano 101. O impacto gerado é expresso como uma diminuição nas probabilidades de sobrevivência, calculado da seguinte forma: $\text{impacto} = \text{SMT} / \text{SMC}$, onde SMT corresponde a sobrevivência média de cada tratamento até 96 hpf e SMC é a sobrevivência média do grupo controle. Assim, o impacto varia de 0 a 1, então 0 representa o maior impacto e 1 ausência de impacto.

Os valores máximos de sobrevivência naturais adotados neste estudo são os mesmos utilizados por Brito et al. (2017). As probabilidades S^A , b e S^C foram calculadas pela multiplicação do valor de impacto de cada grupo pelo valor máximo de sobrevivência em cada uma das três etapas da vida.

Como apenas um dado de sobrevivência experimental foi produzido para a fase embrião-larval, assume-se que a intensidade do impacto é a mesma para juvenis e adultos.

4.8 AVALIAÇÃO DA DESINFECÇÃO DO EFLUENTE PÓS-TRATADO POR TFca, TFc E TFca/c COM ÁCIDO PERACÉTICO E HIPOCLORITO DE CÁLCIO

Para os testes de oxidação, foi adotada uma taxa de filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ utilizando 20 mg/L de cloreto férrico, sendo avaliado o TFca, TFc e TFca/c. As soluções oxidantes foram preparadas com ácido peracético (APA) 15% (m/v) e hipoclorito de cálcio 64% (m/m).

Foram testadas as seguintes doses: APA ($4,0$ e $8,0 \text{ mg/L}$) e cloro livre ($0,8$ e $1,6 \text{ mg/L}$) obtidos a partir da dissolução do hipoclorito de cálcio.

O cloro livre faz parte de várias diretrizes para reúso, devido à essa condição foi necessário avaliar a sua utilização nos pós-tratamentos.

4.9 VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE FINAL DO EFLUENTE PÓS-TRATADO

A qualidade final do efluente produzido pelo tratamento TFca/c foi avaliada por ensaios realizados no laboratório da SANEPAR. Foram avaliados comparativamente os parâmetros de acordo com Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Para os íons de arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo, manganês, mercúrio, selênio, zinco, antimônio, níquel, urânio, ferro, alumínio, cobre foi utilizado o método 3125A. Para determinação de sólidos totais dissolvidos utilizou-se o método 2540A. Para determinação de sulfeto de hidrogênio utilizou-se o método 4500-S. Para determinação de surfactantes utilizou-se o método 5540C. Para determinação de Aldrin, Dieldrin, Clordano, Eldrin, DDT, DDE, DDD, Endosulfan, Lindano utilizou-se o método 6630B. Para determinação do Glifosato utilizou-se o método 6651B. Para determinação de Pentaclorofenol, Ácido 2,4,5 – Triclorofenoxiacético, 2,4 - Ácido diclorofenoxiacético utilizou-se o método 6640B. Para determinação do Benzopireno utilizou-se o método 6440B, e para determinação do 2,4,6 Triclorofenol utilizou-se o método 6420B. Todos os métodos acima estão descritos em *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

Para determinação de Atrazina, Simazina, Alacloro, Metolacloro, Benzeno, Tetracloroeto de Carbono, Tetracloroeteno, Tricloroeteno, 1,1 - Dicloeteno, 1,2 - Dicloeteno, Etilbenzeno, Tolueno, Xileno, Diclorometano, Estireno, Triclorobenzeno, Acrilamida, Trifluralina utilizou-se o método 551.1 da *United States Environmental Protection Agency* (US.EPA, 1995). Para determinação dos ânions cianetos, nitrato, sulfatos, nitrito, utilizou-se o método 300.1 da (US.EPA, 2015).

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para os resultados físico-químicos e concentração de íons metálicos foi aplicada a análise de variância utilizando teste Tukey para os dados que apresentaram normalidade (Shapiro Wilk), e o teste de Kruskal-Wallis para os dados que não apresentaram normalidade (Shapiro Wilk).

Para modelagem matemática do ensaio biológico foi verificado a normalidade

(Shapiro Wilk) e homocedasticidade (Levene) dos dados, a densidade populacional relativa média prevista nos diferentes cenários ao longo de 100 anos foi comparada através de análise de variância (Kruskal-Wallis), seguida do Teste de Dunn. Utilizou-se o software estatístico R. Em todos os testes utilizou-se nível de significância de 0,05.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO PRELIMINAR DE PRÉ E PÓS OXIDAÇÃO COM APA UTILIZANDO FILTRAÇÃO DIRETA POR DUPLA FILTRAÇÃO EM SISTEMA DE FLUXO CONTINUO

A Tabela 5, apresenta os resultados físico-químicos e microbiológicos para dupla filtração em sistema de fluxo contínuo, sem o uso da decantação, com pré e pós oxidação avaliados separadamente, em pH 5,5 e 7,0.

Tabela 5 – Resultados físico-químicos e microbiológicos obtidos pelo estudo da pré-oxidação e pós-oxidação. (Media $\pm$ Dp, n=3)

	pH	ERA	Sem oxidação	Pré oxidação	Pós oxidação
DQO (mg/L)		284,67 $\pm$ 75,8	40,67 $\pm$ 10,02 ^a	60,0 $\pm$ 16,46 ^a	55,33 $\pm$ 15,31 ^a
DBO (mg/L)		80,97 $\pm$ 32,52	16,6 $\pm$ 6,95 ^b	22,07 $\pm$ 9,14 ^b	12,03 $\pm$ 5,15 ^b
Turbidez (UNT)	5,5 $\pm$ 0,2	45,13 $\pm$ 5,03	0,89 $\pm$ 0,27 ^c	0,97 $\pm$ 0,25 ^c	0,87 $\pm$ 0,27 ^c
<i>E. coli</i> (UFC/ 100mL)		5,8 $\pm$ 5,4	3,9 $\pm$ 3,6	2,9 $\pm$ 2,3	ND
C.T (UFC/100 mL)		6,7 $\pm$ 6,2	4,1 $\pm$ 3,4	3,9 $\pm$ 3,6	ND
DQO (mg/L)		235,66 $\pm$ 44,10	44,0 $\pm$ 2,64 ^a	60,1 $\pm$ 9,53 ^a	53,6 $\pm$ 10,69 ^a
DBO (mg/L)		102,3 $\pm$ 5,97	19,9 $\pm$ 5,25 ^b	20,73 $\pm$ 4,31 ^b	11,03 $\pm$ 5,51 ^b
Turbidez (UNT)	7,0 $\pm$ 0,1	36,83 $\pm$ 1,35	1,06 $\pm$ 0,19 ^c	0,97 $\pm$ 0,17 ^c	0,94 $\pm$ 0,15 ^c
<i>E. coli</i> (UFC/ 100 mL)		5,82 $\pm$ 5,06	4,02 $\pm$ 3,66	2,89 $\pm$ 2,06	ND
C.T (UFC/100 mL)		6,57 $\pm$ 5,84	3,97 $\pm$ 3,36	3,9 $\pm$ 3,36	ND

Nota: APA= 8,0 mg/L; cloreto férrico= 20 mg/L; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; taxa de filtração= 150 m³/m²d. ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; Sem oxidação: efluente coagulado e filtrado sem a adição de oxidante; Pré oxidação: adicionado cloreto férrico e APA e depois filtrado; Pós oxidação: efluente coagulado, filtrado e posteriormente realizado adição de oxidante; C. T= Coliformes Totais; Valores para *E. coli* e C.T apresentados em escala logarítmica; ND= não detectado. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância.

De acordo com a análise de variância apresentada na Tabela 5, não foi observado variação significativa entre médias obtidas para DQO, DBO e turbidez quando variado a condição sem oxidação, pré oxidação ou pós oxidação. Quando comparado as médias em relação aos tratamentos variando as condições do pH, também não houve variação significativa das médias dos valores finais para os mesmos parâmetros.

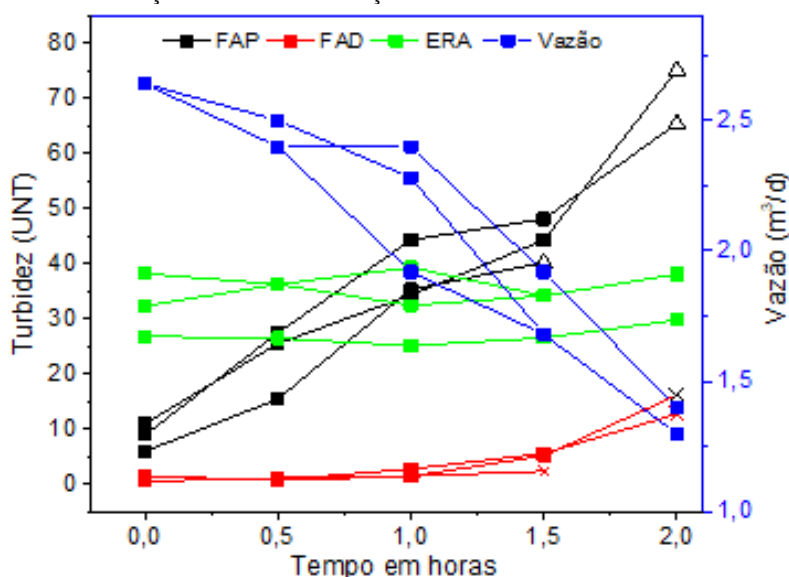
Estes resultados indicam que a concentração de 8,0 mg/L de APA não foi suficiente para produzir um efeito pronunciado na remoção de DQO, DBO e turbidez,

uma vez que o efluente de reator anaeróbio ainda contém uma grande concentração de contaminantes, o que se supõe que demandaria de uma dose maior de oxidante para uma remoção mais pronunciada.

A inativação de *E. coli* e CT foi em média na ordem de 3 logaritmos, sendo estes resultados similares ao encontrado por Cavallini et al. (2016). Já os tratamentos com pós oxidação não apresentaram *E. coli* e C.T, apontando inativação total dos microrganismos avaliados. Com base nestas informações, supõe-se que a pós oxidação é mais vantajosa, pois contribui para desinfecção do efluente final.

De modo a avaliar o desempenho da filtração direta por dupla filtração, sem o uso de decantador, foram realizadas carreiras de filtração utilizando a condição do processo sem oxidação, visto que em caso de resultados promissores seria necessário apenas adicionar a etapa final de pós oxidação.

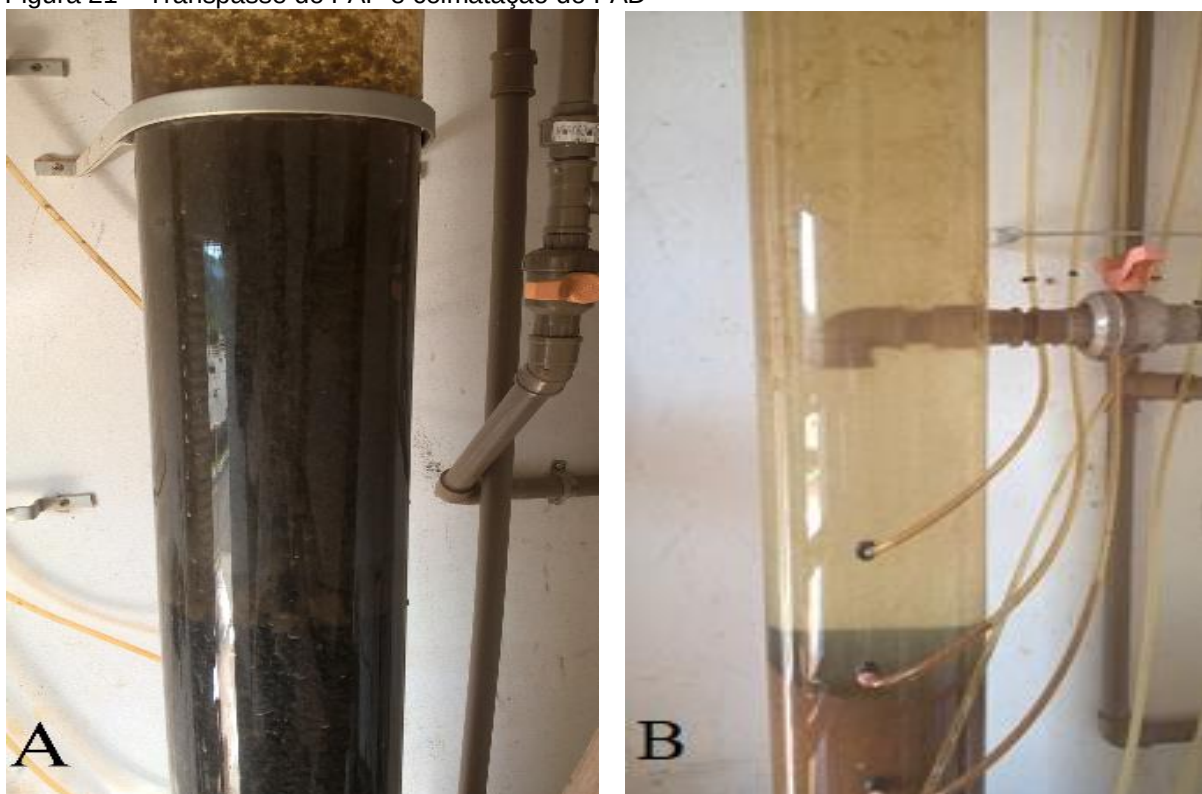
Figura 20 – Carreiras de filtração utilizando filtração direta



Nota: pH= 7,1±0,1; cloreto férrico= 80 mg/L; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; taxa de filtração= 150 m³/m² d. ERA=Efluente de Reator Anaeróbio; FAP= Filtro Ascendente de Pedregulho; FAD= Filtro de Areia em fluxo Descendente; Δ= execução de DFI; X= execução de retrolavagem do FAD; UNT= unidade nefelométrica de turbidez

Através da Figura 20 é possível verificar que a utilização da filtração direta foi executada por no máximo de 2h ininterruptos. A partir de 1,0 h de filtração, o FAP apresentou turbidez acima do observado no efluente de reator anaeróbio (ERA) bruto. Assim a turbidez do FAP aumentou rapidamente, saturando e ocorrendo o transpasse dos filtros, como pode ser observado na Figura 21A.

Figura 21 – Transpasse do FAP e colmatção do FAD



Além disso, após 1h do início da carreira de filtração, houve um aumento significativo da turbidez no efluente retirado do FAD (Figura 21B) e também redução da vazão para valores abaixo de 60% ao atingir 2h, quando foi encerrado a carreira de filtração, devido à metade do efluente coagulado estar sendo descartado.

Os valores para a DQO, DBO e Turbidez são compatíveis com o encontrado por Cavallini et al. (2016), os quais foram 47,0 mg/L; 24,3 mg/L e 0,48 UNT.

Entretanto, os valores de DQO e DBO indicam que os efluentes tratados contêm compostos que podem ser oxidados, e alguns destes podem ser tóxicos aos seres humanos e ambiente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 20 e 21, pode se dizer que:

- I) Para uma concentração de 20 mg/L de cloreto férrico tratando um efluente com as características similares ao estudado, utilizar o pH de coagulação próximo de 7,0 seria mais viável, devido à não utilização de ácido ou base para correção do pH;
- II) O tratamento com pós oxidação (APA) apresentou melhor resultado em relação à remoção de microrganismos, este seria o mais adequando, pois não precisaria aumentar a concentração de agente oxidante;

III) O elevado acúmulo de lodo no FAP em um período relativamente curto de cerca de 1h, resultou em um rápido transpasse no FAP e colmatção do FAD.

Estas observações sugerem que o sistema de dupla filtração é eficiente na remoção de material particulado, mas pode ser limitado em relação à remoção de contaminantes dissolvidos no efluente devido ao valor de DQO e DBO observados.

Para contornar esse problema, propõe-se a adição de um filtro de carvão ativado ou clinoptilolita após a dupla filtração, com a finalidade de proporcionar o polimento final do efluente, convertendo o sistema em tripla filtração.

Além disso, o rápido transpasse do FAP pode ser contornado pela adição de um decantador como etapa preliminar. Entretanto, foi necessário realizar experimentos em escala de bancada para verificar as condições ótimas de coagulação e decantação antes de continuar os trabalhos em escala piloto.

5.2 ESTUDOS EM *JAR-TEST*

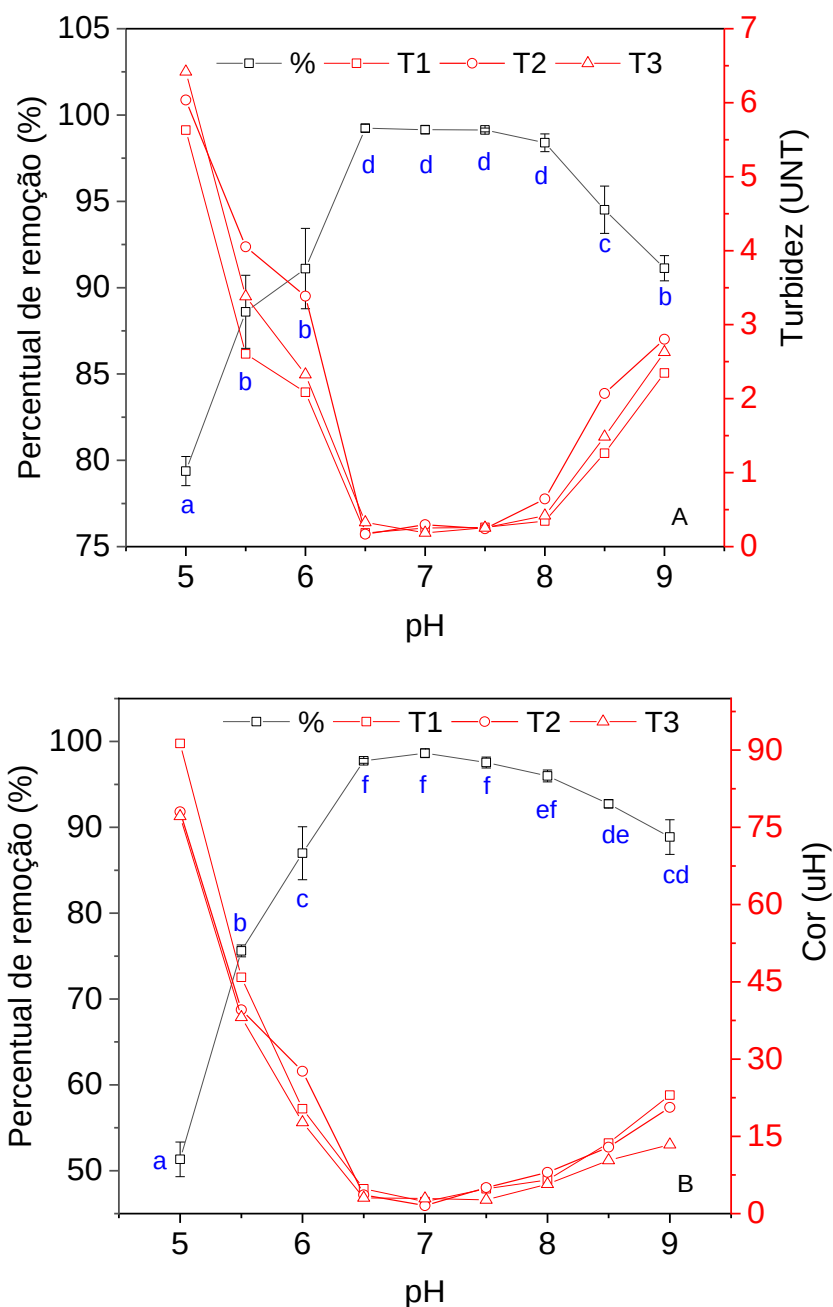
As condições ótimas de pH de coagulação, tempo de mistura rápida, gradiente de mistura rápida, dosagens de cloreto férrico e velocidade de decantação foram avaliadas em *Jar-test*, utilizando o efluente de reator anaeróbio coletado na ETE Gertrudes.

5.2.1 Definição do pH ótimo de coagulação

A coagulação com cloreto férrico foi otimizada inicialmente em função do pH, tendo em vista que não há um consenso entre diversos autores sobre o valor ideal de trabalho devido à grande variedade de efluentes industriais e domésticos produzidos e suas respectivas características (BRATBY, 2016; CAVALLINI et al., 2016; METCALF; EDDY, 2015; RACAR et al., 2017).

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos em função das variações de pH otimizados em *Jar-test*. Esse teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada em dias diferentes em um intervalo de 7 dias, onde cada amostra é representada por T1, T2 e T3.

Figura 22 – Remoção de Turbidez e Cor no efluente conforme ocorre a variação do pH



Nota: Dose de cloreto férrico= 80 mg/L; tempo de mistura rápida= 15s; gradiente de mistura rápida= 300 s^{-1} ; turbidez do efluente de reator anaeróbio: $29,32 \pm 3,11 \text{ UNT}$; cor do efluente de reator anaeróbio: $169,0 \pm 8,08 \text{ uH}$; UNT= unidade nefelométrica de turbidez; uH= unidade Hazen. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

De acordo com a análise de variância apresentada na Figura 22-A os melhores resultados obtidos em termos da remoção de turbidez ($> 95\%$) foram em pH entre 6,5 e 8,0, considerando a dose de 80 mg/L de cloreto férrico utilizado neste estudo como ponto de partida e que, foi descrito por Cavallini (2015) como concentração ideal para o pós-tratamento por dupla filtração de efluente de reator

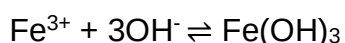
anaeróbio com características similares.

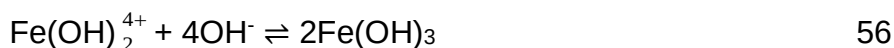
Pode ser observado que a medida em que o pH é deslocado para condições mais ácidas, a eficiência na remoção da turbidez diminui. Em valores próximos de pH 5,8 o Fe^{3+} existe combinado como polímeros de massa molecular intermediária ou na forma monomérica, o qual diminui a eficiência da coagulação (RACAR et al., 2017).

Quando considerados valores de pH próximos a 5,0 ocorre a cobertura excessiva da superfície das partículas coloidais por espécies carregadas negativamente (por exemplo, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$), resultando na reestabilização da suspensão (BRATBY, 2016). Além disso, em pH mais ácido, o próton é liberado em menor extensão das partículas coloidais, repelindo os coagulantes férricos carregados positivamente (DONG et al., 2015).

Para valores de pH 6,0 e superiores, a reestabilização é suprimida. Isto pode ser explicado por um mecanismo de desestabilização que ocorre por espécies de hidrólise negativa, o qual precipita o emaranhado de partículas formado. Isso justifica o aumento na eficiência da remoção de turbidez em valores acima de pH 6,0. O aumento progressivo do pH desloca o equilíbrio químico e favorece a predominância de espécies e alcalinas, aumentando progressivamente a reestabilização das partículas coloidais (RACAR et al., 2017). Além disso, uma vez que ocorre o aumento da eletronegatividade do meio, estatisticamente, menos oportunidades de contato são oferecidas entre espécies coagulantes e partículas coloidais (BRATBY, 2016). Por esse motivo, valores acima do pH 8 tendem a diminuir a eficiência do cloreto férrico como coagulante.

Pode ser observado na Figura 22-B que, os melhores resultados obtidos em termos da remoção de cor foram entre 6,5 a 7,5. Para os valores de pH abaixo 6,0 ocorre o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de espécies carregadas positivamente, por exemplo, Fe^{3+} e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (BRATBY, 2016). Conforme aumenta a acidez do efluente, mais repulsão existe entre as partículas suspensas e os produtos de hidrólise do ferro. À medida que ocorre a decantação das partículas coloidais, as concentrações de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ diminuem na solução, deslocando o equilíbrio para formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de acordo com as reações 55 e 56 (BRATBY, 2016).





Nesta etapa a quantidade de partículas coloidais utilizadas no processo de formação de flocos é limitada, e a concentração de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ produzido em excesso fica em suspensão, o que é caracterizado pela cor alaranjada no efluente. Além disso, devido à diminuição da eficiência de remoção da turbidez, pode ocorrer a formação de flocos com densidade insuficiente para sedimentar (CAVALLINI, 2015).

À medida que os valores de pH aumentam acima de 8, ocorre a formação de complexos entre o metal com ânions OH^- para se tornar um íon carregado negativamente com maior solubilidade em água, o que diminui a interação destes com as partículas coloidais do efluente. Por exemplo, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado pode reagir com hidroxilas de acordo com as equações 57 e 58.



Os ânions poli-hidróxido com carga negativa são mais solúveis porque sua carga iônica os atrai fortemente para as moléculas de água que são polares (WEINER, 2010). De acordo com essa hipótese, a maior formação destes ânions poli-hidróxido em um pH alcalino, podem limitar a eficiência do processo de coagulação e está de acordo com o observado na Figura 22-B.

