

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

***TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE DE CURTUME DE ACABAMENTO  
ASSOCIADO À MEMBRANAS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO***

**LADEMIR LUIZ BEAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

**Orientador: Luiz Olinto Monteggia**

**Banca Examinadora**

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Mariliz Gutterres Soares UFRGS  
Prof. Dr. Eugênio Foresti SÃO CARLOS  
Prof. Dr. Sérgio João De Luca UFRGS

Porto Alegre, março de 2004.

À memória de meu pai,  
Telvino Roque Beal

Às minhas adoráveis filhas,  
Júlia Beal e Luiza Beal

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho e em especial:

ao professor Luiz Olinto Monteggia, pela eficiente orientação desta pesquisa, pelo apoio durante o transcorrer do curso e do trabalho e pela amizade surgida;

ao Químico João Luciano Fetter Furtado, pela colaboração na otimização de análises, realização dessas e pela amizade surgida;

à professora Hedy Hofmann pelo trabalho de tradução;

à amiga Ana Beatriz de Deus Brusa e ao Brusa pela amizade e apoio;

aos professores do IPH, em especial aos do Setor de Saneamento Ambiental;

às funcionárias da biblioteca pela eficiência e boa vontade no atendimento sempre prestativo;

aos funcionários do laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental pela dedicação com que auxiliaram nas análises;

ao Curtume Reifer pelo apoio durante o decorrer do trabalho experimental;

à CAPES pela bolsa de Doutorado;

ao CNPQ pelas bolsas de iniciação científica;

à Universidade de Caxias do Sul pela cessão de horas para que fosse possível a conclusão desta Tese;

à Ligia, minha amada, pelas horas de lazer que foram dispendidas para a conclusão desta Tese.

## RESUMO

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar aspectos fundamentais para o emprego de processo anaeróbio associado a membranas de micro e ultrafiltração no tratamento de efluentes de curtume oriundos do processo de acabamento.

Para tanto, foi utilizada uma unidade piloto composta de um reator anaeróbio de mistura completa com um volume útil de 40 L, uma unidade de microfiltração para separação de biomassa e uma unidade de ultrafiltração para reter no sistema compostos macromoleculares (taninos). O material constituinte das membranas era cerâmica e o diâmetro médio de poro, especificado pelo fabricante, da microfiltração foi 0,2  $\mu\text{m}$  e da ultrafiltração 0,005  $\mu\text{m}$ . A biomassa no reator anaeróbio foi inoculada para que a concentração inicial fosse de 7.000 mg/L de SVT, sendo a origem desta um reator UASB tratando efluente de uma fábrica de gelatina.

O trabalho foi desenvolvido em três etapas, sendo utilizadas diferentes pressões nas membranas, a saber: na primeira etapa as membranas foram operadas com um pressão de 800 kPa, na segunda com uma pressão de 600 kPa e na terceira etapa a pressão utilizada foi de 400 kPa.

A remoção de cromo foi superior a 95% em todas as etapas, sendo que a maior remoção ocorreu no conjunto reator anaeróbio e microfiltração. Este comportamento deveu-se à fixação deste metal na biomassa e à conseqüente retenção desta na operação de microfiltração.

A remoção média de matéria orgânica, avaliada através do parâmetro DQO, para as três etapas estudadas foi 68,13%, 58,32% e 60,17% e, em todo o sistema, de 81,93%, 76,20% e 69,15%.

Ocorreu remoção total dos sólidos suspensos já que o diâmetro de poro da membrana de microfiltração era 55,55% inferior ao diâmetro de poro utilizado nas membranas para determinação de sólidos suspensos. Já para sólidos totais, onde inclui-se os dissolvidos, esta eficiência variou de 42% a 63%.

Para avaliar a toxicidade ao processo anaeróbio, de alguns compostos (cromo, corante IRGADERM e taninos) foi utilizado o teste de atividade metanogênica. O efeito dos corantes na atividade metanogênica foi o menor dos compostos estudados, ou seja, para inibir em 50% a atividade metanogênica foi necessária uma concentração de 460 mg/L, bem superior àquela encontrada em um efluente honogeneizado. Já uma concentração de 50 mg/L de tanino foi suficiente para inibir em 44% esta atividade. Quanto ao efeito do cromo, foi observado que a relação  $[Cr^{3+}]/SVT$  de 16,7 produz redução de 50% na atividade metanogênica acetoclástica e, quando esta relação atinge 31,82, cessa aquela atividade.

## ABSTRACT

This study aimed to evaluate essential aspects of the use of the anaerobic processes associated with membrane separation by microfiltration and ultrafiltration for the treatment of tannery effluents from the finishing process.