5.2.2 Definição do gradiente de velocidade e do tempo de mistura rápida

De acordo Bratby (2016), geralmente os tanques de mistura rápida são projetados para fornecer um tempo de detenção máximo, 60 segundos com um gradiente de mistura rápida na ordem de 300 s^{-1} .

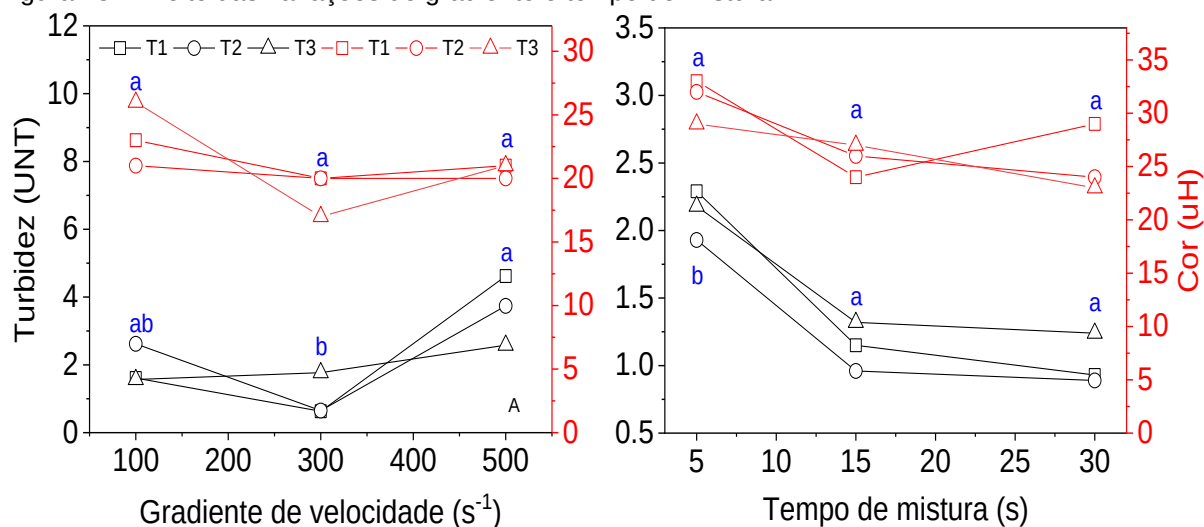
Sendo assim, optou-se por avaliar o gradiente de mistura rápida em três níveis distintos: 100, 300 e 500 s^{-1} . As misturas rápidas avaliadas variaram em tempos de 5, 15 e 30 segundos.

Considerando que o intervalo de pH que apresentou as melhores condições de remoção de turbidez e cor foi entre 6,5 a 7,5 e corresponde a variação

frequentemente documentada na ETE Gertrudes (maior frequência de pH entre 6,7 a 7,1), utilizou-se o efluente com pH natural de $7,0 \pm 0,1$, tendo em vista a condição econômica de não utilização da correção do pH no processo.

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos em função das variações do gradiente e tempo de mistura rápida otimizadas em *Jar-test*. Esse teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada em dias diferentes em um intervalo de 7 dias, onde cada amostra é representada por T1, T2 e T3.

Figura 23 – Efeito das variações do gradiente e tempo de mistura



Nota: Dose de cloreto férrico= 80 mg/L; pH: $7,0 \pm 0,1$; turbidez do efluente de reator anaeróbio: $34,51 \pm 8,57$ UNT; cor do efluente de reator anaeróbio: $279,33 \pm 28,04$ uH. Figura A= tempo de mistura rápida fixa em 15 s; Figura B= gradiente de mistura rápida fixa em $300 s^{-1}$; Preto= turbidez; Vermelho= cor; Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

De acordo com a análise de variância apresentada na Figura 23-A, o gradiente de mistura rápida de $300 s^{-1}$ apresentou resultados relativamente melhores, comparado aos demais gradientes 100 e $500 s^{-1}$ em relação à turbidez. Porém, a remoção de cor não foi afetada pela variação do gradiente de mistura rápida.

Em relação ao tempo de mistura, pode ser observado na Figura 23-B, que o tempo de 5 segundos apresentou menor eficiência em relação à remoção de turbidez. Entretanto, para a remoção de cor não foi observado diferença entre os três tempos estudados.

A função da mistura rápida não deve ser considerada apenas como uma dispersão coagulante. Pois, esta é uma operação unitária importante do processo, onde ocorrem as reações de desestabilização e a formação das partículas primárias

do floco, cujas características influenciam marcadamente a cinética subsequente da floculação.

Em uma pesquisa sobre a qualidade do tratamento de água em mais de vinte estações de tratamento, Cleasby et al. (1989) concluíram que a mistura rápida eficiente era essencial e uma das operações mais importantes da unidade no tratamento de água.

A mistura rápida é importante para produzir cineticamente o contato suficiente entre as partículas coloidais e o coagulante, de modo que todos os processos químicos e físicos funcionem efetivamente (HENDRICKS, 2011).

O tempo para a formação de complexos mononucleares é da ordem de 10^{-10} segundos e para complexos polinucleares 10^{-2} a 1,0 segundo. O tempo necessário para a adsorção destas espécies em partículas coloidais é da ordem de 10^{-10} segundos. Já o tempo necessário para ajustar a estrutura da dupla camada é da ordem de 10^{-8} segundos. A formação de precipitados do hidróxido metálico e o aprisionamento de partículas coloidais por mecanismo de varredura é da ordem de 1 a 7 segundos. Sendo assim, os produtos de hidrólise de coagulantes metálicos formados no intervalo de tempo de 0,01 a 1,0 segundo são os mais importantes para a desestabilização efetiva das partículas coloidais (BRATBY, 2016; METCALF; EDDY, 2015).

Geralmente os tempos de detenção de acima de 30 segundos durante a mistura rápida são desnecessários e sua eficiência pode não melhorar a floculação, resultando em um efeito prejudicial na eficiência do sistema, devido à quebra dos flocos formados nos primeiros segundos da coagulação.

Para uma determinada característica de efluente e espécie química do coagulante aplicado, o tempo ideal de detenção durante a mistura rápida depende do gradiente de mistura rápida e dosagem de coagulante utilizado. De acordo com Bratby (2016) ao realizar testes de coagulação em laboratório, pode ser verificada a remoção ótima de sólidos em uma combinação específica de concentração de coagulante e pH.

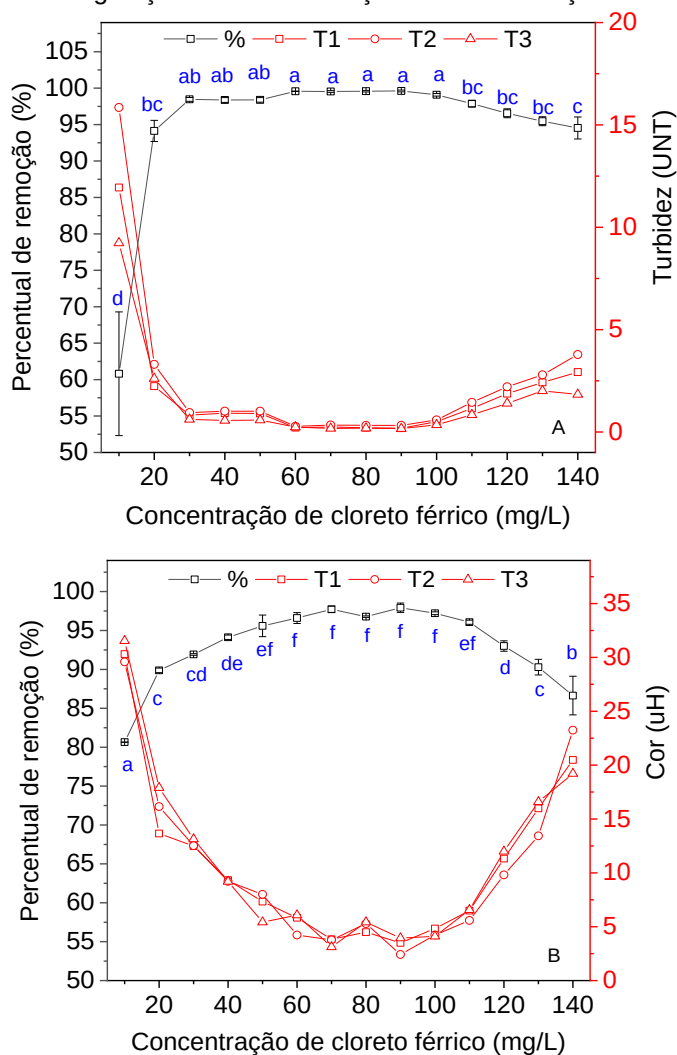
Como verificado por meio dos resultados discutidos, pode-se dizer que para as características do efluente avaliado, o gradiente de 300 s^{-1} e o tempo de 15 segundos seriam apropriados para coagulação do efluente na instalação piloto.

5.2.3 Definição das concentrações ótimas de cloreto férrico

Para delimitar as dosagens de cloreto férrico a serem aplicadas no tratamento do efluente, foram avaliadas as dosagens entre 10 a 140 mg/L, a qual é uma variação de mesma magnitude utilizada em estudos similares (BRATBY, 2016; CAVALLINI et al., 2016; DONG et al., 2015; YAN et al., 2008, 2009).

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos em função das variações das concentrações de cloreto férrico otimizadas em *jar-test*. Esse teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada em dias diferentes em um intervalo de 7 dias, onde cada amostra é representada por T1, T2 e T3.

Figura 24 – Eficiência da coagulação devido à variação da concentração do cloreto férrico



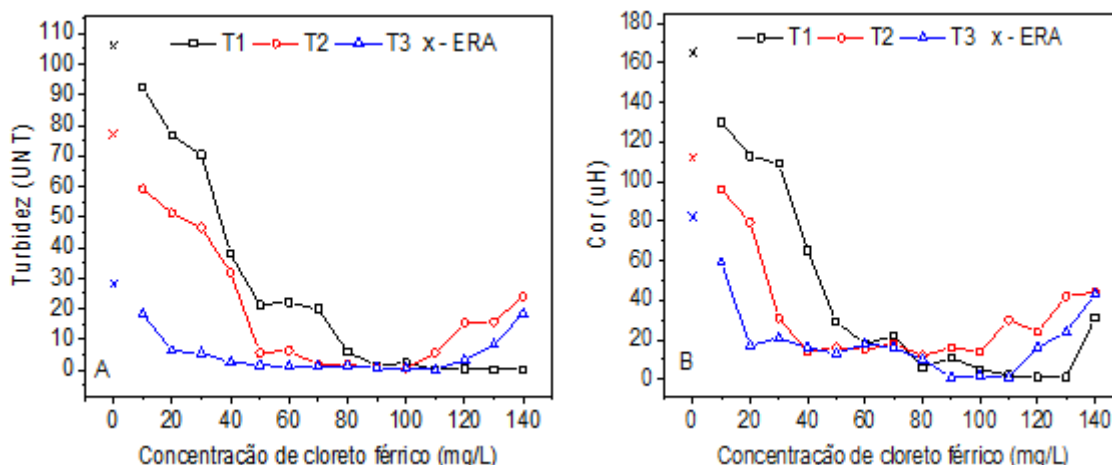
Nota: pH= $7,0 \pm 0,1$; tempo de mistura rápida= 15s; gradiente de mistura rápida= 300 s^{-1} ; turbidez do efluente de reator anaeróbio= $31,23 \pm 5,04 \text{ UNT}$; cor do efluente de reator anaeróbio= $157,66 \pm 7,07 \text{ uH}$; UNT= unidade nefelométrica de turbidez; uH= unidade Hazen. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

De acordo com a análise de variância apresentada na Figura 24-A os melhores resultados obtidos em termos da remoção de turbidez ($> 95\%$) foram entre 30 a 110 mg/L de cloreto férrico. Quando considerado a remoção de cor ($> 95\%$), pode ser observado na Figura 24-B que a variação entre 50 a 110 mg/L de cloreto férrico apresentou os melhores resultados.

Considerando que no efluente de reator anaeróbio podem ocorrer variações das concentrações de partículas coloidais, as quais são provenientes das características do efluente bruto a ser tratado e das condições de operação e instalações dos reatores, buscou-se então avaliar a coagulação sob influência de variações de turbidez e cor do efluente de reator anaeróbio em função da variação das concentrações de cloreto férrico.

A Figura 25, apresenta os resultados obtidos com efluentes contendo características de turbidez e cor distintas em função das variações das concentrações de cloreto férrico. Esse teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada em dias diferentes. Foi escolhido para este experimento datas em que houve no mínimo 50% de variação na turbidez do efluente bruto coletado nos dias anteriores, onde cada amostra é representada por T1, T2 e T3.

Figura 25 – Remoção de Turbidez e Cor do efluente de reator anaeróbio, em função da variação da turbidez do efluente de reator anaeróbio e da concentração de cloreto férrico



Nota: pH: $6,9 \pm 0,1$; tempo de mistura rápida: 15 segundos; gradiente de mistura rápida: 300 s^{-1} ; ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; UNT= unidade nefelométrica de turbidez; uH= unidade Hazen

De acordo com a Figura 25-A-B o tratamento T1 que apresentou a maior de turbidez na ordem de 95 UNT e cor 130 uH para o Efluente de Reator Anaeróbio

(ERA), indicou melhor eficiência na remoção destes parâmetros em concentrações acima de 90 mg/L de cloreto férrico. Para valores intermediários de turbidez na ordem de 75 UNT e cor 110 uH para o ERA (T2), não foi observado variação acentuada na remoção destes parâmetros utilizando concentrações acima de 50 mg/L de cloreto férrico. Quando considerados os menores valores de turbidez na ordem de 30 UNT e cor 80 uH para o ERA (T3), foi observado experimentalmente que a partir de 20 mg/L de cloreto férrico, não houve uma variação acentuada na remoção de cor e turbidez.

Entretanto, pode ser verificado que acima de 130 mg/L de cloreto férrico ocorre o aumento da cor para os tratamentos T1 e T3, e para o tratamento T2 o aumento da cor foi verificado a partir de 110 mg/L de cloreto férrico. O tratamento T3 apresentou aumento da turbidez acima de 130 mg/L de cloreto férrico, e para o tratamento T2 foi observado aumento da turbidez a partir de 110 mg/L.

Em concentrações muito baixas de sólidos em suspensão tal como o observado no tratamento T3, a probabilidade de interações colóide - colóide é muito pequena. Quando uma quantidade muito limitada de coagulante é introduzida na solução, ocorre adsorção desigual, portanto, um certo número de partículas permanecerá estável e outras sofrerão processos variados como reversão de carga, desestabilização, entre outros mecanismos, ocasionado pela dispersão inadequada.

O aumento exagerado nas concentrações do coagulante, aumenta o número de cargas positivas para cada partícula coloidal, como o observado em concentrações acima de 130 mg/L de cloreto férrico para o tratamento T3. Embora as partículas suspensas ainda sejam muito dispersas, a concentração de coagulante em relação à concentração de partículas é relativamente alta, de modo que a adsorção excessiva pode ocorrer e a reestabilização da suspensão acontece (BRATBY, 2016; RACAR et al., 2017).

A variação entre 20 a 120 mg/L de cloreto férrico para o tratamento T3 corresponde às concentrações onde o hidróxido de ferro precipita ocorrendo a remoção por um mecanismo de varredura em um pH próximo de 7,0 (METCALF; EDDY, 2015).

O aumento da concentração de partículas suspensas tal como as condições do ERA do T1, resulta em uma diminuição acentuada da dosagem necessária do coagulante para a desestabilização, quando relacionadas as concentrações estequiométricas de partículas em suspensão e coagulante. Isso pode ser explicado

pela oportunidade de contato entre espécies coagulantes e partículas em suspensão.

Como a concentração de partículas em suspensão aumenta progressivamente, a adsorção de produtos de hidrólise do metal ocorre até um determinado instante, formando núcleos que atuam na aglomeração das partículas, que posteriormente adquirem massa suficiente para precipitar. Em uma certa concentração de partículas suspensas, a oportunidade de contato é suficiente para que as espécies de hidrólise sejam adsorvidas e causem desestabilização por carga ou pontes de polieletrólitos entre as partículas, antes da precipitação ocorrer (BRATBY, 2016; METCALF; EDDY, 2015; SNOEYINK; JENKINS, 1980).

Em meio com turbidez intermediária como o tratamento T2, observa-se que a desestabilização ocorre em variações de dosagem de coagulantes >50 mg/L de cloreto férrico.

Além disso, ocorre a reestabilização da suspensão em concentrações >120 mg/L de cloreto férrico, que é verificada pelo aumento da turbidez presente, como demonstrado na Figura 25A. De acordo com alguns autores, a desestabilização para dosagens intermediárias de coagulantes é dependente da adsorção, e devido à predominância deste mecanismo nessa região de concentração de partículas em suspensão de 50 a 100 mg/L (com base na caulinita) é esperado uma dependência da concentração crítica de coagulante (BRATBY, 2016; METCALF; EDDY, 2015).

Para suspensões coloidais mais concentradas não é esperado a reestabilização das partículas, assim como pode ser observado na turbidez (Figura 25A) para o tratamento T1. Isso pode ser explicado quando considerando o efeito primário da compressão da parte difusa da dupla camada, em vez de uma adsorção extensa.

De acordo com Bratby (2016), adsorção é favorável em maiores concentrações das espécies do hidróxido do metal. Portanto, antes que ocorra adsorção extensiva com sua eventual reversão de carga, as partículas em suspensão serão desestabilizadas e formarão flocos.

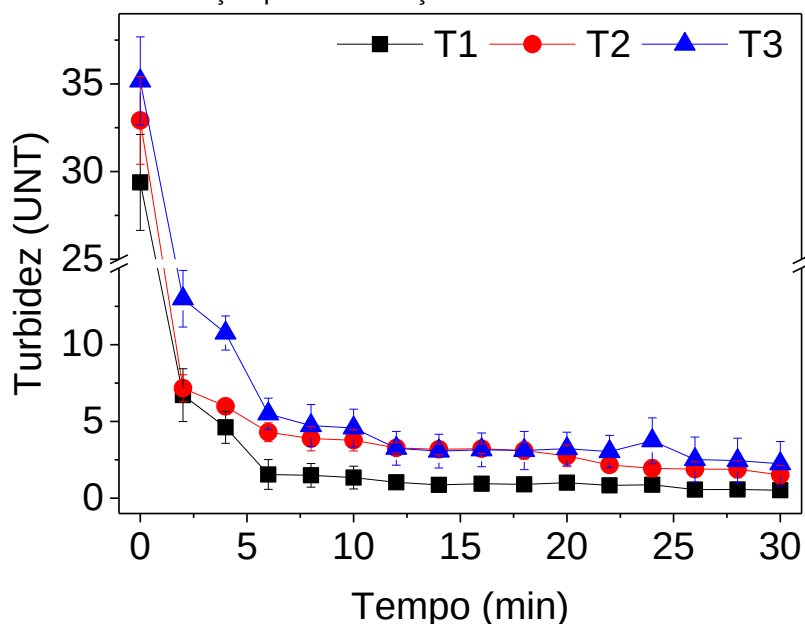
Entretanto, o aumento da concentração das partículas em suspensão no efluente, não implica obrigatoriamente na formação de flocos que promoverão um mecanismo de varredura, mas sim uma região de desestabilização provocada por um mecanismo de compressão da dupla camada (BRATBY, 2016; METCALF; EDDY, 2015).

Para um mecanismo físico de dupla camada, a concentração de partículas em suspensão não tem efeito na dosagem de coagulante para desestabilização. Entretanto, a superdosagem do coagulante, forma precipitados de hidróxido de metal, o que tem pouca vantagem do ponto de vista da eficiência da desestabilização, além de aumentar a cor do efluente tratado (BRATBY, 2016).

5.2.4 Definição da velocidade de decantação

Para a realização dos ensaios de decantação foram utilizados os valores previamente estabelecidos do pH ($\approx 7,0$), gradiente de mistura rápida (300s^{-1}), tempo de mistura rápida (15s) e optou-se por avaliar também três concentrações de cloreto férrico apresentadas na Figura 26. Este teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada em dias diferentes em um intervalo de 7 dias.

Figura 26 – Velocidade de decantação para clarificação do efluente de reator anaeróbio



Nota: pH= $7,0 \pm 0,1$; tempo de mistura rápida= 15s; gradiente de mistura rápida= 300s^{-1} . T1= 80 mg/L de cloreto férrico; T2= 50 mg/L de cloreto férrico; T3= 20 mg/L de cloreto férrico; ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; Letras iguais não diferem estatisticamente.

De acordo com a análise de variância apresentada na Figura 26 - (T1, T2 e T3), o percentual de remoção da turbidez com velocidade de decantação de 1,7 cm/min (correspondente a 4 minutos) foi na ordem 90, 85 e 83% para as concentrações de 80, 50 e 20 mg/L de cloreto férrico, respectivamente.

Para as três concentrações avaliadas, não houve variação significativa de turbidez a partir de 4 minutos de teste. Isso indica que a partir de 6 minutos, a turbidez residual possivelmente é por decorrência das partículas de massa insuficiente que não sedimentaram, as quais podem ser removidas com melhor eficiência por processos de filtração.

Em geral, os sólidos dispersos em um líquido, sedimentam a uma velocidade dependente da densidade e viscosidade do líquido. À medida que a velocidade de decantação das partículas se tornam menores com a redução de tamanho e densidade, o processo atinge um limite prático, porque os longos tempos de detenção tornam-se inviáveis economicamente (TEBBUTT, 1990).

A utilização de cloreto férrico apresentou maior velocidade de decantação (1,7 cm/min) quando comparado a estudos similares no tratamento de efluente de reator anaeróbio. No estudo com efluente de reator UASB realizado por Cavallini et al. (2015), o melhor resultado foi obtido com velocidade de decantação de 1,2 cm/min utilizando 150 mg/L de sulfato ferroso.

No tratamento de efluente de reatores anaeróbios utilizando 15 mg/L de tanino vegetal a melhor remoção de turbidez foi obtida em velocidade de decantação de 0,6 cm/min (MANICA et al., 2019).

Essa diferença pode ser explicada devido ao ferro III interagir rapidamente e permitir a formação de flocos de maior densidade, o que proporciona maiores velocidades de decantação quando comparado ao uso sais de alumínio e outros coagulantes orgânicos (BRATBY, 2016; MARGUTI; FERREIRA FILHO; PIVELI, 2008; METCALF; EDDY, 2015).

Com base nos valores dos ensaios de *Jar-test* calculou-se o dimensionamento mínimo do decantador de acordo com a NBR 12216 (ABNT, 1992). Para tanto, foi considerado o valor máximo da vazão de 2,68 m³/d e velocidade máxima de decantação de 1,7 cm/min, obtendo-se área superficial útil da zona de decantação de 841cm².

Após confecção e adaptação do decantador na unidade piloto, foram realizados ensaios para verificação de sua eficiência. Sendo, nesta etapa, utilizado efluente de reator anaeróbio com pH 7,0±0,1, tempo de mistura rápida de 15s, gradiente de mistura rápida de 300s⁻¹, vazão do efluente de reator anaeróbio de 2,68 m³/d e 20 mg/L de cloreto férrico.

Verificou-se inicialmente que o ponto de coleta inicial estava sobre uma área de forte aeração na ETE, o que possivelmente contribuiu para formação do excesso de lodo flotado mostrado na Figura 27-A.

Figura 27 – Decantador. A= sem lamina; B= com lamina para contenção de lodo flotado



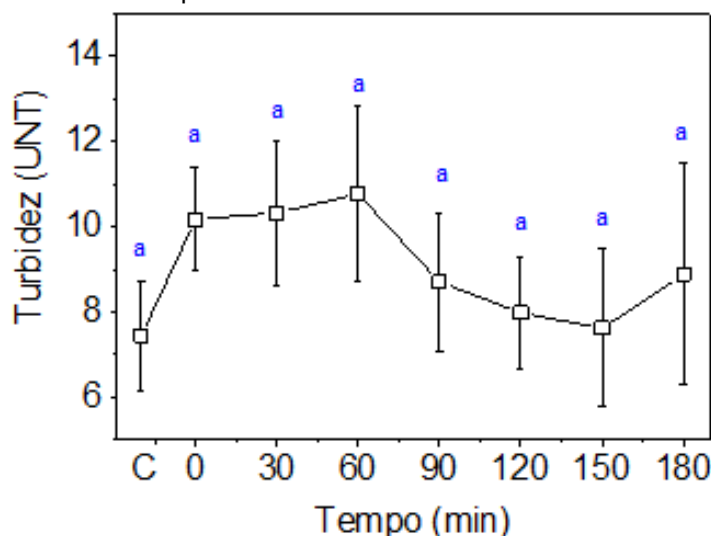
Verificou-se também o carregamento de lodo flotado para dentro dos filtros, sendo necessário a adição de uma lamina ao sistema, para contenção desse material, como indicado na Figura 25-B.