In order to achieve this objective, a pilot plant consisting of a complete stirred anaerobic reactor with a working volume of 40 L, a microfiltration unit to separate biomass and an ultrafiltration unit to retain macromolecular compounds (tannins) in the system was used. Ceramic membranes with pore mean diameter of 0.2  $\mu\text{m}$ , and 0.005  $\mu\text{m}$  were used for micro and ultrafiltration, respectively. Biomass from one UASB reactor treating gelatin factory effluent was used to inoculate the reactor to achieve the initial concentration of 7,000 mg/L.

The study was developed in three stages, in which different pressures were used on the membranes, namely: during the first stage the membranes were operated with 800 kPa, during the second with 600 kPa, and during the third the pressure used was 400 kPa.

The mean organics matter removal efficiencies, expressed as COD parameter, for the three stages studied, were 68.32%, 58.32% and 60.17%, and for the whole system, 81.93%, 76.2%, 69.15%, respectively.

Chromium removal was over 95% at all stages, the highest rate of removal occurring in the anaerobe reactor and microfiltration ensemble. This behavior was due to the adsorption of this metal by biomass and the consequent retention by the microfiltration unit.

The suspended solids were fully removed, since the pore diameter of the microfiltration membrane was 55.55% lower than the pore diameter used in the membranes to determine suspended solids. On the other hand, for total solids, which include the dissolved ones, the removal efficiency ranged from 42% to 63%.

In order to evaluate the toxicity of some compounds (chromiums, dye and tannin) the methanogenic activity test was used. The effect of dyes on methanogenic activity was the lowest of the compounds studied, i.e., to inhibit methanogenic activity by 50%, a 460 mg/L

concentration was needed, much higher than that found in a homogenized effluent. On the other hand, a tannin concentration of 50 mg/L was enough to inhibit this activity by 44%. Similarly of the effect provoked by chromium, it was observed that a [Cr]/TVS relation of 16.7 produces a 50% reduction in acetoclastic methanogenic activity, and when this relation reaches 31.82, acetoclastic methanogenic activity ceases.