Após mudar a captação do efluente para outro ponto na caixa de distribuição (sem a influência direta do sistema de aeração) e remover todas as possíveis entradas de ar durante o bombeamento do efluente, verificou-se uma redução significativa na formação de espuma e material flotado, como pode ser observado na Figura 27-B.

Foi realizado um ensaio para verificar a eficiência do decantador em relação ao processo de clarificação do efluente coagulado em escala piloto. Sendo nesta etapa, utilizado efluente de reator anaeróbio com pH $6,8 \pm 0,1$, tempo de mistura rápida de 15 segundos, gradiente de mistura rápida de $300s^{-1}$, vazão do efluente de reator anaeróbio de $2,68 m^3/d$ e 20 mg/L de cloreto férrico.

Após o início do efluente clarificado sair pelo vertedouro, coletaram-se amostras em intervalos de 30 minutos, visando a acompanhar a eficiência do decantador, operando em regime de fluxo contínuo, sendo os resultados das análises de turbidez apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Resultados de turbidez para o funcionamento do decantador



Nota: cloreto férrico= 20 mg/L; pH= 6,8±0,1; tempo de mistura rápida= 15s; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; C= Amostra testemunha (controle); UNT= unidade nefelométrica de turbidez. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

Para cada ensaio, uma alíquota de 1000 mL (amostra de testemunha) de efluente recém coagulado foi retirada através de um registro lateral antes do decantador no período de 90 minutos de operação.

A amostra testemunha era mantida em repouso por 10 minutos, de modo a garantir a completa decantação, em seguida uma alíquota do sobrenadante era retirada com o auxílio de uma pipeta e feita a leitura da turbidez. As amostras do efluente coagulado/sedimentado eram coletadas através de um registro após o decantador e analisadas em seguida.

A concentração de 20 mg/L de cloreto férrico foi utilizada nesse ensaio, por ser a menor concentração utilizada nos experimentos anteriores e que apresentou bons resultados de remoção de turbidez.

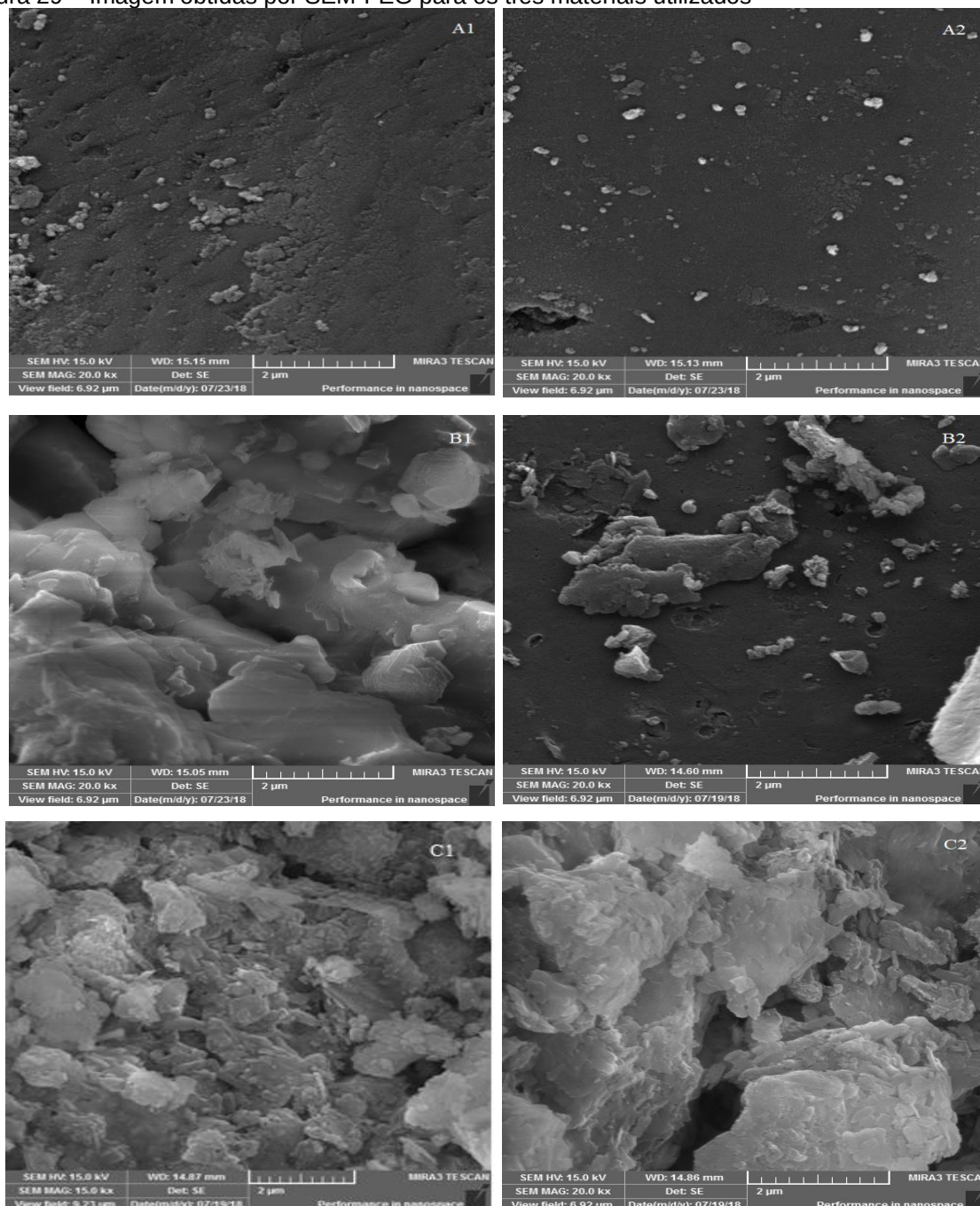
Na Figura 28 estão apresentados os resultados da verificação da eficiência do funcionamento do decantador em escala piloto. Este teste foi realizado em triplicata, sendo cada replica coletada (T1, T2 e T3) em dias diferentes, em um intervalo de 7 dias.

De acordo com a análise de variância apresentada na Figura 28, não houve diferença significativa entre os resultados de decantação, ocorridas em escala piloto e as amostras de testemunha. Isso indica que o decantador atende as condições mínimas de operação da unidade piloto de dupla e tripla filtração.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS FILTRANTES

Os meios filtrantes (areia, carvão ativado e clinoptilolita) foram caracterizados por microscopia SEM-FEG. A Figura 29 apresenta as imagens obtidas para duas amostras de cada meio filtrante sendo areia, carvão ativado e clinoptilolita.

Figura 29 – Imagem obtidas por SEM-FEG para os três materiais utilizados



Nota: A₁ e A₂= areia; B₁ e B₂= Carvão ativado; C₁ e C₂= Clinoptilolita.

Pode ser observado entre as Figuras 29 (A, B e C) por comparação visual que a areia é o material mais liso entre os três avaliados. O carvão ativado possui áreas de maior rugosidade (Figuras 29-B1) e menor rugosidade (Figura 29-B2). A clinoptilolita foi o material que apresentou a maior rugosidade como pode ser observado entre as Figuras 29 (A, B e C). A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de área superficial por BET e análise granulométrica da areia, carvão ativado e clinoptilolita utilizados nos filtros.

Tabela 6 – Caracterização superficial e granulométrica

	Areia	Carvão ativado	Clinoptilolita
Área superficial (m ² /g)	0,34809	21,3119	42,2489
Volume poroso (cm ³ /g)	0,00078767	0,0601946	0,0455872
Raio poroso (nm)	165,684	210,305	166,347
Granulometria (mm)	0,21 a 1,7	0,71 a 2,0	0,42 a 2,36

Através da análise de área superficial por BET e análise granulométrica, obteve-se uma estimativa da porosidade da areia, carvão ativado e clinoptilolita utilizados nos filtros. Como pode ser observado na Tabela 6, a areia apresentou a menor área superficial e menor volume de poros, confirmando os resultados obtidos na Figura 29-A.

Como pode ser observado na Tabela 6 o carvão ativado e a clinoptilolita apresentam área superficial e porosidade maior em relação à areia, o que confere a estes materiais elevadas taxas de adsorção. Considerando as características da areia, carvão ativado e clinoptilolita, pode-se verificar que cada meio filtrante tem uma função específica dentro de um sistema de tratamento de efluente, ou seja, a depender da finalidade de aplicação de reúso do efluente, uma configuração diferente pode ser adotada em função da qualidade exigida.

5.4 ENSAIOS DO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO NA UNIDADE PILOTO DE TRIPLA FILTRAÇÃO

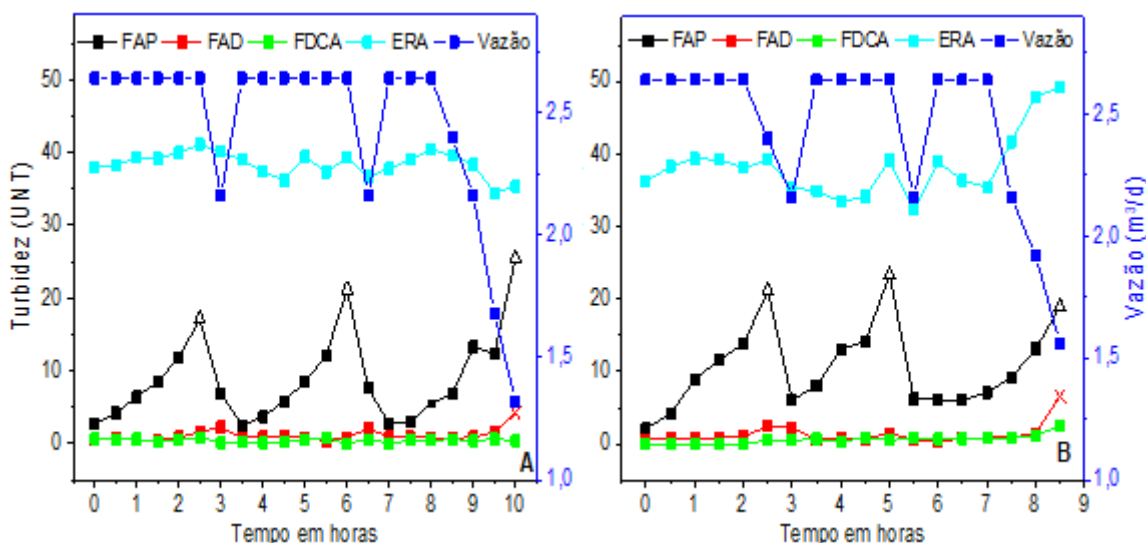
Inicialmente foi necessário realizar um estudo exploratório sobre os tempos de duração das carreiras de filtração utilizando a tripla filtração. Foi escolhido, para esta primeira etapa o sistema de tripla filtração com pedregulho, areia e carvão

ativado, devido ao carvão ativado ser amplamente utilizado em estações de tratamento de água e disponível comercialmente.

5.4.1 Tempo de operação dos filtros utilizando a unidade de tripla filtração

A primeira etapa foi realizar estudo das carreiras de filtração utilizando duas concentrações de coagulante, sendo 80 mg/L de cloreto férrico (nível alto) e 20 mg/L de cloreto férrico (nível baixo). Para este teste manteve-se a taxa de filtração em 150 m³/m²d fixa em ambos os experimentos, utilizando tripla filtração com carvão ativado a partir do efluente coagulado e clarificado. Os demais parâmetros utilizados seguem os melhores resultados obtidos em *Jar-test*, sendo o pH com valor 6,9±0,3, tempo de mistura rápida na ordem de 15s, gradiente de mistura rápida de 300 s⁻¹. Os resultados destas carreiras de filtração utilizando tripla filtração em carvão ativado (TFca), são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com carvão ativado, taxa de filtração de 150 m³/m².d



Nota: A= cloreto férrico nível alto (80 mg/L); B= cloreto férrico nível baixo (20 mg/L); ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; FAP= Filtro Ascendente de Pedregulho; FAD=Filtro de Areia em fluxo Descendente; FDCA= Filtro Descendente de Carvão Ativado; Δ= execução de descarga de fundo intermediária; X= execução de retrolavagem do FAD; UNT= unidade nefelométrica de turbidez; Vazão: volume de efluente tratado no FAD

Pode ser observado nos resultados da Figura 30A que o efluente coletado após o FDCA apresentou turbidez < 1,0 UNT durante as 10h de carreira de filtração. Além disso, a vazão permaneceu constante por um período de 8,5h, exceto nos

períodos onde houve a execução das descargas de fundo intermediárias. Essas reduções eram esperadas devido ao corte no fornecimento de efluente proveniente de FAP por cerca de 15 minutos até o seu preenchimento completo.

O aumento na turbidez > 15 UNT determinou o fim da carreira de filtração do FAP por transpasse e colmatação no tempo 2,5h, o que corresponde a 2,5 vezes mais tempo de operação ininterrupta quando comparado ao teste sem o decantador. O aumento progressivo da turbidez no FAD, indicou o transpasse do FAP, o que apontou a necessidade de descargas de fundo intermediárias indicadas na Figura 30A.

Em 9,5h de operação foi encerrada a carreira de filtração do FAD devido ao aumento excessivo da turbidez (acima de 1,0 UNT) e diminuição da vazão para valores abaixo de 60% do valor inicial. Isso corresponde a mais de 4 vezes o tempo de operação do FAD quando comparado ao teste sem o decantador.

Para o tratamento apresentado na Figura 30B, pode ser observado que o efluente coletado após o FDCA apresentou turbidez $< 1,0$ UNT durante as 8h de carreira de filtração, indicando um bom resultado, pois se utilizou apenas $\frac{1}{4}$ do valor de coagulante do teste anterior.

O aumento na turbidez determinou o fim da carreira de filtração do FAP no tempo de 2,5h de operação, sendo necessário também a execução de descargas de fundo intermediárias, devido ao aumento progressivo da turbidez no FAD. Em 8,5h foi realizado a retrolavagem do FAD devido ao aumento excessivo da turbidez e diminuição da vazão para valores $< 60\%$ do valor inicial.

Entretanto, não foi evidenciada a saturação do FAP por excesso de lodo, supõe-se então que o decantador foi eficiente em conter a maior parte do lodo floculado. Além disso, os resultados para utilização de 80 e 20 mg/L de cloreto férrico não apresentaram uma variação pronunciada entre os tratamentos. Isso indica a possibilidade da utilização de 20 mg/L de cloreto férrico associado a tripla filtração.

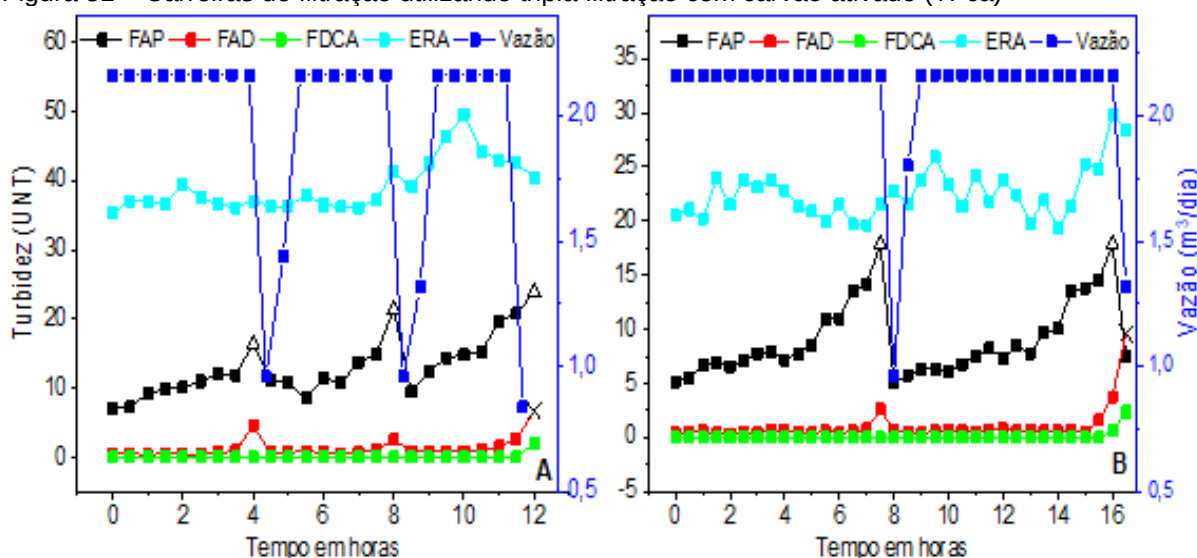
A Figura 31 apresenta as carreiras de filtração com 20 mg/L de cloreto férrico com taxa de filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$, utilizando tripla filtração com carvão ativado sob duas condições iniciais de diferente turbidez, sendo uma próxima de 20 UNT e outra próxima de 35 UNT.

Pode ser observado que o efluente final apresentou turbidez $< 0,5$ UNT durante 11,5 h de carreira de filtração. Isso corresponde a um aumento na ordem de 40% no tempo de execução da carreira de filtração utilizando taxa de filtração de 120

$\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ em relação aos tratamentos anteriores utilizando taxa de filtração de $150 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

Neste teste a turbidez (transpasse) determinou o final da carreira de filtração da FAP em 4,0 h, quando a turbidez era $> 15 \text{ UNT}$. A execução de uma descarga de fundo intermediária foi suficiente para obter valores $< 1,0 \text{ UNT}$ no FAD novamente nas próximas 4 h. A filtração no FAD foi encerrada devido a colmatção em 12 horas de operação, quando a vazão reduziu para $0,84 \text{ m}^3/\text{d}$.

Figura 31 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com carvão ativado (TFca)



Nota: $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$; $\text{pH} = 7,1 \pm 0,1$; gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} ; A= turbidez do efluente de reator anaeróbico de 35,4 a 49,6 UNT; B= turbidez do efluente de reator anaeróbico de 19,3 a 29,8 UNT. ERA: Efluente de Reator Anaeróbico; FAP= Filtro Ascendente de Pedregulho; FAD= Filtro de Areia em fluxo Descendente; FDCA= Filtro Descendente de Carvão Ativado; Δ : execução de descarga de fundo intermediária; X= execução de retrolavagem do FAD.

Para o tratamento de ERA com menor turbidez (Figura 31B), pode ser observado que o efluente final apresentou turbidez $< 0,01 \text{ UNT}$ durante 15,5h de carreira de filtração. Isso corresponde a um aumento de aproximadamente 46,6%, no tempo de execução da carreira de filtração, quando comparado os tratamentos com turbidez do ERA com 19,3 a 29,8 UNT em relação ao ERA com 35,4 a 49,6 UNT, sendo ambos os tratamentos com taxa de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

Para esse teste (Figura 31B) a turbidez determinou o final da carreira de filtração do FAP em 7,5h. Com uma descarga intermediária de fundo no FAP, foi possível obter uma carreira de filtração de 16h no FAD. A vazão de efluente permaneceu constante, exceto ao realizar descarga intermediária de fundo no FAP.

Entretanto, as características do efluente de reator anaeróbio podem variar consideravelmente dependendo das condições ambientais, do grau de contaminação do efluente inicial e principalmente da instalação e manutenção do reator anaeróbio.

Um exemplo desta variação foi observada em uma estação de tratamento de efluentes domésticos localizada em Bamroli, a qual é uma cidade do estado indiano de Gujarat, onde o efluente de reator anaeróbio variou de 166 a 294 UNT em experimentos realizados ao longo de um ano (MAKWANA; AHAMMED, 2016). Em outro estudo na cidade de Saharanpur no estado indiano de Uttar Pradesh, durante 4 meses a turbidez do efluente de reator anaeróbio variou de 35 a 60 UNT (TYAGI et al., 2009). Os valores de turbidez encontrados no efluente de reator UASB em uma estação de tratamento na cidade de Irati no estado do Paraná variaram entre 95 a 147 UNT (CAVALLINI et al., 2015). Já os valores de turbidez do efluente de reator anaeróbio de uma estação de tratamento de efluentes domésticos em Belo Horizonte - MG variou de 34 a 94 UNT (DORNELAS, 2008). Os valores de turbidez do efluente de reator anaeróbio na estação de tratamento de esgoto da Universidade de São Paulo em São Carlos variaram de 44 a 94 UNT (VALDEZ, 2016).

A melhora na eficiência do sistema de pós-tratamento causado pelo uso de efluente de reator anaeróbio de menor turbidez, pode ser explicada pelo fato de que a dosagem do coagulante necessária para neutralização da carga é diretamente proporcional a área superficial do coloide, sendo influenciada pelo número e distribuição dos tamanhos das partículas em suspensão. Portanto, a suspensão com maior número de partículas de menor dimensão necessita de maior dosagem de coagulante (LIBÂNIO, 2010).

Considerando o volume de água utilizado para a retrolavagem e o volume de efluente coagulado descartado nas descargas de fundo intermediárias, obteve-se cerca de 91% de água recuperada. Cavallini et al. (2016) utilizaram o pós-tratamento do efluente do reator anaeróbico por coagulação / oxidação, seguido de dupla filtração e obtiveram 65% de água recuperada. Comparando estes resultados, foi observado uma melhora acima de 25% no volume total de água recuperada.

Considerando que os valores de turbidez encontrados com frequência elevada na ETE Gertrudes estão entre 25 a 32 UNT, pode-se dizer que a taxa de filtração de 120 m³/m²d utilizando 20 mg/L seria adequada para o pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio. Além disso, as descargas de fundo intermediárias do

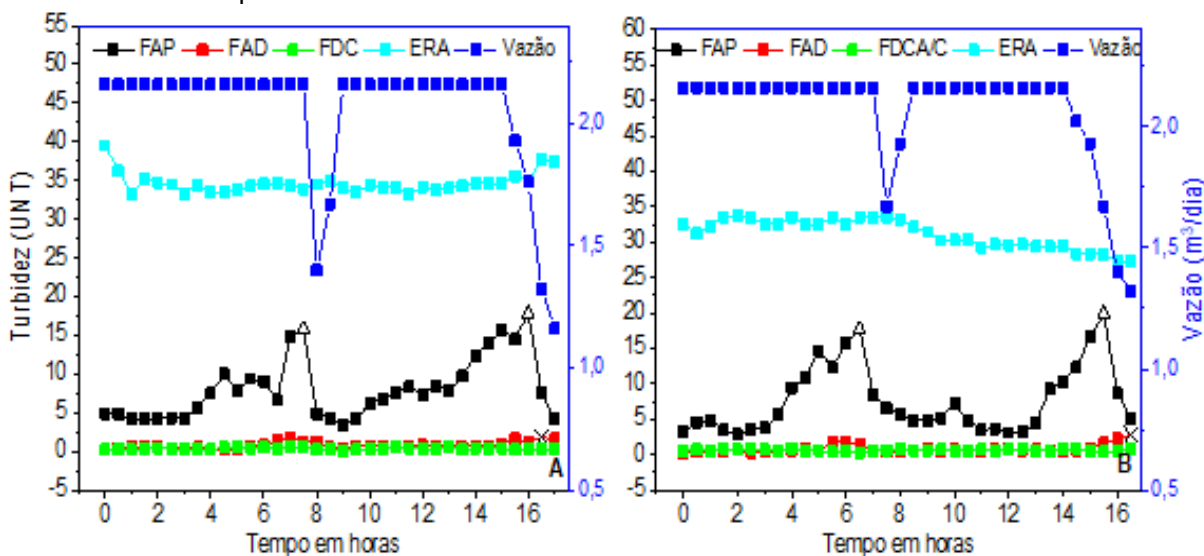
lodo sedimentado sob FAP, com o objetivo de evitar possível ressuspensão e arraste de flocos com a água decantada, permitiu maior duração das carreiras no FAD e FDCA sem prejuízo da qualidade da água recuperada.

Segundo Libânio (2010) e Di Bernardo et al. (2017) o maior o número de descargas de fundo intermediárias, resultam em carreiras de filtração com maior duração.

A partir dos resultados obtidos, a taxa de filtração de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ utilizando 20 mg/L foi escolhida para os próximos testes devido a utilizar uma quantidade reduzida de coagulante e tratar o maior volume de efluente possível sem afetar a qualidade do efluente final.

A Figura 32 apresenta as carreiras de filtração em dois testes. O primeiro teste realizado com tripla filtração usando filtro de clinoptilolita e posteriormente segundo teste com tripla filtração usando filtro misto de carvão ativado/clinoptilolita.

Figura 32 – Carreiras de filtração utilizando tripla filtração com filtro de clinoptilolita e filtro misto de carvão ativado/clinoptilolita



Nota: $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$; $\text{pH} = 6,9 \pm 0,2$; gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} . A= filtro de clinoptilolita; B= filtro misto de carvão ativado/clinoptilolita; ERA: Efluente de Reator Anaeróbio; FAP= Filtro Ascendente de Pedregulho; FAD= Filtro de Areia em fluxo Descendente; FDC= Filtro Descendente de Clinoptilolita; FDCA/C= Filtro Descendente de Carvão ativado / Clinoptilolita; Δ = execução de descarga de fundo intermediária; X= execução de retrolavagem do FAD.

Para o tratamento por tripla filtração com clinoptilolita (TFc), pode ser observado que o efluente final coletado apresentou turbidez $< 0,5 \text{ UNT}$ durante 17 h. Neste tratamento com clinoptilolita o final da carreira de filtração do FAP foi de 7,5 h e do FAD foi de 16,5h.

Para o tratamento por tripla filtração com filtro misto de carvão ativado/clinoptilolita (TFca/c), pode ser observado que o efluente final coletado apresentou turbidez $< 0,5$ UNT durante 16,5h de carreira de filtração. O fim da carreira de filtração no FAP foi em 6,5 h sendo realizada descarga de fundo intermediária e no FAD foi encerrada em 16,5 h. Sendo este tratamento equivalente ao observado no tratamento por TFca e a TFc.

As vantagens da operação com descargas de fundo intermediárias em pré filtros de pedregulho foram reportadas por diversos autores tais como Dantas & Di Bernardo (2006), Silva et al. (2012) e Queiroz et al. (2018), nos quais foram avaliados sistemas de dupla filtração com filtro ascendente de pedregulho.

Além de evitar a ocorrência do transpasse de turbidez, microalgas e cianobactérias no tratamento de águas e não sobrecarregar o FAD, o método de operação com descargas de fundo intermediárias permite a adoção de carga hidráulica menor, reduzindo a altura da unidade.

No geral, durante as carreiras de filtração neste trabalho, os tratamentos utilizados apresentaram eficiência de remoção de turbidez acima de 97%, tendo resultado de turbidez abaixo de 0,7 UNT no efluente tratado. Esses resultados foram semelhantes ao encontrado por Silva et al. (2015) e Queiroz et al. (2018), os quais estudaram o tratamento por dupla filtração para água de abastecimento.

Em geral, a turbidez adotada durante os tratamentos por tripla filtração são comparáveis ao obtido em estações de tratamento de água (ETA) de abastecimento, onde a turbidez não deve exceder 1,0 UNT para sistemas de filtragem direta de acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017b).

Através destes experimentos verificou-se melhora na remoção de turbidez quando comparada com estudos similares, tais como o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por flotação por ar dissolvido + UV (18 UNT), filtração em areia + UV (14 UNT) e Filtralite® + UV (18 UNT) (VOJTĚCHOVSKÁ ŠRÁMKOVÁ; DIAZ-SOSA; WANNER, 2018); pós-tratamento de efluente de reator UASB por eletrocoagulação (15,2 UNT) (MAKWANA; AHAMMED, 2016); pós-tratamento de efluente de reator UASB por processo oxidativo avançado utilizando H_2O_2 (13 UNT) (BHATTI et al., 2014) e pós-tratamento de efluente de UASB por microfiltração em fibra oca de fluoreto de polivinilideno (1,8 UNT) (JIN et al., 2016).

5.5 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TRATADO

A Tabela 7, apresenta os resultados das análises físico-químicas dos efluentes obtidos a partir da dupla filtração (DF), tripla filtração com carvão ativado (TFca) e tripla filtração com clinoptilolita (TFc).

Tabela 7 – Resultados físico-químicos para diferentes tratamentos do efluentes domésticos de reator anaeróbio. (Média $\pm$ Dp, n=3)

	ERA	DF	TFca	TFc
DQO (mg/L)	149,67 $\pm$ 4,04 ^c	26,33 $\pm$ 8,62 ^b	3,0 $\pm$ 2,0 ^{ab}	20,33 $\pm$ 4,51 ^b
DBO (mg/L)	80,71 $\pm$ 9,22 ^b	14,72 $\pm$ 3,7 ^{ab}	5,97 $\pm$ 0,42 ^a	5,34 $\pm$ 1,29 ^a
COD (mg/L)	52,9 $\pm$ 3,67 ^b	3,01 $\pm$ 0,27 ^a	2,34 $\pm$ 0,99 ^a	3,26 $\pm$ 0,65 ^a
LAS (mg/L)	14,33 $\pm$ 0,58	1,63 $\pm$ 0,21	< 0,1	< 0,1
SST (mg/L)	50,12 $\pm$ 7,91	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Turbidez (UNT)	29,23 $\pm$ 4,95 ^b	0,51 $\pm$ 0,19 ^a	< 0,01 ^a	< 0,01 ^a
P _{Total} (mg/L)	11,3 $\pm$ 0,8 ^c	3,3 $\pm$ 0,8 ^b	< 0,1 ^a	< 0,1 ^a
N _{total} (mg/L)	113,67 $\pm$ 8,96 ^c	89,10 $\pm$ 9,59 ^b	79,57 $\pm$ 12,12 ^b	6,97 $\pm$ 2,29 ^a
Nitrato (mg/L)	0,67	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Nitrito (mg/L)	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
N. amoniacal (mg/L)	69,0 $\pm$ 11,4 ^c	44,00 $\pm$ 4,6 ^b	46,67 $\pm$ 6,1 ^b	0,33 $\pm$ 0,6 ^a

Nota: Taxa de filtração de 120 m³/ m²d; pH= 7,0 $\pm$ 0,1; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; cloreto férrico= 20 mg/L. ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; COD= Carbono Orgânico Dissolvido; LAS= Linear Alquil Benzeno Sulfonato; SST= Sólidos Suspensos Totais; P_{Total}= fósforo total; N_{total}= nitrogênio total. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

Os valores de remoção para DQO foram de 82,4; 97,9 e 86,4% para DF, TFca e TFC, respectivamente, em relação ao efluente de reator anaeróbio. De acordo com esta variável não foi observado variação significativa entre os tratamentos por DF e TFC. Os valores observados para TFca de acordo com a análise de variância, foram menores em relação aos demais tratamentos avaliados.

A porosidade do carvão ativado (0,0601 cm³/g) é maior em relação à zeólitas (0,0455 cm³/g) e areia (0,0008 cm³/g), assim o carvão ativado tende a melhorar o processo de filtração em relação aos demais materiais utilizados, removendo mais eficientemente partículas suspensas de menor tamanho, o que pode ser responsável pela redução do valor da DQO.

A DQO mede, indiretamente, os equivalentes redutores que correspondem a elementos com baixo número de oxidação presentes na amostra. Em geral, a DQO

aumenta em amostras contendo substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. Em efluente doméstico é esperado que a fração orgânica seja predominante em relação a fração inorgânica reduzida, de modo que a DQO pode ser utilizada para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável, sem que ocorram grandes interferências nos resultados (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006). Embora a DQO seja amplamente utilizada no monitoramento dos efluentes em ETE (METCALF; EDDY, 2015), ela não é listada na Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, a qual se trata dos padrões de lançamento de efluentes.

Em estudo com efluente de reator anaeróbio, verificou-se que algumas substâncias reduzidas, tais como, lipídeos e amônia, não foram totalmente oxidadas durante o teste de DQO, indicando um valor experimental diferente do valor teórico esperado (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006). Assim, a DQO não pode ser utilizada como única variável de medida do conteúdo orgânico de uma amostra de efluente ou lixiviado, uma vez que tais fatores podem interferir no resultado das análises.

Como pode ser observado na Tabela 7, não houve diferença significativa entre os resultados de remoção de DBO 92,6 e 93,3% para TFca, respectivamente. De acordo com os padrões de lançamento de efluentes apresentados na Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011 a DBO não deve exceder 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% desta variável, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico.

É importante salientar que a Resolução Conama 357/2005 deve ser conjuntamente considerada com a Resolução Conama 430/2011, na qual prevalece a condição mais restritiva, seja o padrão de emissão ou o padrão de qualidade do corpo receptor. Considerando que para a classe de água doce apresentada na Resolução Conama 357/2005 o valor de DBO limite é de 10,0 mg/L. A tripla filtração foi capaz de produzir um efluente de excelente qualidade, uma vez que grande parte dos rios brasileiros estão contaminados e apresentam valor para DBO acima do limite estipulado na resolução em vigência.

Em geral, a DBO pode ser considerada uma medida de compostos orgânicos presentes no efluente que podem ser degradados biologicamente. Portanto, é

possível inferir que os tratamentos por DF, TFca e TFC contribuíram para a remoção de substâncias orgânicas possivelmente tóxicas para o ambiente. Isto pode ser confirmado pelas baixas concentrações de COD, que variaram de 2,34 a 3,26 mg/L, representando uma eficiência de remoção de carbono orgânico acima de 90,0%.

De acordo com a técnica utilizada para determinação do LAS, os pós-tratamentos por TFca e TFC removeram 100% deste contaminante. Entretanto, quando utilizado a DF a remoção de LAS diminuiu para cerca de 88%. A remoção de surfactantes aniônicos, como o LAS em reatores anaeróbios pode variar entre 2 a 18% (MUNGRAY; KUMAR, 2008). Estudos experimentais realizados com reator anaeróbio e pós-tratamento com lagoa de polimento demonstraram eficiências de remoção limitadas em 50% para LAS (CHERNICHARO et al., 2010), e remoções na ordem 77% em instalações com Biofiltro (MCAVOY; ECKHOFF; RAPAPORT, 1993). Nesse sentido, a adição de carvão ativado ou clinoptilolita ao processo foi eficiente para remover o LAS, quando comparados os resultados para DF.

O LAS pode aumentar a solubilidade de certos contaminantes orgânicos na fase aquosa (ZANOLETTI et al., 2017) dificultando o tratamento do efluente ou da água de abastecimento público, quando o efluente de ETE é lançado sem o devido tratamento em recursos hídricos, os quais são utilizados a jusante do ponto de lançamento como fonte de captação.

Embora as concentrações de LAS sejam limitadas pela Portaria de Consolidação nº 5 de setembro de 2017, a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, ela não é listada na Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, a qual trata dos padrões de lançamento de efluentes, portanto não é controlada com frequência em ETE, o que contribui possivelmente para o aumento da contaminação dos recursos hídricos.

Entretanto, quando considerado a Resolução Conama 357/2005 para água doce, o valor limite de 0,5 mg/L para substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno deve ser considerado. A tripla filtração foi capaz de produzir água de excelente qualidade em relação a concentração de tensoativo, uma vez que não foi detectado LAS no efluente final.

A remoção de SST foi > 99,6% para os três pós-tratamentos, indicando que os sistemas estudados são eficientes na remoção de material suspenso. Além disso,

a elevada eficiência na remoção da turbidez, > 98%, pode ser explicada pela formação de sólidos de massa suficientemente elevada durante a coagulação. Essa característica é importante para o tratamento do efluente, pois, durante a fase de coagulação, parte dos poluentes potencialmente tóxicos são incorporados aos flocos, os quais são removidos durante o tratamento. Além disso, as partículas coloidais que possivelmente permanecem em dispersão acabam sendo retiradas nos filtros subsequentes de cascalho, areia, carvão, entre outros (CAVALLINI et al., 2016; SILVA et al., 2019). O valor mínimo para remoção de sólidos suspensos totais é de 20% após o sistema de retirada de areia de acordo com a Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011 para o lançamento por emissário submarino, não sendo especificado o valor mínimo de remoção para emissão em rios e lagos. Sendo assim para os pós-tratamentos DF, TFca e TFC atendem as especificações quanto a esse parâmetro mesmo em áreas costeiras.

Para o fósforo total, se observou remoção de 100% para os tratamentos TFca e TFC quando considerado a técnica analítica avaliada. Entretanto, quando utilizado a DF a remoção de fósforo total diminuiu para cerca de 70%.

Quando comparados esses resultados a estudos similares, tais como, o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio utilizando coagulação/ precipitação/ radiação ultravioleta, com remoção na ordem de 52% para o fósforo (MONTEIRO et al., 2013), e o estudo para o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio por Biofiltro utilizando biocarvão, anel pall, cascalho, entre outros, no qual se obteve remoção de fósforo entre 31 a 42% (FORBIS-STOKES; ROCHA-MELOGNO; DESHUSSES, 2018), pode se dizer que a tripla filtração melhorou aproximadamente 45% a remoção de fosforo.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, o lançamento de efluentes, contendo fósforo em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público deve ser definido por um órgão ambiental competente, o qual poderá definir padrões específicos. Quando considerado a Resolução Conama 357/20 os valores de fosforo total podem variar de 0,02 a 0,18 mg/L a depender as condições do ambiente (Lêntico ou lótico) ou tempo de residência no ambiente intermediário. Nesse sentido não existe um valor específico, sendo que o padrão de lançamento de fósforo poderá variar de uma região para outra.

Em relação à concentração de nitrogênio total, pode ser verificado que os valores de remoção variaram entre 21,6; 30,0 e 93,8%, considerando os tratamentos por DF, TFca e TFc, respectivamente, em relação ao efluente de reator anaeróbio. Os valores de remoção para nitrato e nitrito foi de aproximadamente 100%, considerando a técnica analítica empregada na determinação destas variáveis.

Para o nitrogênio amoniacal, os valores variaram entre 44,00; 46,67 e 0,33% para DF, TFca e TFc, respectivamente. Considerando que o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal é de 20 mg/L de acordo com os padrões de lançamento de efluentes pela Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, verifica-se que apenas a TFc atenderia estes padrões.

O comportamento de remoção do nitrogênio amoniacal encontrado pode ser explicado pela forte afinidade da amônia com a água. Em geral, a remoção de nitrogênio amoniacal em filtros de areia é pouco provável, exceto para aplicação de biofiltros em areia fluidizada (DAVIDSON; HELWIG; SUMMERFELT, 2008). O carvão ativado é geralmente considerado ineficiente para remoção de nitrogênio amoniacal em meio aquoso (CAPODAGLIO; HLAVÍNEK; RABONI, 2015). Já a remoção de nitrogênio amoniacal pela clinoptilolita é baseado no mecanismo de troca iônica.

O equilíbrio em meio aquoso do nitrogênio amoniacal e zeólita natural pode ocorrer em um período de 5 minutos (KARAPINAR, 2009), sendo que para alguns casos o valor de remoção chega a ordem de 83% (HUANG et al., 2010). Além disso, a modificação de zeólita natural utilizando sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, pode aumentar a capacidade de remoção e obter taxas de troca iônica/adsorção ainda mais rápidas (LIN et al., 2013).

5.6 REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM DIFERENTES TRATAMENTOS ESTUDADOS

Para os tratamentos por DF, TFca e TFc não foi observada diferença significativa de acordo com a análise de variância em relação à remoção das concentrações de Fe, Cu, Zn, Co, Cd, Pb e Ni. Porém, foi observada diferença significativa de remoção destes metais entre o efluente do reator anaeróbio (ERA) e os demais tratamentos.

A Tabela 8 apresenta os resultados das determinações de dez íons metálicos

em relação aos efluentes produzidos DF, TFca e TFc.

Tabela 8 – Concentrações de íons metálicos pós-tratamento. (Média $\pm$ Dp, n = 3)

	ERA	DF	TFca	TFc
Fe ($\mu\text{g/L}$)	934,28 $\pm$ 227,789 ^b	493,767 $\pm$ 32,54 ^{ab}	524,920 $\pm$ 42,777 ^{ab}	384,34 $\pm$ 33,193 ^a
Al ($\mu\text{g/L}$)	695,867 $\pm$ 78,404 ^d	593,4 $\pm$ 69,217 ^c	247,850 $\pm$ 14,379 ^b	62,25 $\pm$ 23,587 ^a
Cu ($\mu\text{g/L}$)	612,314 $\pm$ 39,602 ^c	20,0 $\pm$ 2,674 ^{ab}	5,950 $\pm$ 0,95 ^a	15,34 $\pm$ 3,115 ^{ab}
Mn ($\mu\text{g/L}$)	231,087 $\pm$ 25,33 ^d	177,17 $\pm$ 38,084 ^c	12,148 $\pm$ 3,954 ^a	46,024 $\pm$ 6,392 ^b
Zn ($\mu\text{g/L}$)	202,821 $\pm$ 4,685 ^b	127,5 $\pm$ 18,487 ^a	98,921 $\pm$ 3,339 ^a	89,621 $\pm$ 12,102 ^a
Co ($\mu\text{g/L}$)	11,737 $\pm$ 0,647 ^b	6,543 $\pm$ 0,341 ^a	7,717 $\pm$ 0,634 ^{ab}	6,087 $\pm$ 0,915 ^a
Cd ($\mu\text{g/L}$)	22,747 $\pm$ 5,584 ^b	0,247 $\pm$ 0,03 ^a	0,121 $\pm$ 0,028 ^a	0,139 $\pm$ 0,018 ^a
Cr ($\mu\text{g/L}$)	273,467 $\pm$ 23,51 ^c	19,833 $\pm$ 2,293 ^b	3,003 $\pm$ 0,649 ^a	0,973 $\pm$ 0,276 ^a
Pb ($\mu\text{g/L}$)	25,297 $\pm$ 2,47 ^c	2,22 $\pm$ 0,473 ^{ab}	1,820 $\pm$ 0,444 ^a	2,723 $\pm$ 0,274 ^{ab}
Ni ($\mu\text{g/L}$)	101,367 $\pm$ 6,757 ^b	4,393 $\pm$ 1,126 ^a	1,757 $\pm$ 0,169 ^a	1,380 $\pm$ 0,461 ^a

Nota: ERA: Efluente de Reator Anaeróbio; DF: dupla filtração; TFca: tripla filtração com carvão ativado; TFc: tripla filtração com clinoptilolita; Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância

As concentrações de íons metálicos foram significativamente menores no tratamento por tripla filtração com carvão ativado Cu (99%), Mn (94%), Cd (99%), Cr (98%) e Ni (98) e no tratamento por tripla filtração com clinoptilolita (TFc) Al (91%), Cu (97%), Cd (99%), Cr (99%) e Ni (98%) indicando elevada remoção destes elementos potencialmente tóxicos. É necessário ressaltar que a dupla filtração também obteve bons resultados, apresentado remoção acima de 90% para o Cu, Cd, Cr, Pb e Ni.

Para o Cr não foi observada diferença significativa entre as concentrações dos tratamentos por TFca com 3,003 $\pm$ 0,649 $\mu\text{g/L}$ e TFc com 0,973 $\pm$ 0,276 $\mu\text{g/L}$. Porém, houve diferença significativa entre as concentrações de Cr no ERA e na DF em relação aos tratamentos por TFca e TFc. Para o Al foi observado diferença significava entre todos os tratamentos avaliados, sendo que a menor concentração encontrada foi observada no tratamento TFc.

As zeólitas apresentam elevada capacidade de troca catiônica para íons metálicos potencialmente tóxicos sob diferentes condições experimentais. Além disso, a clinoptilolita é uma das zeólitas naturais mais estudadas, e que tem recebido grande atenção devido à sua seletividade para uma grande variedade de espécies metálicas (MIHALY-COZMUTA et al., 2014). Outro material amplamente utilizado para remoção de íons metálicos é o carvão ativado, a qual foi demonstrado que a presença de

grupos funcionais contendo átomos de oxigênio em sua superfície desempenha um papel vital para a remoção dessa classe de contaminantes, pois esses grupos podem remover estes íons da solução por adsorção (NEJADSHAFIEE; ISLAMI, 2019).

Alguns íons metálicos são tóxicos para organismos aquáticos mesmo em nível traço. Quando consideradas as concentrações dos íons metálicos avaliados em relação aos padrões de lançamento dispostos na resolução 430 DE 13/05/2011, verifica-se que os valores propostos pelo CONAMA são na ordem de dezenas a centena de vezes maiores ao encontrado no efluente de reator anaeróbio.

Entretanto, diversos estudos toxicológicos (ALTENHOFEN et al., 2017; GUSSO-CHOUERI et al., 2018; PYLE; COUTURE, 2011; SFAKIANAKIS et al., 2015; TINCANI et al., 2019; WIRBISKY et al., 2014; WITESKA et al., 2014) vem demonstrando, que mesmo concentrações na ordem de unidades de partes por bilhão (PPB), podem causar efeitos deletérios ao ambiente. Devido estes estudos, os valores das concentrações para o lançamento de efluentes podem ser revisados.

A exposição de embriões e larvas de *Leuciscus idus* a 100 µg/L de Cd afetou o índice de mortalidade, tamanho corporal, várias morfometrias corporais e deformidades (curvaturas vertebrais e deformidades do saco vitelino) (WITESKA et al., 2014). Considerando que 100 µg/L de Cd no efluente seriam suficientes para causar efeitos deletérios em organismos aquáticos, e que os valores de Cd para os tratamentos por DF, TFca e TFc foram abaixo de 1,0 µg/L, pode se dizer os pós-tratamentos propostos reduziriam os impactos na vida aquática, causados por contaminação de Cd.

A exposição a concentrações ≤ 500 µg/L de Pb, causou formação irregular da cabeça, edema pericárdico, edema do saco vitelino e defeito notocordal em embriões de *Clarias gariepinus*. Em níveis inferiores a 100 µg/L de Pb, foi observada alteração de vários genes associados ao desenvolvimento do sistema nervoso em *Danio rerio*, sendo verificado que mesmo em concentrações na ordem de 10 µg/L, o Pb pode atuar como um agente tóxico para o neurotransmissor ácido gama-aminobutírico (WIRBISKY et al., 2014). Considerando os resultados obtidos, pode-se dizer que os tratamentos por DF, TFca e TFc apresentaram valores < 3,0 µg/L de Pb, e assim o efluente obtido por estes tratamentos teriam o menor impacto sobre a vida aquática, em relação ao Pb.

A toxicidade do Cr em peixes está relacionada às alterações hematológicas,

histológicas, morfológicas, inibição do crescimento, produção de espécies que reagem ao oxigênio e comprometimento da função imunológica (SFAKIANAKIS et al., 2015). Experimentos com *Oncorhynchus tshawytscha* expostos às concentrações de 24 a 266 µg/L de Cr em até 134 dias, comprovaram que o Cr afeta significativamente a sobrevivência e a taxa de crescimento desta espécie. Além disso, foi verificado ruptura do DNA em uma concentração de 24 µg/L (FARAG et al., 2006). Com base nestas informações o menor impacto sobre a vida aquática seria obtido pelo tratamento por TFca, que apresentou média de $0,973 \pm 0,276$ µg/L de Cr. Já o efluente de reator anaeróbio teria o maior impacto, uma vez que apresentou média de concentrações de $273,46 \pm 23,51$ µg/L de Cr.

O Ni atua como um agente tóxico para o sistema respiratório, em contraste com a maioria dos outros íons metálicos que desregulam o equilíbrio iônico preferencialmente nas guelras (PYLE; COUTURE, 2011). O Ni também reduz significativamente a eclodibilidade de ovos de *Danio rerio* a partir de 40 µg/L (DAVE; XIU, 1991). Considerando os dados obtidos, seria pouco provável a ocorrência de efeitos adversos para o lançamento dos efluentes de DF, TFca e TFc em relação ao Ni. Entretanto, para o efluente de reator anaeróbio, o qual apresentou concentração de $101,36 \pm 6,75$ µg/L de Ni, seria possível haver uma redução da natalidade de peixes no ambiente.

Em relação aos demais íons metálicos avaliados, o efeito da toxicidade sobre peixes é menor quando comparado ao Cd, Pb, Cr e Ni. Para o Cu foi observada redução da natalidade e aumento da taxa de mortalidade e deformidades corporais com o aumento gradual das concentrações entre 0,011 e 1,0 mg/L de Cu em *Danio rerio* e *Carassius auratus* (JOHNSON; CAREW; SLOMAN, 2007; KONG et al., 2013).

Para o Zn em concentrações entre 0,33 a 33,3 mg/L, foi observada dificuldade no desenvolvimento embrionário e deformidades da coluna vertebral em *Melanotaenia fluviatilis* (WILLIAMS; HOLDWAY, 2000).

Em relação ao Al, estudo com várias espécies de peixes, foi constatada mortalidade substancial quando expostas em concentrações médias na ordem de 402 µg/L, devido ao comprometimento da função íon reguladora branquial por espécies de catiônicas de AL^{3+} (POLÉO et al., 1997).

A exposição de *Salmo trutta* a 2 mg/L de Fe em pH 5 e 6 foi responsável por danos severos nos tecidos branquiais, com fusão das lamelas, hipertrofia do epitélio

e aumento do estresse respiratório (BURY; BOYLE; COOPER, 2011; PEURANEN et al., 1994).

Embriões e larvas de *Danio rerio* expostos ao cobalto em concentrações superiores a 60 µg/L afetou o índice de mortalidade em pH entre 7,5 a 7,7, e em *Salmo trutta fario* a partir 180 µg/L de Co produziu efeitos deletérios nas células do sangue (BLUST, 2011; DAVE; XIU, 1991).

A exposição aguda para concentrações entre 0,1 a 1,5 mmol de MnCl₂ (correspondente a cerca de 2,7 a 41,2 mg/L de Mn), é possivelmente capaz de induzir alterações na produção de células secretoras de muco, aparecimento de alterações histopatológicas no epitélio dos tecidos intestinais, redução da habilidade natatória, prejuízo na memória de longo prazo e aumento dos níveis de tirosina hidroxilase de adultos e larvas de *Danio rerio* (ALTENHOFEN et al., 2017).

Considerando estas informações, apenas o efluente de reator anaeróbio apresenta o maior potencial tóxico, sendo pouco provável a ocorrência de efeitos adversos sobre a vida aquática pela utilização ou lançamento no ambiente do efluente tratado por DF, TFca e TFc em relação às concentrações de Cd, Pb, Cr e Ni, Cu, Zn, Al, Fe, Co e Mn.

5.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL POR ENSAIOS BIOLÓGICOS

De modo a avaliar o potencial impacto sobre o ambiente aquático pelo reúso ambiental ou reúso potável indireto dos efluentes tratados por dupla e tripla filtração, foram realizados testes de ecotoxicidade. Devido ao elevado número de amostras necessárias para cada experimento (192 ovos viáveis na fase de gástrula), optou-se pela realização de um ensaio para cada condição de tratamento, a saber: ERA, DF, TFca e TFc. O impacto da exposição de *Rhamdia quelen* a efluentes tratados em cada fase dos indivíduos foi verificado pela multiplicação de suas probabilidades máximas de sobrevivência intrínsecas por um valor de impacto, que foi calculado dividindo-se a média de sobrevivência depois de 96 horas após fertilização (hpf) para cada tratamento pelo grupo controle.

O estudo experimental mostrou que o efluente de reator anaeróbio e os efluentes dos tratamentos por DF e TFca podem ter um impacto intenso na taxa de

sobrevivência da fase embrião-larval. A densidade populacional relativa, que é definida como o tamanho da população adulta dividida pelo tamanho médio da população em condições ideais, foi calculada para diferentes cenários (Tabela 9).

Tabela 9 – Taxas de sobrevivência média de *Rhamdia quelen* 96 hpf expostas a diferentes tratamentos, valores de impacto e probabilidades de sobrevivência

Tratamentos	96 hpf de sobrevivência (%)	Impacto	S ^A	b	S ^C
Controle	~ 72	1,00	0,6	0,80	0,65
ERA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DF	~ 10	0,14	0,08	0,11	0,09
TFca	~ 10	0,14	0,08	0,11	0,09
TFc	~ 87	1,22	0,73	0,97	0,79

Nota: ERA: Efluente de Reator Anaeróbio; DF: dupla filtração; TFca: tripla filtração com carvão ativado; TFc: tripla filtração com clinoptilolita.

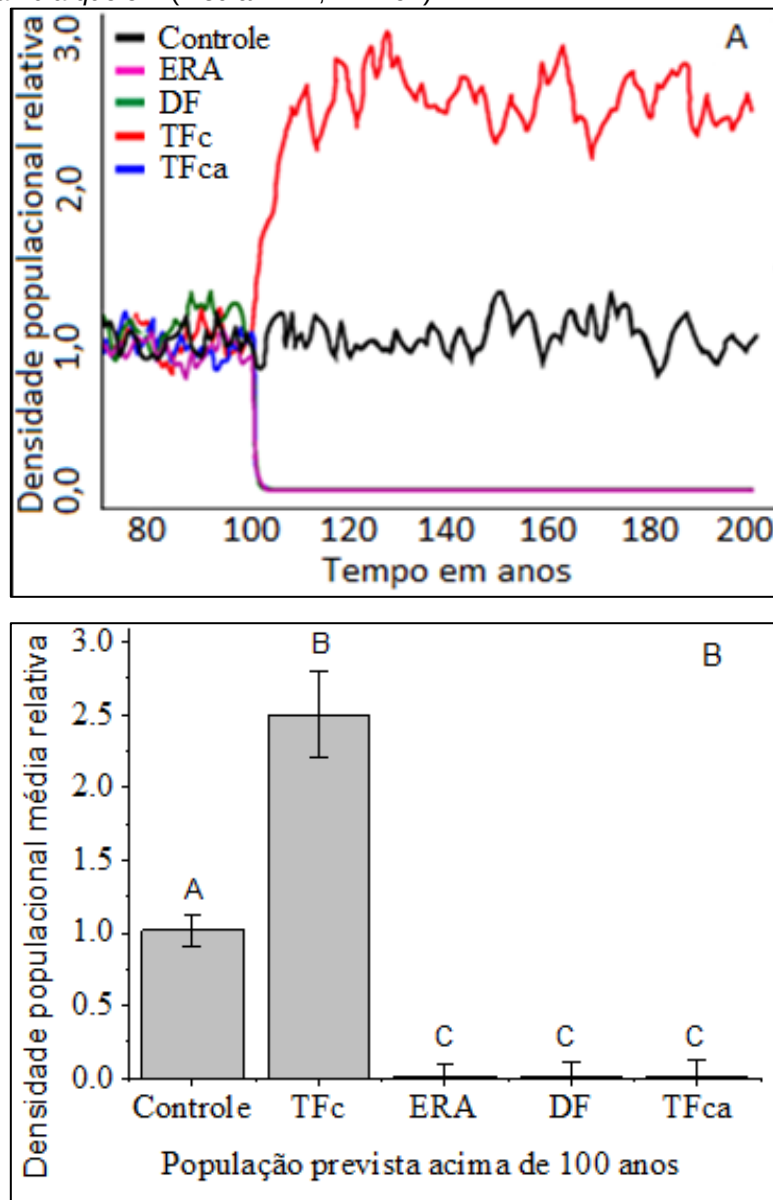
Como o valor do impacto causado pelo efluente, corresponde a razão da média de sobrevivência para cada tratamento experimental em relação à sobrevivência do grupo controle, pode-se verificar que para os tratamentos utilizando ERA, DF e TFca os valores foram próximos de zero, indicando elevado perfil tóxico para estes tratamentos. Porém, o impacto causado pelo tratamento usando o efluente TFc apresentou $> 1,0$, indicando a não toxicidade do efluente.

O valor máximo de S^A é equivalente a uma situação em que os poluentes não têm efeito e podem ser entendidos como a taxa de sobrevivência natural do embrião. Para o bagre prateado, Ferreira et al. (2001) relata o valor de S^A igual a 0,6 nos casos de piscicultura ou na ausência de poluentes. Quando o estágio embrião-larval é exposto a contaminantes potencialmente tóxicos, a probabilidade de sobrevivência diminui e pode até zerar (BRITO, 2015). Os valores máximos de sobrevivência naturais adotados aqui são os mesmos utilizados por Brito et al. (2017), sendo S^A = 0,6, b = 0,80 e S^C = 0,65. As probabilidades de S^A, b e S^C foram calculadas multiplicando o valor do impacto de cada grupo pelo valor máximo de sobrevivência natural em cada um dos três estágios da vida. Como apenas um dado experimental de sobrevivência foi produzido para a fase embrião-larval, assume-se que a intensidade do impacto é o mesmo para jovens e adultos.

A Figura 33 apresenta a evolução da população de peixes modelada matematicamente ao longo de 200 anos, onde os estágios adultos, juvenis e

embriões-larvais foram igualmente impactados pelos poluentes.

Figura 33 – Impacto do efluente de reator anaeróbio pós-tratado por dupla e tripla filtração sobre espécimes de *Rhamdia quelen*. (Média $\pm$ DP, n = 192)



Nota: A= Evolução temporal das densidades populacionais relativas de *Rhamdia quelen* considerando o impacto dos tratamentos Controle, ERA, DF, TFca e TFc; B= Média prevista da densidade populacional relativa de *Rhamdia quelen* ao longo de 100 anos para adultos e juvenis sendo proporcionalmente impactada como fase embrionária-larval. Letras iguais não diferem estatisticamente de acordo com a análise de variância. ERA= Efluente de Reator Anaeróbio; DF= dupla filtração; TFca= tripla filtração com carvão ativado; TFc= tripla filtração com clinoptilolita

Em um cenário não-perturbativo, a densidade populacional atinge um ponto em que ela oscila em torno de um valor fixo (o tamanho médio da população relativa).

Quando os impactos dos poluentes são considerados, a densidade populacional relativa pode ser alterada em relação ao grupo controle o qual é

apresentado na Figura 33 – A.

O teste de Kruskal-Wallis indicou que a densidade populacional relativa média observada em 100 anos para os grupos controle e TFc é significativamente diferente entre todos os outros grupos. Enquanto as populações impactadas pelo ERA, DF e TFca foram todos extintos em poucos anos e não diferiram entre si ($\chi^2 = 477,36$; $df = 4$; $p = 0$) (Figura 33-B).

De acordo com os resultados observados na modelagem matemática, se os efeitos observados pelos tratamentos de ERA, DF e TFca na taxa de sobrevivência do estágio embrião-larval forem equivalentes aos efeitos esperados em juvenis e adultos, então a população adulta diminuiria rapidamente e se extinguiria alguns anos após o contato dessas espécies com o efluente tratado por meio dessas técnicas.

Considerando as mesmas condições de exposição para o tratamento por TFc, não haveria influência sobre a densidade populacional relativa em relação ao grupo controle. A exposição de *Rhamdia quelen* na fase embrião-larval ao ERA, DF e TFca apresentou elevadas taxas de mortalidade, um resultado que aponta para o elevado potencial tóxico do esgoto doméstico, mesmo após o seu tratamento (HELMER; HESPANHOL, 1997).

De acordo com (BRITO et al., 2017), os estágios iniciais do ciclo de vida dos peixes são altamente sensíveis à exposição de contaminantes, portanto, têm sido amplamente utilizados em protocolos de toxicidade de efluentes. Os dados experimentais demonstram que diferentes intensidades de poluentes podem causar elevadas taxas de mortalidade durante a fase embrionária. As concentrações dos íons metálicos para o efluente de reator anaeróbio foram significativamente maiores ao encontrado nos demais efluentes (DF, TFca e TFc).

Caso as concentrações dos íons metálicos encontrados assumissem um fator limitante no ensaio toxicológico, seria de se esperar que a modelagem matemática demonstrasse um declínio em maior proporção da população de *Rhamdia quelen* apenas para o tratamento com efluente de reator anaeróbio, o que não foi observado.

Considerando que para a maioria dos íons metálicos a análise de variância demonstrou similaridade dos valores para os tratamentos DF, TFca e TFc, portanto, seria esperado um comportamento semelhante em relação ao ensaio toxicológico.

Entretanto, houve um declínio da população relativa de peixes nos tratamentos por DF e TFca, e um comportamento inverso para TFc. Essa observação

indica que as variações das concentrações dos íons metálicos encontrados em todos os efluentes avaliados podem não afetar esta espécie de maneira aguda.

Porém, as concentrações de nitrogênio amoniacal em relação aos tratamentos com ERA (69,0), DF (44,0), TFca (46,6) e TFc (0,33) em mg/L apresentam a mesma tendência observada nos ensaios de toxicidade, e possivelmente causaram a letalidade. Essa hipótese é sustentada pelo fato de apenas o tratamento por TFc não apresentar letalidade no teste de toxicidade, sendo o único tratamento a apresentar remoção de nitrogênio amoniacal.

5.8 AVALIAÇÃO DA DESINFECÇÃO DO EFLUENTE PÓS-TRATADO UTILIZANDO ÁCIDO PERACÉTICO E HIPOCLORITO DE CÁLCIO

Os resultados físico-químicos e microbiológicos dos tratamentos por tripla filtração utilizando carvão ativado (TFca), clinoptilolita (TFc), carvão ativado/clinoptilolita (TFca/c) e após desinfecção com cloro livre e ácido peracético são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados físico-químicos e microbiológicos para os tratamentos por TFca, TFc e TFca/c e desinfecção. (Média $\pm$ Dp, n=3)

TFca	ERA	(Continua)			
		Cloro livre		Ácido peracético	
		0,8	1,6	4	8
DQO (mg/L)	176,5 $\pm$ 23,3	< 1,0	< 1,0	8,4 $\pm$ 1,7	9,6 $\pm$ 0,6
COD (mg/L)	40,7 $\pm$ 3,1	1,3 $\pm$ 0,1 ^c	1,3 $\pm$ 0,2 ^c	4,7 $\pm$ 0,4 ^b	8,6 $\pm$ 0,6 ^a
DBO (mg O ₂ /L)	80,5 $\pm$ 7,9	< 1,0	< 1,0	1,7 $\pm$ 0,2	2,1 $\pm$ 0,3
LAS (mg/L)	14,0 $\pm$ 1,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Turbidez (UNT)	38,2 $\pm$ 2,6	0,45 $\pm$ 0,01 ^a	0,35 $\pm$ 0,03 ^a	0,31 $\pm$ 0,01 ^a	0,29 $\pm$ 0,02 ^a
Cor (uH)	385 $\pm$ 63,14	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
SST (mg/L)	90,5 $\pm$ 7,9	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
P _{Total} (mg/L)	8,5 $\pm$ 0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
N. amoniacal (mg/L)	55,0 $\pm$ 4,2	41,5 $\pm$ 2,1 ^a	39,5 $\pm$ 2,2 ^a	38,5 $\pm$ 0,7 ^a	35,5 $\pm$ 0,7 ^a
Nitrito (mg/L)	0,03 $\pm$ 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nitrato (mg/L)	0,82 $\pm$ 0,04	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
N _{total} (mg/L)	87,5 $\pm$ 11,5	56,0 $\pm$ 1,0 ^a	56,5 $\pm$ 8,5 ^a	58,0 $\pm$ 12,0 ^a	55,5 $\pm$ 3,5 ^a
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	6,36 $\pm$ 5,75	ND	ND	ND	ND
C.T (UFC/100 mL)	6,63 $\pm$ 6,18	ND	ND	ND	ND

Tabela 11 – Resultados físico-químicos e microbiológicos para os tratamentos por TFca, TFc e TFca/c e desinfecção. (Media $\pm$ Dp, n=3)

TFc	ERA	(Conclusão)			
		Cloro livre		Ácido peracético	
		0,8	1,6	4	8
DQO (mg/L)	162,33 $\pm$ 6,50	29,33 $\pm$ 1,52 ^b	31,33 $\pm$ 2,08 ^b	47,33 $\pm$ 3,51 ^a	52,33 $\pm$ 2,51 ^a
COD (mg/L)	65,03 $\pm$ 6,3	5,02 $\pm$ 0,17 ^c	5,30 $\pm$ 0,18 ^c	7,58 $\pm$ 0,05 ^b	18,89 $\pm$ 0,46 ^a
DBO (mg O ₂ /L)	137,22 $\pm$ 33,33	4,97 $\pm$ 1,95 ^a	4,52 $\pm$ 0,56 ^a	3,53 $\pm$ 0,91 ^a	5,13 $\pm$ 0,29 ^a
LAS (mg/L)	9,16 $\pm$ 1,04	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Turbidez (UNT)	48,84 $\pm$ 15,24	0,33 $\pm$ 0,31 ^a	0,38 $\pm$ 0,12 ^a	0,53 $\pm$ 0,03 ^a	0,73 $\pm$ 0,10 ^a
Cor (uH)	304,6 $\pm$ 19,50	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
SST (mg/L)	41,3 $\pm$ 8,08	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
P _{Total} (mg/L)	7,86 $\pm$ 0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
N. amoniacal (mg/L)	38,86 $\pm$ 4,44	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrito (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nitrato (mg/L)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
N _{total} (mg/L)	54,16 $\pm$ 2,08	4,5 $\pm$ 0,36 ^a	2,93 $\pm$ 0,51 ^a	4,1 $\pm$ 0,45 ^a	4,5 $\pm$ 1,08 ^a
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	6,19 $\pm$ 5,32	ND	ND	ND	ND
C.T (UFC/100 mL)	7,91 $\pm$ 7,62	ND	ND	3,05 $\pm$ 3,09	2,63 $\pm$ 2,57
TFca/c	ERA	Cloro livre		Ácido peracético	
		0,8	1,6	4	8
DQO (mg/L)	148,67 $\pm$ 19,22	< 1,0	< 1,0	11,66 $\pm$ 5,05	16,3 $\pm$ 3,05
COD (mg/L)	71,71 $\pm$ 9,8	1,68 $\pm$ 0,06 ^c	1,77 $\pm$ 0,06 ^c	8,58 $\pm$ 0,32 ^b	17,9 $\pm$ 0,96 ^a
DBO (mg O ₂ /L)	95,05 $\pm$ 4,21	< 1,0	< 1,0	1,4 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,3
LAS (mg/L)	7,66 $\pm$ 1,52	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Turbidez (UNT)	38,8 $\pm$ 2,32	0,43 $\pm$ 0,08 ^a	0,38 $\pm$ 0,18 ^a	0,32 $\pm$ 0,06 ^a	0,36 $\pm$ 0,15 ^a
Cor (uH)	240,0 $\pm$ 33,45	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
SST (mg/L)	33,66 $\pm$ 9,07	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
P _{Total} (mg/L)	7,33 $\pm$ 1,52	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
N. amoniacal (mg/L)	42,53 $\pm$ 2,54	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrito (mg/L)	0,228 $\pm$ 0,054	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nitrato (mg/L)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
N _{Total} (mg/L)	62,66 $\pm$ 4,16	5,87 $\pm$ 1,68 ^a	7,33 $\pm$ 2,29 ^a	6,97 $\pm$ 1,68 ^a	7,70 $\pm$ 1,10 ^a
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	6,14 $\pm$ 5,45	ND	ND	ND	ND
C,T (UFC/100 mL)	7,70 $\pm$ 6,53	ND	ND	ND	ND

Nota: Taxa de filtração de 120 m³/m²d; pH= 6,9 $\pm$ 0,2; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; cloreto férrico= 20 mg/L; ND= não detectado; N_{total}= nitrogênio total; PT= fósforo total; C. T= coliformes totais; Valores para *E. coli* e C.T são apresentados em logaritmo; ERA= Efluente de Reator Anaeróbico; TFca= tripla filtração com carvão ativado; TFc= tripla filtração com clinoptilolita; TFca/c= tripla filtração com carvão ativado e clinoptilolita; Letras iguais não diferem estatisticamente.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 10, quando utilizado o tratamento por TFca, pode ser verificado para a DQO valores $< 1,0$ mg/L, usando cloro livre e valores < 10 mg/L, quando utilizado o APA, indicando remoções acima de 94% para esta variável. Estes resultados foram similares ao apresentado anteriormente sem a adição do oxidante para filtros com mesma característica, com remoção no valor de 97,9%. Como os tratamentos variam pela adição do oxidante, pode-se verificar um aumento no valor da DQO na ordem de 8 mg/L para o tratamento utilizando APA, o que não ocorreu no tratamento utilizando hipoclorito.

Para o TFc, pode ser verificado a DQO com valores próximos a 30 mg/L usando hipoclorito o que representa uma remoção na ordem de 80%. Quando utilizado APA, foi observado valores próximos a 50 mg/L na DQO, indicando remoções na ordem de 65% desse mesmo parâmetro. Quando comparado ao valor anterior de 85% para o tratamento utilizando TFc sem a adição de oxidante, pode-se verificar um aumento na ordem de 15% no valor da DQO quando utilizado 8 mg/L de APA.

Para o TFca/c, pode ser verificado a DQO com valores inferiores a 1,0 mg/L, quando utilizado hipoclorito e valores acima de 11 mg/L usando APA. Estes resultados são similares ao encontrado para o filtro TFca.

Em geral, os tratamentos com carvão ativado foram mais eficientes na remoção de DQO, uma vez que foi obtido melhor desempenho quando comparado os tratamentos TFca, TFc e TFca/c. Essa diferença de desempenho em relação à remoção da DQO, é devida à estrutura química e às propriedades da superfície de carvão ativado. A presença de cargas ligeiramente positivas dispostas sobre a sua superfície, conferem ao carvão ativado, condições específicas de interação com espécies reduzidas, ocorrendo o processo de adsorção destes contaminantes (PANDIT; KUMAR, 2019).

Entretanto, quando comparados os tratamentos em relação aos agentes oxidantes, foi verificado o aumento da DQO para a utilização do APA. Este oxidante é uma mistura quaternária em equilíbrio, formada por ácido peracético, peróxido de hidrogênio, ácido acético e água (SILVA et al., 2020), o que explica o aumento no valor DQO.

De acordo com a estequiometria teórica da decomposição do APA para uma concentração de 5 mg/L, seriam formados 13 mg/L de ácido acético, resultando em uma DQO na ordem de 14 mg/L (KITIS, 2004).

Entretanto, de acordo com os resultados obtidos por Cavallini et al. (2013a), a adição de 10 mg/L de APA ao efluente de reator anaeróbio aumenta 20 mg/L na DQO.

Além disso, o ácido acético é facilmente biodegradado, sendo considerado uma possível fonte de nutrientes para microrganismos persistentes no efluente (LAZAROVA et al., 1998).

De acordo com (CAVALLINI et al., 2013), pode-se observar que o uso de APA exige cautela no que diz respeito ao aumento de material orgânico, uma vez que sua aplicação em efluentes que já apresentam elevados valores de DQO pode ser contraindicada, e mesmo em efluentes com baixa DQO, dosagens até 10 mg/L são os mais ideais.

Em relação aos resultados de COD, foram observadas concentrações < 1,5 mg/L para os tratamentos com hipoclorito e valores > 4 mg/L para tratamentos com APA, quando avaliada a TFca. Para os tratamentos realizados por TFc, os valores de COD foram próximos de 5,0 mg/L com hipoclorito de cálcio e acima de 7,0 mg/L utilizando APA. Quando considerado o tratamento por TFca/c, os valores de COD foram < 2,0 mg/L para os tratamentos com hipoclorito e > 8,0 mg/L para os tratamentos com APA.

Os resultados de COD seguem a mesma tendência do observado para a DQO, ou seja, os tratamentos TFca e TFca/c apresentaram melhores remoções de COD. Em relação aos oxidantes, pode-se verificar também que a utilização do APA aumentou o valor do COD nos tratamentos avaliados.

Além disso, pode ser observado que para os tratamentos utilizando carvão ativado (TFca e TFca/c) e APA, a variação dos valores do COD seguem na mesma grandeza das concentrações de DQO e são condizentes aos valores esperados, de acordo com o proposto por Cavallini et al. (2013a).

Entretanto, quando utilizado apenas a clinoptilolita (TFc) e APA, pode ser verificado que os valores de DQO correspondem a mais de 3 vezes o valor do COD, e para os tratamentos utilizando TFc e hipoclorito, pode ser observado valores na ordem de 6 vezes para a DQO em relação ao COD.

Em geral, o carvão ativado modificado e não modificado é mais eficiente que as zeólitas para remoção de substâncias reduzidas presentes no efluente (MICOLI; BAGNASCO; TURCO, 2014), os quais estão presentes em efluentes domésticos, e

podem causar alteração nos valores da DQO.

Os valores da DBO foram relativamente pequenos e muito próximos para ambos os tratamentos de oxidação. Quando comparados os valores entre as características dos materiais, apenas os tratamentos por TFc, apresentaram valores na ordem de 5 mg/L de DBO. Para os tratamentos TFca e TFca/c utilizando hipoclorito de cálcio os valores foram $< 1,0$ mg/L de DBO. Já para os tratamentos TFca e TFca/c utilizando APA os valores ocorreram na ordem de 2,0 mg/L de DBO.

De acordo com Dai et al. (2013), a cloração de efluentes domésticos em concentrações variadas entre 0 a 30 mg/L não é suficiente para alterar significativamente o valor da DBO. Segundo os mesmos autores, quando comparadas amostras cloradas e não cloradas, foi verificado que as diferenças aumentam ou diminuem aleatoriamente em até 20% do valor na DBO. A utilização do APA em concentrações na ordem 2 mg/L para desinfecção de um efluente secundário proporcionou a redução da DBO de 41 para 36 mg/L (STAMPI; DE LUCA; ZANETTI, 2001). Em outro estudo, foi verificada a diminuição da DBO de 23 para 16 mg/L quando utilizado 5 mg/L de APA para o tratamento de efluente doméstico (BALDRY et al., 1995).

Entretanto, de acordo com os resultados obtidos por Cavallini et al. (2013a), o efluente secundário tratado com APA não apresentou variação significativa na DBO com a adição de até 30 mg/L de APA.

Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com o observado na literatura, visto que a concentração de APA utilizado foi inferior a 10 mg/L, logo, não seriam esperadas variações significativas da DBO para os tratamentos utilizando APA.

Os valores de LAS, turbidez, cor e SST foram $< 0,1$ mg/L, $< 1,0$ UNT, $< 1,0$ uH e $< 1,0$ mg/L, respectivamente para todos os tratamentos. Em geral, as remoções destes parâmetros foram superiores a 99%. Isso pode ser explicado pelo processo de coagulação/ decantação e pela retenção de partículas coloidais e sólidos dissolvidos na areia, carvão ativado e clinoptilolita (AGUIAR et al., 2007; BRATBY, 2016; CAVALLINI et al., 2016).

Como os valores destes parâmetros foram similares ao encontrado nos testes sem a adição dos oxidantes, é possível inferir que o processo de oxidação nas concentrações dos reagentes utilizados não teve efeito significativo sobre o processo

final nas condições avaliadas.

Em relação ao fósforo total, foi observado valores na ordem de 100% de remoção quando considerado o limite de quantificação de 0,1 mg/L da técnica analítica, para os tratamentos por tripla filtração. Como estes valores são similares ao encontrado nos tratamentos sem a adição dos oxidantes, supõe-se que as adições de hipoclorito e APA não influenciaram os resultados para o fósforo total nas aplicações avaliadas.

Isso pode ser explicado pelo processo de coagulação realizado na fase inicial do pós-tratamento, o qual contribuiu significativamente para a remoção total de fósforo, devido à possível formação de hidratos férricos.

Além disso, pode ocorrer a incorporação de fosfato nas estruturas de óxidos hidratados, formação de fosfatos catiônicos mistos e fosfato férrico que foram removidos por decantação e filtração (METCALF; EDDY, 2015).

As concentrações de nitrito e nitrato foram muito baixas no efluente de reator anaeróbio, sendo removidos possivelmente nas etapas iniciais dos processos.

Entretanto, a adição dos oxidantes poderia ter convertido parte nitrogênio orgânico residual ou uma parcela de amônia em nitrito e nitrato por oxidação.

Conforme verificado nos resultados apresentados na Tabela 10, essa hipótese foi descartada, pois, não foram encontrados nitrito e nitrato no efluente final.

Para o nitrogênio amoniacal, considerando o tratamento por TFca, a remoção observada variou entre 24,5 e 35,4%, não sendo observado uma variação significativa entre os tratamentos utilizando hipoclorito de cálcio e APA.

Estes valores são similares ao encontrado, os quais apresentaram remoção de nitrogênio amoniacal de cerca de 32% no tratamento sem a adição dos oxidantes. Isso indica que, o nitrogênio amoniacal foi removido possivelmente pelo processo de coagulação e filtração.

Para os demais tratamentos (TFc e TFca/c), foi observada remoção na ordem de 100% quando considerada a técnica analítica aplicada, indicando que o filtro de clinoptilolita foi eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal.

O nitrogênio amoniacal pode ser convertido em cloraminas durante o processo de cloração (PRESSLEY; BISHOP; ROAN, 1972). Já a monocloramina pode ser oxidada ao nitrogênio molecular pelo cloro em condições levemente alcalinas.

Além disso, outros produtos finais, como nitrato e tricloreto de nitrogênio,

podem ser formados durante o processo de desinfecção usando um forte agente oxidante, como cloro ou APA (CAVALLINI et al., 2016; MITCH; SEDLAK, 2002; PRESSLEY; BISHOP; ROAN, 1972; SHAH et al., 2015b).

Para os tratamentos por TFc e TFca/c, o nitrogênio amoniacal foi removido durante o processo de filtração. Essa hipótese é confirmada pela comparação entre os resultados similares dos estudos com oxidação e sem oxidação.

Além disso, não foi verificada a presença de amônia nos tratamentos por TFca/c e TFc. Diante destas considerações, supõe-se que as concentrações dos oxidantes não foram suficientes para que ocorresse a oxidação de nitrogênio amoniacal para outras espécies nitrogenadas.

Quando considerada a remoção do nitrogênio total para os tratamentos por TFca, não foi observada variação significativa das concentrações pelas análises de variância, sendo removidos cerca de 30% com ou sem a adição de oxidantes. Também não foi observada variação significativa das concentrações para o tratamento utilizando TFc, sendo verificadas remoções de nitrogênio total entre 91,69 a 94,59%, e para os tratamentos TFca/c, os valores variaram entre 87,7 a 90,6%.

O nitrogênio total é a soma de nitrogênio orgânico, nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal. O nitrogênio orgânico inclui materiais naturais, como proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos e ureia, e numerosos materiais orgânicos sintéticos. É comum encontrar concentrações de nitrogênio orgânico em efluentes domésticos acima 20 mg/L (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

Em um estudo com águas residuais sintéticas foi observada remoção do nitrogênio total de até 72% utilizando um tratamento em reator de biofilme de batelada sequencial (CANTO et al., 2008).

A remoção do nitrogênio total foi de aproximadamente 50% no processo biológico de lodo ativado (NOURMOHAMMADI et al., 2013).

A eficiência na remoção de espécies nitrogenadas em filtros de areia são diretamente correlacionadas à taxa de filtração, podendo atingir remoção de nitrogênio total na ordem de 67% em filtros lentos de areia (NAKHLA; FAROOQ, 2003).

Em um estudo com efluentes domésticos coletados em tanque de decantação e tratado com clinoptilolita foi observada remoção de nitrogênio total na ordem de 74% (ZHOU et al., 2017).

Em outro trabalho com clinoptilolita foi verificado que o efeito microbiano

associado a superfície do material foi responsável por até 16,42% da eficiência na remoção para o nitrogênio total (YUAN et al., 2018). Quando comparados os resultados encontrados neste trabalho aos resultados apresentados na literatura para diversas tecnologias, pode se dizer que a TFc e TFca/c foram eficientes na remoção de nitrogênio total.

De acordo com os resultados obtidos, a inativação de *E. coli* foi na ordem de 100% para todos os tratamentos. Para coliformes totais foi observado 100% de remoção, exceto para tratamento por TFc que apresentou remoção >99%. Isso indica que as concentrações avaliadas são suficientes para desinfecção do efluente.

A inativação total de *E. coli* e C.T foi observada nas duas dosagens de hipoclorito avaliadas. A cloração é o método de desinfecção de efluentes mais utilizados em ETE no mundo (HUNTER et al., 2018; TYAGI et al., 2010).

No entanto, o ácido peracético também foi testado, porque tem sido utilizado em diversas atividades industriais como oxidante alternativo (CAVALLINI et al., 2016; MCFADDEN et al., 2017).

Isso indica que o processo de desinfecção foi eficiente, mesmo com menores concentrações de APA.

5.9 VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE FINAL DO EFLUENTE PÓS-TRATADO

As análises da qualidade do efluente final foram realizadas em parceria com a SANEPAR. Devido ao elevado custo, foi escolhida apenas a melhor condição de tratamento para ser avaliada nessa etapa.

O tratamento selecionado foi a tripla filtração com carvão ativado/clinoptilolita (TFca/c) utilizando 1,6 mg/L de cloro livre e 20 mg/L de cloreto férrico, por apresentar ótimos resultados de remoção dos principais parâmetros, além de atender à exigência de adição de cloro em diretrizes de reúso.

Considerando que a classe de reúso potável deve atender os padrões de potabilidade da água de abastecimento, foram realizadas análises de acordo com a Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, sendo os resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados de qualidade para a TFca/c utilizando 1,6 mg/L de cloro livre

Parâmetros	Resultados	Continua VMP
Aldrin + Dieldrin (µg/L)	< 0,0050	0,03
Benzeno (µg/L)	< 0,5000	5,0
Benzopireno (µg/L)	< 0,0025	0,7
Clordano (µg/L)	< 0,0050	0,2
Eldrin (µg/L)	< 0,0025	0,6
Lindano (µg/L)	< 0,0025	2,0
Pentaclorofenol (µg/L)	< 0,0500	9,0
Tetracloreto de Carbono (µg/L)	< 0,5000	4,0
Tetracloroeteno (µg/L)	< 0,5000	40,0
Tricloroeteno (µg/L)	< 0,5000	20,0
1,1 - Dicloeteno (µg/L)	< 0,5000	30,0
1,2 - Dicloeteno (µg/L)	< 0,5000	10,0
2,4 - Ácido diclorofenoxiacético (µg/L)	< 0,5000	30,0
2,4,6 Triclorofenol (µg/L)	< 10,000	200,0
Trifluralina (µg/L)	< 0,0025	20,0
DDT + DDE + DDD (µg/L)	< 0,0075	1,0
Etilbenzeno (µg/L)	0,5000	200,0
Tolueno (µg/L)	< 0,5000	170,0
Xileno (µg/L)	< 1,5000	300,0
Endosulfan (µg/L)	< 0,0075	20,0
Acrilamida (µg/L)	< 0,3000	0,5
Diclorometano (µg/L)	< 0,5000	20,0
Estireno (µg/L)	< 0,5000	20,0
Triclorobenzeno (µg/L)	< 1,5000	20,0
Alacloro (µg/L)	< 0,0025	20,0
Atrazina (µg/L)	< 0,0025	2,0
Glifosato (µg/L)	< 25,0000	500,0
Metolacloro (µg/L)	< 0,0025	10,0
Simazina (µg/L)	< 0,0025	2,0
Ácido 2,4,5 - Triclorofenoxiacético (µg/L)	< 0,5000	30,0
Arsênio (mg/L)	< 0,0050	0,01
Bário (mg/L)	0,0600	0,7
Cádmio (mg/L)	< 0,0010	0,005
Chumbo (mg/L)	< 0,0050	0,01
Cromo (mg/L)	< 0,0100	0,05
Manganês (mg/L)	< 0,0100	0,1
Mercúrio (mg/L)	< 0,0002	0,001

Tabela 13 – Resultados de qualidade para a TFca/c utilizando 1,6 mg/L de cloro livre

		Conclusão
Selênio (mg/L)	< 0,0050	0,01
Zinco (mg/L)	< 0,0500	5,0
Antimônio (mg/L)	< 0,0010	0,005
Níquel (mg/L)	< 0,0100	0,07
Uranio (mg/L)	< 0,0050	0,03
Ferro dissolvido (mg/L)	< 0,0300	0,3
Alumínio dissolvido (mg/L)	< 0,0500	0,2
Cobre dissolvido (mg/L)	< 0,0050	2,0
Cianetos (mg/L)	< 0,010	0,07
Nitrato (mg/L)	< 5,00	10,0
LAS (mg/L)	< 0,250	0,5
Sulfatos (mg/L)	29,5	250
Nitrito (mg/L)	< 0,200	1,0
Sulfeto de Hidrogênio (mg/L)	< 0,010	0,1
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	623,0	1000,0
Sólidos suspensos totais (mg/L)	< 1,0	-
Turbidez (UNT)	0,32	5
Cloro residual (mg/L)	1,1	-
Cor (uH)	< 1,0	15
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	ND	Ausência
C.T (UFC/100 mL)	ND	Ausência

Nota: Taxa de filtração de 120 m³/m²d; gradiente de mistura rápida= 300 s⁻¹; cloreto férrico= 20 mg/L.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, para todos os parâmetros avaliados em relação ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, não foram detectados ou estão abaixo do limite estipulado pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.

Além disso, não foi observada a formação de subprodutos de desinfecção, tais como, os trihalometanos. Isso indica que o efluente tratado por TFca/c – hipoclorito de cálcio tem qualidade equivalente ao encontrado em águas potáveis, ampliando consideravelmente o potencial do reúso do efluente de reator anaeróbio.

Devido à maior carga orgânica dos efluentes tratados em reatores UASB, as concentrações de subprodutos de desinfecção (trihalometanos -THM tais como: triclorometano, diclorometano, bromodiclorometano, entre outros) por cloração são geralmente elevadas.

Em geral, as concentrações de THM foram altamente correlacionadas com os valores de carbono orgânico total (TOC). Pressupõe-se então, que o aumento de TOC pode aumentar as probabilidades de formação de THM. Além disso, estudos recentes indicam que a mesma tendência foi encontrada em relação aos valores de DBO e DQO (TAK; KUMAR, 2017).

As concentrações de THM são um importante parâmetro de saúde pública, estando disponíveis em diferentes diretrizes ao redor do mundo.

Entretanto, as informações sobre a formação de THM durante a cloração de efluentes domésticos, ainda são limitadas (MATAMOROS; MUJERIEGO; BAYONA, 2007; TAK; KUMAR, 2017).

Como não há diretrizes específicas para o controle de contaminantes orgânicos, tais como os THM em efluentes domésticos tratados para reúso, o padrão de água potável pode ser usado como padrão substituto para o controle de contaminantes orgânicos nos efluentes domésticos tratados, a depender das condições específicas de cada classe de reúso (TAK; KUMAR, 2017).

Neste sentido, a elevada remoção de DOC, DQO e DBO utilizando TFca/c neste estudo, pode ter contribuído significativamente para a não formação de THM durante a etapa de desinfecção por cloro.

É comum encontrar contaminantes orgânicos em efluentes domésticos em níveis traço e a ingestão destes contaminantes por períodos prolongados, poderiam conduzir a efeitos deletérios à saúde humana.

Os principais riscos para a saúde associados aos constituintes químicos do efluente tratado ou não, surgem da contaminação de produtos agrícolas ou águas subterrâneas. Além disso, existe uma preocupação da comunidade internacional em relação aos efeitos tóxicos e acumulativos, principalmente de metais potencialmente tóxicos e substâncias cancerígenas, tais como, os compostos organoclorados, bifenilas policloradas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PESCOD; ARAR, 1988; WU, 2020).

Na maioria dos países em desenvolvimento, as águas residuais descartadas de áreas industriais ou residenciais, raramente são tratadas ou envolvem apenas processos primários.

Sob essas circunstâncias, os efluentes são frequentemente contaminados com metais potencialmente tóxicos. Entre os metais comuns presentes nos efluentes

domésticos não tratados estão o chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), prata (Ag), manganês (Mg) e zinco (Zn).

O impacto sobre a saúde, causado pelo uso destas águas, inclui vários problemas gastrointestinais, insuficiência renal, distúrbios neurológicos, problemas cardiovasculares, problemas ósseos, convulsões e paralisia (WU, 2020).

Os níveis de metais potencialmente tóxicos (Cu, Cd, Ni e Mn) em vegetais irrigados com efluentes domésticos foram consideravelmente mais altas do que os limites permitidos na cidade de Lahore, no Paquistão (KHAN et al., 2013b).

Em um estudo similar, Perveen et al. (2012) examinaram os efeitos dos metais Pb, Ni e Cd presentes nos efluentes domésticos sob os vegetais na cidade de Peshawar também no Paquistão, e identificaram como a possível principal causa de contaminação das amostras de solo, e sugeriam que a ingestão desses vegetais era insegura.

Considerando que, para todos os íons metálicos avaliados, os valores verificados estão abaixo do limite de detecção da técnica analítica, e que, assim estão abaixo do limite estipulado pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, pode-se inferir que o efluente tratado por TF pode ser utilizado em várias condições de reúso e não oferece risco ao ambiente e a saúde humana.

As diretrizes do Ministério da Saúde (Portaria Consolidação nº 5) para a qualidade da água potável possuem valores baseados nas diretrizes da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011), e incluem valores-limite para as substâncias orgânicas potencialmente tóxicas indicadas, com base em doses diárias aceitáveis. Elas podem ser adotadas diretamente para fins de proteção das águas subterrâneas, mas, tendo em vista o possível acúmulo de certos elementos tóxicos nas plantas, a ingestão de materiais tóxicos através da ingestão de culturas irrigadas com águas residuais contaminadas deve ser cuidadosamente avaliadas (WU, 2020).

Poluentes orgânicos em águas residuais, tais como as bifenilas policloradas (do inglês *polychlorinated biphenyl* – PCB), podem se acumular no solo durante a irrigação e aumentar suas concentrações através da cadeia alimentar.

Os PCB, foram classificados pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer como provavelmente cancerígenos para seres humanos e também podem causar lesões dérmicas, hepatotoxicidade, toxicidade reprodutiva e do

desenvolvimento celular, ruptura endócrina, neurotoxicidade, carcinogenicidade e atuarem como disruptores endócrinos (WU, 2020). Donato et al. (2006) observaram que a principal fonte de contaminação de humanos por PCB, foi o consumo de alimentos cultivados com efluentes domésticos.

Já os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são derivados principalmente da combustão incompleta de carvão e petróleo, e a descarga de efluentes domésticos é um dos principais canais para os HPA entrarem no meio ambiente.

A irrigação a longo prazo com efluente industrial misturado com efluentes domésticos (CAI et al., 2007; VILLAR et al., 2006) resultou no acúmulo excessivo de HPA em solo agrícola. Vários estudos demonstraram que os vegetais acumularam altas concentrações de HPA cultivados em solos contaminados por efluente não tratado (WU, 2020).

A ingestão de HPA pode interferir nas funções da membrana celular e suas enzimas. A principal preocupação dos HPA é sobre os epóxidos e dihidrodíóis que podem se ligar às proteínas celulares e ao DNA, levando a perturbações bioquímicas, danos celulares, mutações, má-formações do desenvolvimento, tumores e câncer (WU, 2020).

Os pesticidas organoclorados são moléculas orgânicas que contêm átomos de cloro ligados à sua cadeia carbônica principal e possuem alta lipofilicidade e neurotoxicidade. O dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), clordano, dieldrin, endrin, mirex, heptacloro e aldrin são utilizados globalmente desde os anos 1950 e são considerados eficazes e ferramentas de baixo custo para lidar com problemas associados a insetos (EL-SHAHAWI et al., 2010).

No entanto, estes pesticidas foram comprovadamente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana devido à sua toxicidade crônica, persistência no ambiente, bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (MAN et al., 2018).

Os pesticidas organoclorados podem ser transportados por longas distâncias e entrar no meio ambiente através de fontes não pontuais, como escoamento e vaporização na atmosfera após a aplicação em campo (WANG et al., 2007).

Estudos reconheceram que os efluentes domésticos podem ser uma fonte significativa destes contaminantes tóxicos (MAN et al., 2018).

Em um estudo sobre a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no processo convencional de tratamento de lodo ativado, se verificou que a distribuição relativa entre o efluente tratado e residual lodo de excesso variaram bastante entre diferentes compostos, com DDE sendo altamente acumulado no lodo de excesso (98%), mas quase 60% do hexaclorociclohexano permaneceu no efluente tratado (KATSOYIANNIS; SAMARA, 2005).

Os níveis de contaminação dos lodos de esgotos sanitários provenientes de estações de tratamentos de efluentes domésticos, no Egito, por pesticidas organoclorados, foram classificados como moderados a altos em comparação com outros países, variando as concentrações de DDT, DDE, DDE, endosulfan e hexaclorociclohexano na ordem de 44,2 para 489 µg/kg (BARAKAT; KHAIRY; MAHMOUD, 2017). As eficiências de remoção de nove pesticidas organoclorados foram investigadas em dois trabalhos de tratamento de esgoto primário e secundário. A remoção para hexaclorociclohexano variaram de 79,9 a 82,5% e para DDTs totais (DDT, DDE e DDD) variaram de 96,1 a 99%. No mesmo estudo foi observada remoção para o heptacloro na ordem de 100%, para o epóxido de heptacloro 94,8% e para o hexaclorobenzeno 99,7%. Em geral, os autores concluíram que a remoção de pesticidas organoclorados parece depender mais de outros mecanismos tais como: volatilização e biotransformação em relação à adsorção (MAN et al., 2018).

Considerando que para todos os valores de compostos orgânicos presentes na Portaria Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde ficaram abaixo do valor máximo permitido (VMP), pode se inferir que o efluente tratado por TFca/c atingiu o nível adequado de potabilidade, não oferecendo risco ambiental e a saúde humana pela sua reutilização na produção agrícola e lançamento nos recursos hídricos.

5.10 AVALIAÇÃO DE POSSÍVEL REÚSO DO EFLUENTE FINAL DA UNIDADE DE DULPA E TRIPLA FILTRAÇÃO

O efluente tratado por TFca/c atende aos requisitos para reúso em urbanização, represamento, criação e manutenção de áreas úmidas, reutilizações industriais, agrícolas e potáveis indiretas, incluindo o padrão de potabilidade proposto na Portaria da Consolidação nº 5 de setembro de 2017.

A Tabela 12 apresenta resumidamente os parâmetros do manual de reúso

EPA/600/R-12/618 e as possibilidades de reutilização do efluente pós-tratado.

Tabela 14 – Possibilidades de reúso para o efluente de reator anaeróbico tratado.

Possibilidades de reúso		Pós- tratamentos	EPA/600/R
Reúso urbano	Irrestrito	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
	Restrito	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L
Represamento	Irrestrito	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
	Restrito	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Industrial	Torre de resfriamento	DF, TFca, TFc e TFca/c	Depende da taxa de recirculação, pH = 6,0 - 9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Reúso agrícola	Culturas alimentares	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 10 mg/L; Turbidez ≤ 2 UNT; CF < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L.
	Culturas alimentares processadas	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L.
	Culturas não alimentares	DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 UFC/100 mL; CRM 1 mg/L.
Ambiental		DF, TFca, TFc e TFca/c	pH = 6,0-9,0; DBO ₅ ≤ 30 mg/L; SST ≤ 30 mg/L; CF ≤ 200 /100 mL; CRM 1 mg/L.
Aquífero subterrâneo	Potável indireta	TFca/c	CT < 0 /100 mL; CRM 1 mg/L; pH = 6,5 - 8,5; Turbidez ≤ 2 UNT; COT ≤ 2 mg/L; cumprir os padrões de água potável.
Água de superfície	Potável indireta	TFca/c	Inclui, mas não limita: CT < 0 / 100 mL; CRM 1 mg/L; pH = 6,5 - 8,5; turbidez ≤ 2 UNT; COT ≤ 2 mg/L; Padrões de água potável

Fonte: adaptado de *Guidelines for Water Reuse- EPA/600/R-12/618*

Nota: Cloro residual mínimo= CRM; Coliformes Fecais= CF; Coliformes Totais= CT; Sólidos suspensos totais = SST; número mais provável= NMP

Para os tratamentos TFca e TFc, não foram realizados os testes de potabilidade, devido a questões orçamentarias. Entretanto, se enquadram perfeitamente nas modalidades de reúso em urbanização, represamento, criação e manutenção de áreas úmidas, reutilizações industriais e agrícolas para os tratamentos

utilizando cloro na desinfecção. Nos tratamentos utilizando APA é necessário adicionar o mínimo de 1,0 mg/L cloro residual, devido a possível recontaminação do efluente durante o transporte ou armazenamento.

Considerado o reúso agrícola, os tratamentos por DF e TFca, seriam os mais adequados. Isso porque são operações mais simples e não removem eficientemente o nitrogênio amoniacal, o qual pode ser utilizado pelas plantas como fonte de nitrogênio após o processo de nitrificação que pode ocorrer no solo através de bactérias.

Quando considerado o reúso ambiental, urbano e de represamento, os tratamentos por TFc e TFca/c, seriam os mais adequados, pois removem também o nitrogênio amoniacal, o qual pode ser tóxico para a vida aquática.

Em média, a agricultura é responsável por 70% do consumo de água doce no mundo. Nos últimos 30 anos, a produção de alimentos aumentou mais de 100%. De acordo com a Organização para Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization – FAO*), será necessário, até 2050, um aumento de aproximadamente 60% na produção de alimentos para atender às necessidades alimentares de uma crescente população global (FAO, 2017).

A FAO prevê que o aumento da urbanização afetará o volume e a qualidade da água disponível para a agricultura. A demanda competitiva de outros setores e demandas públicas ambientais limitarão a disponibilidade de águas superficiais e subterrâneas para a agricultura em muitas regiões do mundo. Isso, em conjunto com o impacto das mudanças climáticas, exigirá investimentos em medidas que melhoram a adaptação da agricultura e garantam a disponibilidade de água para a segurança alimentar.

Serão necessários grandes investimentos públicos e privados na captação, tratamento e principalmente reutilização dos efluentes domésticos, de modo a proteger a saúde pública nas áreas urbanas e utilizar a água e os nutrientes presentes nos efluentes (FAO, 2017).

O tratamento adequado dos efluentes domésticos torna possível o reúso da água, protege recursos hídricos da contaminação por efluentes não tratados e evita perda de biodiversidade. Além disso, diminui a demanda nos mananciais para água potável, o que é extremamente importante em regiões que sofrem com a seca ou estiagem.

6 CONCLUSÃO

A dosagem de 20 mg/L de cloreto férrico é efetiva para coagulação do efluente de reator anaeróbio, desde que utilizado o sistema de dupla ou tripla filtração como etapa complementar. O pH natural do efluente ($\sim 7,0$) é o ideal para o tratamento, pois não demanda de ajuste do pH. O gradiente de mistura rápida na ordem de 300 s^{-1} com tempo de mistura de 15s é suficiente para promover coagulação eficiente. Para a concentração de 8 mg/L de APA a pós oxidação apresentou melhora significativa na inativação de *E. coli* e coliformes totais em relação à pré-oxidação. A utilização da etapa preliminar de coagulação/decantação viabiliza a utilização do processo de dupla e tripla filtração para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica e de material suspenso. Assim, este sistema pode ser considerado viável para o tratamento de efluente com características similares, haja visto que aproximadamente 91% do efluente filtrado pode ser reaproveitado após o tratamento. A desinfecção com APA do efluente tratado apresentou resultados similares a desinfecção por cloro. Os tratamentos propostos diminuíram significativamente as concentrações de íons metálicos nos efluentes tratados. Uma possível causa de toxicidade em embriões e larvas de *Rhamdia quelen* para os efluentes tratados foram as concentrações de nitrogênio amoniacal. Foi verificado que o processo de filtração em filtro médio de pedregulho, seguida de filtração rápida em areia e polimento com filtro de carvão ativado e/ou clinoptilolita pode ser aplicado no pós-tratamento de efluentes anaeróbios, contribuindo para remoção de diversas classes de contaminantes. De acordo com os resultados obtidos, após o tratamento proposto, o efluente tratado com a combinação TFca/c – cloro atende aos requisitos para reúso em área urbana, represamento, criação e manutenção de áreas úmidas, reutilizações industriais, agrícolas e potáveis indiretas. Os tratamentos TFca e TFc se enquadram nas modalidades de reúso em área urbana, represamento, criação e manutenção de áreas úmidas, reutilizações industriais e agrícolas a depender das concentrações de cloro residual. Os tratamentos por DF e TFca seriam os mais adequados para o reúso agrícola devido à presença de nitrogênio amoniacal. Os tratamentos por TFc e TFca/c seriam os mais adequados para o reúso ambiental (represamento, criação e manutenção de zonas úmidas).

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar outros processos de oxidação tais como UV/APA, UV/Ozônio, entre outros, utilizando a TF. Avaliar a TF na remoção de poluentes emergentes tais como: produtos de higiene pessoal, fármacos, pesticidas, entre outros. Avaliar a utilização de coagulantes naturais.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-FATAH, M. A. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 9, n. 4, p. 3077–3092, 2018.
- ABNT. **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público - Procedimento**. 1992. Disponível em: <<https://bit.ly/3mZQ08G>>. Acesso em: 9 out. 2020.
- ABNT. **Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto , construção e operação**. 1997. Disponível em: <<https://bit.ly/34YezNk>>. Acesso em: 5 nov. 2020.
- ABUKHADRA, M. R. *et al.* The effect of different green alkali modification processes on the clinoptilolite surface as adsorbent for ammonium ions; characterization and application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 300, p. 110145, 2020.
- AGHALARI, Z. *et al.* Effectiveness of wastewater treatment systems in removing microbial agents: A systematic review. **Globalization and Health**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2020.
- AGHEL, B. *et al.* Use of modified Iranian clinoptilolite zeolite for cadmium and lead removal from oil refinery wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 1239–1250, 2019.
- AGUIAR, A. *et al.* Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.
- AL-JLIL, S. Performance of nano-filtration and reverse osmosis processes for wastewater treatment. **Materiali in Tehnologije**, v. 51, n. 3, p. 541–548, 2017.
- ALI, S. A. K. Dye removal from wastewater. **International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 5, p. 20–26, 2017.
- ALKAN, M; DEMIRBAŞ, Ö; DOĞAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, n. 1, p. 51-59, 2005.
- ALPAT, S. K. *et al.* The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 151, n. 1, p. 213–220, 2008.
- ALTENHOFEN, S. *et al.* Manganese(II) chloride alters behavioral and neurochemical parameters in larvae and adult zebrafish. **Aquatic Toxicology**, v. 182, p. 172–183, 2017.
- ANA. **Atlas esgoto**. 2017. Disponível em: <<https://bit.ly/35HsW9I>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

ANDALIB, M. *et al.* Performance of an anaerobic fluidized bed bioreactor (AnFBR) for digestion of primary municipal wastewater treatment biosolids and bioethanol thin stillage. **Renewable Energy**, v. 71, p. 276–285, 2014.

ANDRZEJEWSKI, P; KASPRZYK-HORDERN, B; NAWROCKI, J. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. **Desalination**, v. 176, n. 1, p. 37–45, 2005.

AQUINO, S. F; SILVA, S. Q; CHERNICHARO, C. A. L. Practical aspects of the chemical oxygen demand (COD) test applied to the analysis of anaerobic effluents. **Eng.sanit.ambient**, v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006.

ARENA, N; LEE, J; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68–77, 2016.

ARMAĞAN, B. *et al.* The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. **Environmental & Clean Technology**, v. 78, n. 7, p. 725–732, 2003.

ASANO, T. *et al.* **Water Reuse Issues, Technologies, and Applications**. 1. ed., New York: McGraw Hill, 2007.

ASTM. **Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils**. 2007. Disponível em: < <https://bit.ly/3mTOh4U> >. Acesso em: 9 out. 2020.

AUDENAERT, W. T. M. *et al.* Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-scale: Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 113–126, 2011.

BADAWY, M. I. *et al.* Minimization of the formation of disinfection by-products. **Chemosphere**, v. 89, n. 3, p. 235–240, 2012.

BAIRD, R. B; EATON, A. D; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed., Washington: APHA, AWWA, WEF, 2017.

BALDRY, M. G. C. *et al.* Effluent disinfection in warm climates with peracetic acid. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 161–164, 1995.

BANJOKO, B; KAMESWARA, Mi; SRIDHAR, C. Upgrading Wastewater Treatment Systems for Urban Water Reuse. *In: Urban Water Reuse Handbook*. Boca raton: CRC Press, 2016. p. 497–516.

BAR-ZEEV, E. *et al.* Rapid sand filtration pretreatment for SWRO: Microbial maturation dynamics and filtration efficiency of organic matter. **Desalination**, v. 286, p. 120–130, 2012.

BARAKAT, A. O.; KHAIRY, M. A.; MAHMOUD, M. R. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sewage sludge from Egypt. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 52, n. 8, p. 750–756, 2017.

BECK, M. T. **Chemistry of complex equilibria**. Van Nostrand Reinhold: Halsted Press, 1970.

BENJEDIM, S. *et al.* Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed. **Science of The Total Environment**, v. 720, p. 137491, 2020.

BHATTI, Z. A. *et al.* UASB reactor startup for the treatment of municipal wastewater followed by advanced oxidation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, 2014.

BILIŃSKA, L. *et al.* Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 992–1001, 2019.
CETESB. **Biogás**. 2019. Disponível em: < <https://bit.ly/369mcQj> >. Acesso em: 23 out. 2019.

BLUST, R. Cobalt. **Fish Physiology**, v. 31, p. 291–326, 2011.

BOLTON, P. *et al.* **The green swan: central banking and financial stability in the age of climate change**: Bank for International Settlements, 2020.

BONETTA, S. *et al.* Peracetic Acid (PAA) disinfection: Inactivation of microbial indicators and pathogenic bacteria in a municipal wastewater plant. **Water (Switzerland)**, v. 9, n. 6, p. 1–10, 2017.

BRAHMI, Mounaouer. *et al.* Modeling of secondary treated wastewater disinfection by UV irradiation: Effects of suspended solids content. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 8, p. 1218–1224, 2010.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 3. ed., London: IWA publishing, 2016.

BRITO, I. D. A. **Avaliação da qualidade da água de três reservatórios do Rio Paraíba do Sul através de biomarcadores em Pimelodus Maculatus (Siluriformes, Pimelodidae) e Oligosarcus Hepsetus (Characiformes, Characidae)**. 2010. Dissertação, UFPR, Curitiba, 2010.

BRITO, I. D. A. **Avaliação integrada da qualidade da água do alto iguaçu, utilizando rhamdia quelen (Quoy e Gaimard, 1824) como modelo de estudo**. 2015. Tese, UFPR, Curitiba, 2015.

BRITO, I. D. A. *et al.* Embryo toxicity assay in the fish species Rhamdia quelen (Teleostei, Heptaridae) to assess water quality in the Upper Iguaçu basin (Parana, Brazil). **Chemosphere**, v. 208, p. 207–218, 2018.

BRITO, I. D. A. *et al.* Modeling the exposure risk of the silver catfish Rhamdia quelen (Teleostei, Heptapteridae) to wastewater. **Ecological Modelling**, v. 347, p. 40–49, 2017.

BURY, N. R.; BOYLE, D; COOPER, C. A. Iron. **Fish Physiology**, v. 31, p. 201–251, 2011.

BUUREN, J. C. L. *et al.* The pathogen removal from UASB-effluent by intermittent slow sand filtration. **Aquatec**, v. 86, p. 707–710, 1986.

CAI, Q. Y. *et al.* Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. **Chemosphere**, v. 68, n. 9, p. 1751–1762, 2007.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

CANTO, C. S. A. *et al.* Effect of ammonia load on efficiency of nitrogen removal in an SBBR with liquid-phase circulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2008.

CAPODAGLIO, A. G.; HLAVÍNEK, P; RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. **Revista Ambiente e Agua**, v. 10, n. 3, p. 445–458, 2015.

CAVALLINI, G. S. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio utilizando dupla filtração para fins de reúso**. 2015, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

CAVALLINI, G. S. *et al.* Evaluation of the Physical–Chemical Characteristics of Wastewater After Disinfection with Peracetic Acid. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 10, p. 1752, 2013.

CAVALLINI, G. S. *et al.* Post-treatment of anaerobic reactor effluent using coagulation/oxidation followed by double filtration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6244–6252, 2016.

CAVALLINI, G. S. *et al.* Fenton coagulation/oxidation using Fe²⁺ and Fe³⁺ íons and peracetic acid for the treatment of wastewater. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, 2015.

CELTA BRASIL. **Tratamento de água, efluentes urbanos e industriais**. 2017. Disponível em: < <https://bit.ly/2JAY4OR> >. Acesso em: 22 fev. 2019.

CEMADEM. **Sistema de Monitoramento de Seca para o Brasil – Agosto/2019**. 2019. Disponível em: < <https://bit.ly/3k1X7fg> >. Acesso em: 24 mar. 2020.

CEPED. **Seca e Estiagem no Brasil**. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/3mY6mPj>>. Acesso em: 05 nov. 2020.

CHAUDHRY, S. A; KHAN, T. A; ALI, I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto manganese oxide coated sand grain (MOCSG). **Journal of Molecular Liquids**, v. 236, p. 320–330, 2017.

CHEN, D. H. **Sustainable water management and technologies**. 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 2017.

CHERNICHARO, C. A. L. *et al.* Conceptual analysis of the UASB/polishing pond system regarding the removal of surfactants, micropollutants and control of gaseous emissions. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 5, p. 1211–1219, 2010.

CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 1. ed., Belo Horizonte: Prosab, 2000.

CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 2. ed., Belo Horizonte: Prosab, 2001 a.

CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios : aspectos metodológicos**. 1. ed., Belo Horizonte: Prosab, 2001 b.

CHERNICHARO, Carlos A. L. **Biogás de reatores anaeróbios**. 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/2l4ikb0>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

CHERNICHARO, C. A. D. L. *et al.* Contribution for improving the design, construction and operation of UASB reactors treating sewage. **Revista DAE**, v. 66, n. 214, p. 90–108, 2018.

CLEASBY, J. L. *et al.* **Design and Operation Guidelines for Optimization of the High-Rate Filtration Process: Plant Survey Results**. Denver: AWWA Research Foundation, 1989.

CNRH. **Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências**. 2005. Disponível em: <<https://bit.ly/3mQivpo>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

COLLISON, R. S.; GRISMER, M. E. Upscaling the Zeolite-Anammox process: Treatment of secondary effluent. **Water**, v. 10, n. 3, p. 236, 2018.

COLLIVIGNARELLI, M. C. *et al.* Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 1, 2018.

CONAMA. **Padrões de lançamento de efluentes - Resolução 430/11**. 2011. Disponível em: <<https://bit.ly/3exVSmA>>. Acesso em: 23 mar. 2020.

CÔTÉ, P; SIVERNS, S; MONTI, S. Comparison of Membrane-based Solutions for Water Reclamation and Desalination. **Desalination**, v. 182, n. 1, p. 251–257, 2005.

CUERDA-CORREA, E. M; ALEXANDRE-FRANCO, M. F; FERN, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. **Water**, v. 12, n. 102, p. 1–50, 2020.

D'ALESSIO, M. *et al.* Pharmaceutically active compounds: Their removal during slow sand filtration and their impact on slow sand filtration bacterial removal. **Science of the Total Environment**, v. 524–525, p. 124–135, 2015.

DA COSTA, J. B. *et al.* Toxicity on aquatic organisms exposed to secondary effluent disinfected with chlorine, peracetic acid, ozone and UV radiation. **Ecotoxicology**, v.

23, n. 9, p. 1803–1813, 2014.

DAEE. Resolução conjunta ses/sma/ssrh no 01 de 28 de junho de 2017. **Governo do Estado de São Paulo**, Brasil, 2017. Disponível em: < <https://bit.ly/3505lZz>>. Acesso em: 23 mar. 2020.

DAI, J. *et al.* The impact of chlorine disinfection on biochemical oxygen demand levels in chemically enhanced primary treatment effluent. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 380–386, 2013.

DANTAS, A. D.B.; DI BERNARDO, L. Performance of two-stage filtration system for treating high turbidity water. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 55, n. 7–8, p. 499–515, 2006.

DAS, Rasel. **Polymeric Materials for Clean Water**. Springer Nature, 2019.

DAVE, G; XIU, R. Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 21, n. 1, p. 126–134, 1991.

DAVIDSON, J; HELWIG, NI; SUMMERFELT, S. T. Fluidized sand biofilters used to remove ammonia, biochemical oxygen demand, total coliform bacteria, and suspended solids from an intensive aquaculture effluent. **Aquacultural Engineering**, v. 39, n. 1, p. 6–15, 2008.

DE SANCTIS, M. *et al.* Integration of an innovative biological treatment with physical or chemical disinfection for wastewater reuse. **Science of The Total Environment**, v. 543, p. 206–213, 2016.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. 5. ed., Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DI BERNADO, L; DI BERNADO, A; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 1. ed., Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: Rima, 2003.

DI BERNARDO, L; BRANDÃO, C. C. S; HELLER, L. **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. Rio de Janeiro: Prosab, 1999.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2006.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 3. ed., São Carlos: Ldibe, 2017.

DINKA, M. O. Safe Drinking Water: Concepts, Benefits, Principles and Standards. **Water Challenges of an Urbanizing World**, London: IntechOpen, 2018.

DONATO, F. *et al.* Exposure to polychlorinated biphenyls in residents near a chemical factory in Italy: The food chain as main source of contamination. **Chemosphere**, v. 64, n. 9, p. 1562–1572, 2006.

DONG, H. *et al.* Effect of pH on floc properties and membrane fouling in coagulation - ultrafiltration process with ferric chloride and polyferric chloride. **Chemosphere**, v. 130, p. 90–97, 2015.

DORNELAS, F. L. **Avaliação do desempenho de wetlands horizontais subsuperficiais como pós-tratamento de efluentes de reatores uasb**. 2008, Tese, UFMG, 2008.

DRESSING, S. A. *et al.* **Guidance: Monitoring and Evaluating Nonpoint Source Watershed Project**. 2. ed., Washington: US EPA, 2016.

DREWES, J. E; KHAN, S. J. Contemporary design, operation, and monitoring of potable reuse systems. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2015.

DU, P. *et al.* Oxidation of amino acids by peracetic acid: Reaction kinetics, pathways and theoretical calculations. **Water Research X**, v. 1, p. 100002, 2018.

DUAN, X. *et al.* Susceptibility of the Algal Toxin Microcystin-LR to UV/Chlorine Process: Comparison with Chlorination. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 15, p. 8252–8262, 2018.

EL-KHATEEB, M. A; EL-GOHARY, F. A. Combining UASB technology and constructed wetland for domestic wastewater reclamation and reuse. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 3, n. 4, p. 201–208, 2003.

EL-SHAHAWI, M. S *et al.* An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1587–1597, 2010.

EMBRY, M. R. *et al.* The fish embryo toxicity test as an animal alternative method in hazard and risk assessment and scientific research. **Aquatic Toxicology**, v. 97, n. 2, p. 79–87, 2010.

ESLAMIAN, S. **Urban water reuse handbook**. 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 2016. FAO. **Water uses**. 2016. Disponível em: < <https://bit.ly/34Zbvk3> >. Acesso em: 21 mar. 2018.

FAO. **Water for Sustainable Food and Agriculture**. Roma: FAO, 2017.

FARAG, A. M. *et al.* The effect of chronic chromium exposure on the health of Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 3–4, p. 246–257, 2006.

FAUST, S. D; ALY, O. M. **Chemistry of Water Treatment**. 2. ed., Boca Raton: CRC Press, 2018.

FERREIRA, A. A; NUÑER, A. P. O; ESQUIVEL, J. R. Influência do pH sobre ovos e larvas de jundiá , *Rhamdia quelen* (Osteichthyes, Siluriformes). **Acta Scientiarum**, 2001.

FLORENCIO, L. *et al.* **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**. 1. ed., Rio de Janeiro.

FORBIS-STOKES, A. A. *et al.* Nitrifying trickling filters and denitrifying bioreactors for nitrogen management of high-strength anaerobic digestion effluent. **Chemosphere**, v. 204, p. 119–129, 2018.

FOUAD, M; HASSAN, S. The performance of sludge blanket clarifier against conventional settler under high water turbidity conditions. **Water Practice and Technology**, v. 13, n. 3, p. 642–653, 2018.

FU, H. *et al.* Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122481, 2020.

FULEKAR, M. H.; PATHAK, B. **Environmental Nanotechnology**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

GĄGOL, M; PRZYJAZNY, A; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 599–627, 2018.

GARCÍA-CAMBERO, J. P. *et al.* The added value of a zebrafish embryo–larval model in the assessment of wastewater tertiary treatments. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 12, p. 2269–2279, 2019.

GERBA, C. P.; PEPPER, I. L. Municipal Wastewater Treatment. *In*: **Environmental and Pollution Science**. Elsevier, 2019. p. 393–418.

GIROLETTI, C. L. *et al.* Removal of organic matter from water discarded by paper and cellulose mills after uv/h₂O₂ treatment. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY. **Anais [...]** 2017.

GOMES, C. S. Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário . proposição baseada em 8 anos de experiência e utilização pela SANEPAR. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ABES, n.15, 1989, Belém. **Anais [...]**. Tomo I, p. 155-168.

GUCHI, E. Review on Slow Sand Filtration in Removing Microbial Contamination and Particles from Drinking Water. **American Journal of Food and Nutrition**, v. 3, n. 2, p. 47–55, 2015.

GUSMÃO, P. T. R; PINTO, A. P. Avaliação da Filtração Direta Ascendente em

Pedregulho para Tratamento das Águas da Barragem Duas Unas , na Região Metropolitana do Recife. **Revista DAE**, v. 183, p. 16–20, 2010.

GUSSO-CHOUERI, P. K. *et al.* Metals and arsenic in fish from a Ramsar site under past and present human pressures: Consumption risk factors to the local population. **Science of the Total Environment**, , v. 628–629, n. February, p. 621–630, 2018.

HAMID, K. I. A. *et al.* Comparison of the effects of ozone, biological activated carbon (BAC) filtration and combined ozone-BAC pre-treatments on the microfiltration of secondary effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 215, n. January, p. 308–316, 2019.

HAMODA, M. F; AL-GHUSAIN, I; AL-MUTAIRI, N. Z. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. **Desalination**, v. 164, p. 203–211, 2004.

HASSABALLAH, A. H. *et al.* A pilot-scale study of peracetic acid and ultraviolet light for wastewater disinfection. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 8, p. 1453–1463, 2019.

HELMER, R; HESPANHOL, I. **Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles**. 2. ed., London: WHO, Unep, WSSCC, E&FN Spon, 1997.

HENDRICKS, D. W. **Fundamentals of water treatment unit processes : physical, chemical, and biological**. 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 2011.

HESPANHOL, I. Um novo paradigma para a gestão de recursos hídricos. **Estudos avançados**, v. 23, n. 63, p. 131–158, 2008.

HESPANHOL, I; MACHADO, P. A. M. Reúso Potável de Água na Região Metropolitana de São Paulo e em outros Países. **EcoDebate**, v. 3105, p. 1–21, 2018.

HOSLETT, J. *et al.* Surface water filtration using granular media and membranes: A review. **Science of the Total Environmen**, v. 639, p. 1268-1282, 2018.

HUANG, A. K. *et al.* Sequential process of coagulation/flocculation/sedimentation-adsorption - microfiltration for laundry effluent treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103226, 2019.

HUANG, H; XIAO, X; YAN, B; YANG, L. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 247–252, 2010.

HÜBNER, U.; ZUCKER, I.; JEKEL, M. Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 5, n. 1, p. 8–16, 2015.

HUNTER, R. G. *et al.* Using Natural Wetlands for Municipal Effluent Assimilation: A Half-Century of Experience for the Mississippi River Delta and Surrounding Environs

BT - Multifunctional Wetlands: Pollution Abatement and Other Ecological Services from Natural and Constructed. *In*: NAGABHATLA, N; METCALFE, C. D. **Multifunctional Wetlands**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 15–81.

IBRAHIM, N. *et al.* Application of UV-Based Advanced Oxidation Process. *In*: AZIZ, H. A; AMR, A. S. S. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Water and Wastewater Treatment**. 1. ed. London: IGI Global, 2018.

ICMBIO. **Proteção, controle e monitoramento ambiental**. 2014. Disponível em: <http://www.klimanaturali.org/2014/01/apostila-concurso-icmbio-2014-analista_21.html>. Acesso em: 30 nov. 2019.

IMAFUKU, M. *et al.* **KURITA Handbook of water treatment**. 2. ed., Tokio: Kurita Waters Industries, 1999.

INGLEZAKIS, V. J. *et al.* Removal of iron and manganese from underground water by use of natural minerals in batch mode treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 18, n. 1–3, p. 341–346, 2010.

INGLEZAKIS, V. J. *et al.* Treatment of underground water in open flow and closed-loop fixed bed systems by utilizing the natural minerals clinoptilolite and vermiculite. **Desalination and Water Treatment**, v. 39, n. 1–3, p. 215–227, 2012.

ISO. Water quality - **Determination of the acute toxicity of waste water to zebrafish eggs (Danio rerio)**. International Organization for Standardization. Geneva, 2007. p. 12.

JAFELICCI - JUNIOR, M; VARANDA, L. C. Química e sociedade: O mundo dos colóides. **Química Nova**, v. 9, 1999.

JARAMILLO, M. F; RESTREPO, I. Wastewater reuse in agriculture: A review about its limitations and benefits. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 10, 2017.

JEONG, H; KIM, H; JANG, T. Irrigation Water Quality Standards for Indirect Wastewater Reuse in Agriculture: A Contribution toward Sustainable Wastewater Reuse in South Korea. **Water**, v. 8, n. 4, p. 169, 2016.

JIANG, Z. *et al.* Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammonium removal from aqueous solutions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 629–637, 2016.

JIN, Z. *et al.* Efficient sewage pre-concentration with combined coagulation microfiltration for organic matter recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 130–138, 2016.

JOHNSON, A; CAREW, E; SLOMAN, K. A. The effects of copper on the morphological and functional development of zebrafish embryos. **Aquatic Toxicology**, v. 84, n. 4, p. 431–438, 2007.

JOHNSON, T. S; DESBOROUGH, G. A. **A report on the performance advantages of high purity nextSand over conventional filter media for pressure and gravity filtration applications**. Lake Worth: 2005.

JOLIVET-GOUGEON, A. *et al.* Influence of peracetic acid on *Escherichia coli* H10407 strain in laboratory microcosms. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 1, p. 60–65, 1996.

KADLEC, R. H. *et al.* **Constructed Wetlands for Pollution Control - Processes, Performance, design and operation**. London: IWA publishing, 2000.

KANNAH, R. Y. *et al.* Fundamentals of anaerobic treatment. *In*: TYAGI, V. K; KHAN, A. A; JERN, N. W; KHURSHEED, A; KAZMI, A. A. **Post Treatments of Anaerobically Treated Effluents**. 1. ed. London: IWA Publishing, 2019.

KARAPINAR, N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 1186–1191, 2009.

KATSOYIANNIS, A; SAMARA, C. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. **Environmental Research**, v. 97, n. 3, p. 245–257, 2005.

KAZEMIAN, H; MALLAH, M. H. Elimination of Cd²⁺ and Mn²⁺ from wastewaters using natural clinoptilolite and synthetic zeolite P. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 91–94, 2006.

KEREMANE, G. **Governance of Urban Wastewater Reuse for Agriculture**. 1. ed., Cham: Springer International Publishing, 2017.

KERKAERT, B. *et al.* Hypochlorous and peracetic acid induced oxidation of dairy proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 907–914, 2011.

KHALID, S. *et al.* A review of environmental contamination and health risk assessment of wastewater use for crop irrigation with a focus on low and high-income countries. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 895, 2018.

KHAN, A.A. *et al.* **Sustainable Post Treatment Options of Anaerobic Effluent**. London: InTech, 2013 a.

KHAN, A. A. *et al.* **Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review**. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 12, p. 1232–1251, 2011.

KHAN, A; . *et al.* Heavy metal status of soil and vegetables grown on peri-urban area of Lahore district. **Soil and Environment**, v. 32, n. 1, p. 49–54, 2013 b.

KHAN, S. J.; ANDERSON, R. Potable reuse: Experiences in Australia. **Current**

Opinion in Environmental Science & Health, v. 2, p. 55–60, 2018.

KITIS, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review. **Environment International**, v. 30, p. 47 – 55, 2004.

KONG, X. *et al.* Effects of copper exposure on the hatching status and antioxidant defense at different developmental stages of embryos and larvae of goldfish *Carassius auratus*. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1458–1464, 2013.

KOTOULAS, A. *et al.* Zeolite as a potential medium for ammonium recovery and second cheese whey treatment. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 1, 2019.

KRISHNAN, S. *et al.* Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *In*: IOP conference series: materials science and engineering 2017, **Anais**. Miri: IOP Publishing, 2017 p. 12089.

KRUITHOF, J. C. *et al.* UV/H₂O₂ Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. **Ozone: Science & Engineering**, v. 29, n. 4, p. 273–280, 2007.

LATOU, M. G. Filtração direta: um passo à frente em tratamento de água. **DAE**, v. 127, p. 65–69, 1981.

LAZAROVA, V. *et al.* Advanced wastewater disinfection technologies: Short and long term efficiency. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 12, p. 109-117, 1998.

LEE, H; TAN, T. P. Singapore's experience with reclaimed water: NEWater. **International Journal of Water Resources Development**, v. 32, n. 4, p. 611–621, 2016.

LETTINGA, G. **My anaerobic sustainability story**. Amsterdam: LeAF, 2014.

LI, H. Y. *et al.* Numerical and experimental investigation of UV disinfection for water treatment. **Applied Thermal Engineering**, v. 111, p. 280–291, 2017.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed., Campinas: Átomo, 2010.

LIMA, J. A. P; CAPELO-NETO, J. Dupla filtração modificada utilizando filtro de pressão a montante de filtro ascendente no tratamento de águas eutrofizadas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 89–102, 2015.

LIMA, L. S. *et al.* Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 881–889, 2011.

LIN, L. *et al.* Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. **Separation and Purification Technology**, v. 103, p. 15–20,

2013.

LIN, S. D. **Environmental Engineering Calculations**. 2. ed., New York: McGraw Hill, 2007.

LIU, W. *et al.* Evaluation of groundwater hardness removal using activated clinoptilolite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 17541–17549, 2019.

MAI, D. T.; KUNACHEVA, C.; STUCKEY, D. C. A review of posttreatment technologies for anaerobic effluents for discharge and recycling of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 167–209, 2018.

MAKWANA, A. R.; AHAMMED, M. M. Continuous electrocoagulation process for the post-treatment of anaerobically treated municipal wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 724–733, 2016.

MALVESTITI, J. A. *et al.* Catalytic ozonation by metal ions for municipal wastewater disinfection and simultaneous micropollutants removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 259, p. 118104, 2019.

MAN, Y. B. *et al.* Profiles and removal efficiency of organochlorine pesticides with emphasis on DDTs and HCHs by two different sewage treatment works. **Environmental Technology and Innovation**, v. 9, p. 220–231, 2018.

MANCUSO, P. C. S; SANTOS, H. F. **reúso de água**. 1. ed., Barueri: Manole, 2003.

MANICA, M. *et al.* Aprimoramento Da Qualidade De Efluente De Reatores Anaeróbios Por Coagulação Com Tanino Vegetal. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 12, n. 2, p. 234, 2019.

MARGETA, K. *et al.* Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *In: Water Treatment*. London: InTech, 2013.

MARGUTI, A. L; FERREIRA FILHO, S. S; PIVELI, R. P. Physical-chemical process optimization for phosphorus removal from domestic wastewater by chemical precipitation with ferric chloride. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 395–404, 2008.

MARYAM, B; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Wastewater reclamation and reuse trends in Turkey: Opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 30, n. November, 2019.

MATAMOROS, V; MUJERIEGO, R; BAYONA, J. M. Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain. **Water Research**, v. 41, p. :3337–3344, 2007.

MCAVOY, D. C; ECKHOFF, W. S; RAPAPORT, R. A. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 6,

p. 977–987, 1993.

MCFADDEN, M. *et al.*. Science of the Total Environment Comparing peracetic acid and hypochlorite for disinfection of combined sewer over flows : Effects of suspended-solids and pH. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 533–539, 2017.

MEHRJOUEI, M; MÜLLER, S; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

METCALF, L; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Porto Alegre, 2015.

MICCICHE, A. C. *et al.* Comparison of Acid Sanitizers on Salmonella Typhimurium Inoculated Commercial Poultry Processing Reuse Water. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 2, p. 90, 2019.

MICOLI, L; BAGNASCO, G; TURCO, M. H₂S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1783–1787, 2014.

MIHALY-COZMUTA, L. *et al.* Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. **Journal of Environmental Management**, v. 137, p. 69–80, 2014.

MIKLOS, D. B. *et al.* Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 537–547, 2019.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MITCH, W. A.; SEDLAK, D. L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n.4, p. 588–595, 2002.

MONTALVO, S. *et al.* Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. **Applied Clay Science**, v. 58, p. 125–133, 2012.

MONTEIRO, V. R. C. *et al.* Tertiary treatment of sanitary sewage from polishing pond using system of coagulation/precipitation followed by ultraviolet radiation. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 1, p. 67–80, 2013.

MORAN, S. Engineering science of water treatment unit operations. *In: An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design*. Radarweg: Elsevier, 2018. p. 39–51.

MOURA, R. S. C. Reúso de água e seus benefícios. **TAE**, v. 12, 2013.

MRWA. **Minnesota Water Works Operations Manual**. 4. ed., Elbow Lake: Minnesota Rural Water Association, 2009.

MUNGRAY, A. K; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2919–2929, 2008.

MURALI KRISHNA, I. V; MANICKAM, V. **Wastewater Treatment Technologies: The Landscape in India**. 1. ed., Oxônia: Butterworth-Heinemann, 2017.

NAKHLA, G; FAROOQ, S. Simultaneous nitrification-denitrification in slow sand filters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, n. 2–3, p. 291–303, 2003.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Water Reuse: Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater**. 1. ed., Washington: The national academies press, 2012.

NEJADSHAFIEE, V; ISLAMI, M. R. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. **Materials Science and Engineering: C**, v. 101, p. 42–52, 2019.

NIHEMAITI, M. *et al.* Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS. **Water Research**, v. 145, p. 487–497, 2018.

NORTON-BRANDÃO, D; SCHERRENBURG, S. M; VAN LIER, J. B. Reclamation of used urban waters for irrigation purposes - A review of treatment technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 122, n. April, p. 85–98, 2013.

NOURMOHAMMADI, D. *et al.* Nitrogen removal in a full-scale domestic wastewater treatment plant with activated sludge and trickling filter. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

OLLER, I; MALATO, S; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

PANDIT, A. B; KUMAR, J. K. **Drinking Water Treatment for Developing Countries**. Croydon: The Royal Society of Chemistry, 2019.

PANDOVA, I; PANDA, A; JURKO, J. Clinoptilolite Testing as Sorbent Nitrogen Oxides from Combustion Engines Gases. **Chemické listy**, v. 105, p. S609–S611, 2011.

PANDOVÁ, I. *et al.* Use of sorption of copper cations by clinoptilolite for wastewater treatment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 7, 2018.

PEARCE, G. K. UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. **Desalination**, v. 222, n. 1, p. 66–73, 2008.

PELEKANI, C; DRIKAS, M; BURSILL, D. B. Application of direct filtration to MIEEX treated river murray water. *In: Proceedings of the 19th federal awa convention 2001*, Canberra. **Anais**. Canberra: AWA, 2001.

PEREIRA, C. R. et al. Embryonic and larval development of Jundiá (*Rhamdia quelen*, Quoy & Gaimard, 1824, Pisces, Teleostei), a South American Catfish. **Brazilian Journal of Biology**, v. 66, n. 4, p. 1057–1063, 2006.

PERVEEN, S. et al. Impact of sewage water on vegetables quality with respect to heavy metals in Peshawar Pakistan. **P 44(6): 1923-1931 akistan Journal of Botany**, v. 44, n. 6, p. 1923-1931, 2012.

PESCOD, M. B.; ARAR, A. **Treatment and Use of Sewage Effluent for Irrigation**. 1. ed., Oxônia: Butterworth-Heinemann, 1988.

PEŠOUTOVÁ, R; HLAVÍNEK, P; MATYSÍKOVÁ, J. Use of Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment—a Review. **Food and Environment Safety Journal**, v. 10, n. 3, 2017.

PEURANEN, S. et al. The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of Brown Trout (*Salmo trutta*). **Annales Zoologici Fennici**, v. 31, p. 389–396, 1994.

PIRSAHEB, M. et al. Simultaneous wastewater treatment and biogas production using integrated anaerobic baffled reactor granular activated carbon from baker's yeast wastewater. **Environmental Technology**, v. 39, n. 21, p. 2724–2735, 2018.

POLÉO, A. B. S. et al. Toxicity of acid aluminium-rich water to seven freshwater fish species: A comparative laboratory study. **Environmental Pollution**, v. 96, n. 2, p. 129–139, 1997.

PONCE-ROBLES, L. et al. Cork boiling wastewater treatment and reuse through combination of advanced oxidation technologies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6317–6328, 2017.

PONCE, F. A. M. et al. Study of Wastewater Treatment Plants in Operation with UASB Reactors in the Municipality of Juazeiro do Norte-Ceará. **Journal of Environmental Science and Engineering B**, v. 2, p. 215, 2018.

PONNAM, V. et al. Efficacy of biochar in removal of organic pesticide, Bentazone from watershed systems. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 4, p. 396–405, 2020.

PRESSLEY, T. A.; BISHOP, D. F.; ROAN, S. G. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. **Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 7, p. 622–628, 1972.

PYLE, G; COUTURE, P. Nickel. **Fish Physiology**, v. 31, p. 253–289, 2011.

QUEIROZ, S. C. B. et al. Dupla filtração para o tratamento de água eutrofizada na

região norte do Brasil. **Revista DAE**, v. 66, n. 212, p. 41–60, 2018.

RACAR, M. *et al.* Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent. **Chemosphere**, v. 181, p. 485–491, 2017.

RAO, D. G. *et al.* **Wastewater treatment: advanced processes and technologies**. 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 2012.

REBOUÇAS, A. **Uso inteligente da água**. 1. ed., São Paulo: Escrituras Editora, 2004.

REEVE, P. J; FALLOWFIELD, H. J. Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 253–261, 2018.

REISMANN, H; VIEIRA, B; RODRIGUES, T. M. **Remoção de nitrogênio e fósforo em efluentes: principais técnicas existentes, características, oportunidades e desafios para o tratamento terciário de efluentes**. 2017. Disponível em: <<https://bit.ly/3mqc8tD>>. Acesso em: 16 set. 2020.

RIBEIRO, B. T. *et al.* Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RICHTER, Carlos A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. 1. ed., São Paulo: BLUCHER, 2009.

RIZZO, Luigi. *et al.* Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136312, 2020.

ROSSI, S. *et al.* Peracetic Acid Disinfection: A Feasible Alternative to Wastewater Chlorination. **Water Environment Research**, v. 79, n. 4, p. 341–350, 2007.

SABESP. **Norma Técnica 230: Projeto de lagoas de estabilização e seu tratamento complementar para esgoto sanitário**. 2009.

SANCHO, I. *et al.* Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 244–251, 2017.

SCHOLZ, F; KAHLERT, H. **Chemical Equilibria in Analytical Chemistry: The Theory of Acid–Base, Complex, Precipitation and Redox Equilibria**. Verlag; Springer, 2019.

SEZERINO, P. H. *et al.* Brazilian experiences with constructed wetlands applied to wastewater treatment: design parameters for horizontal systems. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 151–158, 2015.

SFAKIANAKIS, D. G. *et al.* Effect of heavy metals on fish larvae deformities: A review. **Environmental Research**, v. 137, p. 246–255, 2015.

SHAH, A. D. *et al.* Peracetic acid oxidation of saline waters in the absence and presence of H₂O₂: Secondary oxidant and disinfection byproduct formation. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 3, p. 1698–1705, 2015 a.

SHAH, A. D. *et al.* Formation of disinfection by-products during ballast water treatment with ozone, chlorine, and peracetic acid: Influence of water quality parameters. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 1, n. 4, p. 465–480, 2015 b.

SHANMUGANATHAN, S. *et al.* Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate. **Desalination**, v. 401, p. 134–141, 2017.

SILLANPÄÄ, M. *et al.* Integrated Methods. *In*: SILLANPÄÄ, M. B. T. Natural Organic Matter in Water (org.). **Natural Organic Matter in Water Characterization and Treatment Methods**. Oxônia: Butterworth-Heinemann, 2015. p. 275–301.

SILVA, C. P. *et al.* Post-treatment of anaerobic reactor effluent for reuse using a triple filtration system. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 76–82, 2019.

SILVA, J. R. L. Remoção de cianobactérias e outros compostos por meio de uma instalação piloto de dupla filtração. *In*: XXI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 22., 2015,, Brasília. **Anais [...]** Brasília:ABR, 2015. p. 1-8.

SILVA, G. G. *et al.* Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 71-80, 2012.

SILVA, W. P. *et al.* Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment. **Water Research**, v. 168, p. 115143, 2020.

SIMEPAR. **Simepar monitora condição das bacias durante estado de emergência hídrica**. 2020. Disponível em: <<https://bit.ly/3c2ozH4>>. Acesso em: 18 maio. 2020.

SNOEYINK, V. L; JENKINS, D. **Water chemistry**. 1. ed., New York: John Wiley, 1980.

SORLINI, S. *et al.* How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection? **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 16, n. 2, p. 333–346, 2016.

SOUSA, J. T; HAANDEL, A. C. V; ROGÉRIO, P. Post treatment of the effluent from a UASB reactor using constructed “wetlands” systems. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 1, p. 87–91, 2000.

SPELLMAN, F. R. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations**. 3. ed., Boca Raton: CRC Press, 2014.

SPERLING, M. V. *et al.* Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Lodos Ativados. *In*: CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 1. ed. Belo Horizonte: Prosab, 2000. p. 1–40.

STAMPI, S; DE LUCA, G; ZANETTI, F. Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents. **Journal of Applied Microbiology**, v. 91, p. 833–838, 2001.

STYLIANOU, M. A; INGLEZAKIS, V. J; LOIZIDOU, M. Comparison of Mn, Zn, and Cr removal in fluidized- and fixed-bed reactors by using clinoptilolite. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 12, p. 3355–3362, 2015.

SUN, Y. X. *et al.* Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 631–637, 2009.

TAK, Si; KUMAR, A. Chlorination disinfection by-products and comparative cost analysis of chlorination and UV disinfection in sewage treatment plants: Indian scenario. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26269–26278, 2017.

TASIĆ, Ž. Z; BOGDANOVIĆ, G. D; ANTONIJEVIĆ, M. M. Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. **Journal of Mining and Metallurgy A: Mining**, v. 55, n. 1, p. 67–79, 2019.

TEBBUTT, T. H. Y. Chapter 5 - Physical treatment processes. *In*: TEBBUTT, T. H. Y. B. T. Basic Water and Wastewater Treatment (org.). **Butterworths Basic Series**. Oxônia: Butterworth-Heinemann, 1990. p. 50–66.

TINCANI, F. H. *et al.* Climbing the taxonomic ladder: Could a genus be used as bioindicator? The ecotoxicological relationship between biomarkers of *Astyanax altiparanae*, *Astyanax bifasciatus* and *Astyanax ribeirae*. **Ecological Indicators**, v. 106, p. 105474, 2019.

TRZCINSKI, A. P.; OFOEGBU, N; STUCKEY, D. C. Post-treatment of the permeate of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, n. 13, p. 1539–1548, 2011.

TUFANER, F. Post-treatment of effluents from UASB reactor treating industrial wastewater sediment by constructed wetland. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n.7, p. 912-920, 2018.

TYAGI, V. K. *et al.* Enhancement of coagulation flocculation process using anionic polymer for the post treatment of UASB reactor effluent. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 626–634, 2010.

TYAGI, V. K. *et al.* Slow sand filtration of UASB reactor effluent: A promising post treatment technique. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 571–576, 2009.

UNESCO. Wastewater: The Untapped Resource. **The United Nations World Water Development Report.**, Paris, p. 200, 2017.

UNESCO. Nature-based Solutions. **The United Nations World Water Development Report.**, Brasilia, p. 154, 2018.

US.EPA. **Method 3005A - Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy**, 1992.

UNESCO. **Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water**, 1995.

UNESCO. **Wastewater Technology Fact Sheet Chlorine Disinfection**. 1999. Washington. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chlo.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

UNESCO. **Wastewater Technology Fact Sheet Trickling Filters**. 2000. Washington. Disponível em: < <https://bit.ly/3p2EMSK>>. Acesso em: 06 nov. 2020.

UNESCO. **Guidelines for Water Reuse: EPA/600/R-12/618**. 2012. Disponível em: < <https://www3.epa.gov/region1/npdes/merrimackstation/pdfs/ar/AR-1530.pdf> >. Acesso em: 15 nov. 2018.

UNESCO. **Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography**. 2015. Disponível em: < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-300.1.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

VALDEZ, F. **Ocorrência e remoção de cistos de Giardia spp. e oocistos de Cryptosporidium spp. em Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB) operando com esgoto sanitário e águas negras simuladas**. 2016. USP, Tese, 2016.

VÄLITALO, P. *et al.* Effect-based assessment of toxicity removal during wastewater treatment. **Water Research**, v. 126, p. 153–163, 2017.

VAN DER HOEK, J. P; DE FOUIJ, H; STRUKER, A. Wastewater as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 53–64, 2016.

VERAS, L. R. V; DI BERNARDO, L. Tratamento de água de abastecimento for meio da tecnologia de filtração em múltiplas etapas - FIME. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 109–116, 2008.

VILLAR, P. *et al.* Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals. **Chemosphere**, v. 64, n. 4, p. 535–541, 2006.

VOJTĚCHOVSKÁ ŠRÁMKOVÁ, M; DIAZ-SOSA, V; WANNER, J. Experimental verification of tertiary treatment process in achieving effluent quality required by wastewater reuse standards. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 41–45, 2018.

VON SPERLING, M. **Wastewater characteristics, treatment and disposal**. 6. ed., London: IWA publishing, 2007.

VRIES, D. *et al.* Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration. **Water Research**, v. 109, p. 35–45, 2017.

VYRIDES, I; CONTERAS, P. A; STUCKEY, D. C. Post-treatment of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) saline effluent using powdered activated carbon (PAC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1, p. 836–841, 2010.

WANG, S; ARIYANTO, E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 25–31, 2007.

WANG, S; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010.

WANG, S; ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 946–952, 2006.

WANG, W. *et al.* Removal of multi-heavy metals using biogenic manganese oxides generated by a deep-sea sedimentary bacterium - *Brachybacterium* sp. strain Mn32. **Microbiology**, v. 155, n. 6, p. 1989–1996, 2009.

WANG, X. *et al.* Adaptation to climate change impacts on water demand. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 21, n. 1, p. 81–99, 2016.

WANG, Y. *et al.* Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. **Chemosphere**, v. 68, n. 9, p. 1683–1691, 2007.

WASIELEWSKI, S. *et al.* Evaluation of different clinoptilolite zeolites as adsorbent for ammonium removal from highly concentrated synthetic wastewater. **Water (Switzerland)**, v. 10, n. 5, p. 1–17, 2018.

WEGELIN, M. **Surface water treatment by roughing filters : a design, construction and operation manual**. 1996. Disponível em: <<https://www.ircwash.org/sites/default/files/Wegelin-1996-Surface.pdf>>. Acesso em: 11 maio. 2020.

WEINER, E. R. **Applications of Environmental Chemistry**. 1. ed., Boca Raton: CRC Press, 2010.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. ed., Geneva: World Health Organization, 2011.

WHO. **Potable reuse: Guidance for producing safe drinking-water**. Geneva: World Health Organization, 2017a.

WHO. **Water quality and health-review of turbidity: information for regulators and water suppliers**. World Health Organization, 2017b.

WILLIAMS, G. J. *et al.* The impact of increased loading rate on granular media, rapid depth filtration of wastewater. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4535-4545, 2007.

WILLIAMS, N. D.; HOLDWAY, D. A. The effects of pulse-exposed cadmium and zinc on embryo hatchability, larval development, and survival of Australian crimson spotted rainbow fish (*Melanotaenia fluviatilis*). **Environmental Toxicology**, v. 15, n. 3, p. 165–173, 2000.

WIRBISKY, S. E. *et al.* Novel dose-dependent alterations in excitatory GABA during embryonic development associated with lead (Pb) neurotoxicity. **Toxicology Letters**, v. 229, n. 1, p. 1–8, 2014.

WITESKA, M. *et al.* The effects of cadmium and copper on embryonic and larval development of the *Leuciscus idus* L. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 40, n. 1, p. 151–163, 2014.

WU, B. Human health hazards of wastewater. *In*: REN, H; ZHANG, X (org.). **High-Risk Pollutants in Wastewater**. Radarweg: Elsevier, 2020. p. 125–139.

WU, S. *et al.* Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p. 107–120, 2015.

YADAV, B; SELLAMUTHU, B; TYAGI, R. D. Degradation of organic micro-pollutants by ultraviolet radiation. *In*: VARJANI, S; PANDEY, A; TYAGI, R. D.; NGO, H. H.; LARROCHE, C. B. T. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Emerging Organic Micro-pollutants**. 1. ed. Radarweg: Elsevier, 2020. p. 427–455.

YADAV, M. *et al.* **Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification**. Radarweg: Elsevier, 2018.

YAN, M. *et al.* Natural organic matter (NOM) removal in a typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 3, p. 320–327, 2009.

YAN, M. *et al.* Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2278–2286, 2008.

YANG, Y. *et al.* Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1101–1108, 2017.

YANG, Y *et al.* Effect of matrix components on UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities. **Water Research**, v. 89, p. 192–200, 2016.

YOON, Y. *et al.* Inactivation efficiency of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during water treatment with chlorine, UV, and UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 123, p. 783–793, 2017.

YOUSEF, R. I; EL-ESWED, B; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143–1149, 2011.

YUAN, Y. *et al.* Nitrogen removal by modified zeolites coated with Zn-layered double hydroxides (Zn-LDHs) prepared at different molar ratios. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 87, p. 73-82, 2018.

YUNA, Z. Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. **Environmental Engineering Science**, v.33, n.7, p. 443-454, 2016.

ZANOLETTI, A. *et al.* Embodied energy as key parameter for sustainable materials selection: The case of reusing coal fly ash for removing anionic surfactants. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 230–236, 2017.

ZHENG, H. *et al.* Development of a bio-zeolite fixed-bed bioreactor for mitigating ammonia inhibition of anaerobic digestion with extremely high ammonium concentration livestock waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 106–114, 2015.

ZHOU, K. *et al.* Development of nano-CaO₂-coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage. **Chemical Engineering Journal**, v.328, p. 35-43, 2017.