## SUMÁRIO

|   |       |
|---|-------|
| APRESENTAÇÃO E AGRADECIMENTOS   | iii   |
| RESUMO  | v     |
| ABSTRACT  | vii   |
| SUMÁRIO   | ix    |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS  | xiv   |
| LISTA DE TABELAS  | xviii |
| LISTA DE FIGURAS  | xx    |
| LISTA DE ANEXOS   | xxiii |
| <br>  |       |
| 1. INTRODUÇÃO   | 24    |
| <br>  |       |
| 2. OBJETIVOS  | 26    |
| <br>  |       |
| 2.1. Objetivo Geral   | 26    |
| 2.2. Objetivos Específicos  | 26    |
| <br>  |       |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 27    |
| 3.1. Efluente de Curtume e sua Toxicidade                               | 27    |
| 3.1.1. Efluente de Curtume  | 29    |
| 3.1.2. Tratamento Anaeróbio em Efluentes de Curtume                     | 30    |
| 3.2. Bioquímica e Microbiologia da Digestão Anaeróbia                   | 31    |
| 3.2.1. - 1. Hidrólise de Biopolímeros                                   | 32    |
| 3.2.1.1.-1.a. Hidrólise de Proteínas                                    | 33    |
| 3.2.1.2-1.b. Hidrólise de Carboidratos                                  | 34    |
| 3.2.1.3- 1.c. Hidrólise de Lipídios                                     | 34    |
| 3.2.2.-2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares                         | 35    |
| 3.2.3.-3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois | 36    |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.4.-4. Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (Propionato e Butirato) | 37 |
| 3.2.5. Metanogênese Acetotrófica e Hidrogenotrófica                             | 37 |
| 3.3. Bactérias Redutoras de Sulfato   | 39 |
| 3.4. Interação entre Bactérias Redutoras de Sulfato e Bactérias Metanogênicas   | 41 |
| 3.5. Nutrientes para Processos Anaeróbios                                       | 45 |
| 3.6. Parâmetros de Controle dos Processos Anaeróbios                            | 46 |
| 3.6.1. Temperatura  | 46 |
| 3.6.2. pH   | 47 |
| 3.6.3. Alcalinidade   | 47 |
| 3.6.4. Ácidos Graxos Voláteis   | 48 |
| 3.6.5. Produção e Composição dos Gases  | 49 |
| 3.6.6. Remoção de Matéria Orgânica  | 50 |
| 3.7 Inibição de Processos Anaeróbios  | 50 |
| 3.8. Toxicidade de Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios               | 53 |
| 3.8.1. Sódio e Cálcio   | 53 |
| 3.8.2. Cromo  | 53 |
| 3.8.3. Sulfato e Sulfeto  | 56 |
| 3.8.4. Compostos Orgânicos Recalcitrantes                                       | 58 |
| 3.8.4.1. Taninos  | 58 |
| 3.8.4.2. Corantes Azóicos   | 60 |
| 3.9. Teste de Atividade Metanogênica  | 62 |
| 3.9.1. Generalidades  | 62 |
| 3.9.2 Atividade metanogênica e Bioreatores Associados com Membranas             | 64 |
| 3.10. Separação por Membranas   | 64 |
| 3.10.1 Definições   | 66 |
| 3.10.2 Modelos de Fluxo   | 67 |
| 3.10.2.1 Modelo de Resistência em Série   | 70 |
| 3.10.2.2. Modelo de Transferência de Massa (Teoria do Filme)                    | 72 |
| 3.10.2.2.1. Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa                  | 73 |
| 3.10.2.3 Modelo de Pressão Osmótica   | 75 |
| 3.10.3 Fatores Afetando o Fluxo: Parâmetros Operacionais                        | 76 |
| 3.10.3.1 Concentração na Alimentação  | 76 |
| 3.10.3.2 Temperatura  | 77 |
| 3.10.3.3 Taxa de Fluxo e Turbulência  | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.10.4 Propriedades Físicas do Líquido na Alimentação  | 78  |
| 3.10.5 “Fouling” em Membranas  | 80  |
| 3.10.5.1 Características do “fouling”  | 81  |
| 3.10.5.2 Fatores Físico-químicos Afetando o “fouling”  | 82  |
| 3.10.5.2.1 Compostos Orgânicos   | 83  |
| 3.10.5.2.2 Sais  | 83  |
| 3.10.5.2.3 pH e Temperatura  | 84  |
| 3.10.5.2.3 Lipídios e Outros Componentes   | 84  |
| 3.10.5.3 Parâmetros de Processos Afetando o “fouling”  | 85  |
| 3.10.5.3.1 Temperatura   | 85  |
| 3.10.5.3.2 Taxa de Fluxo e Turbulência   | 85  |
| 3.10.5.3.3 Efeito da Pressão   | 85  |
| 3.10.5.3.4 Concentração de Alimentação   | 86  |
| 3.10.5.3.5 Limpeza   | 86  |
| 3.11. Operação de Micro e Ultrafiltração Aplicada a Tratamento de Efluentes                                      | 86  |
| 3.11.1. Utilização de Ultrafiltração para Tratamento de Efluentes  | 86  |
| 3.11.2. Utilização de Membranas Associadas com Processos Biológico   | 88  |
| 3.11.3. Aplicação de Processos Anaeróbios Associados com Membranas   | 89  |
| 3.11.4. Aspectos Operacionais Envolvendo a Utilização de Membranas em Processos Anaeróbios                       | 93  |
| 3.11.4.1. Balanço de Biomassa em processo anaeróbio com membranas  | 94  |
| 3.11.4.2. Balanço de Substrato   | 95  |
| 3.11.4.3. Relação entre Taxa de Crescimento Bacteriano ( $dX/dt$ ) e Taxa de Utilização de Substrato ( $dS/dt$ ) | 96  |
| 3.11.4.4. Relação Alimento/Microorganismos (F/M)   | 98  |
| 3.11.4.5 Tempo de Detenção Celular   | 99  |
| 3.11.5. Atividade Metanogênica   | 100 |
| 3.11.6. Processos Aeróbios Associados a Membranas  | 101 |
| <br>   |     |
| 4. METODOLOGIA   | 103 |
| 4.1. Testes de Atividade Metanogênica  | 104 |
| 4.1.1. Atividade Metanogênica e sua Inibição.  | 104 |
| 4.1.2. Calibração dos Manômetros   | 107 |
| 4.1.3. Curva de Composição dos Gases Gerados   | 108 |
| 4.1.4. Influência da Unidade de Microfiltração na Atividade Metanogênica.  | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2. Estação Piloto   | 109 |
| 4.2.1. Condições Operacionais   | 112 |
| 4.2.2. Membranas de Micro e Ultrafiltração                              | 112 |
| 4.2.3. Estudo do Comportamento das Membranas.                           | 114 |
| 4.2.3.1. Eficiência.  | 114 |
| 4.2.3.2. Hidrodinâmica das Membranas.                                   | 114 |
| 4.2.3.2.1. Índice Modificado de “fouling” MFI.                          | 115 |
| 4.2.3.2.2. Permeabilidade Hidráulica da Membrana.                       | 115 |
| 4.2.4. Parâmetros de Controle.  | 116 |
| 4.2.5. Desenvolvimento de Métodos Analíticos                            | 117 |
| 4.2.5.1. Taninos  | 117 |
| 4.2.5.1.1. Método Colorimétrico   | 117 |
| 4.2.5.1.1.1. Procedimento   | 118 |
| 4.2.5.1.1.2. Varredura e Parâmetros Utilizados                          | 119 |
| 4.2.5.1.1.3. Curva-padrão   | 119 |
| 4.2.5.1.1.4. Validação do método  | 120 |
| 4.2.5.2. Ácidos Graxos Voláteis   | 121 |
| 4.2.5.2.1. Procedimento de Análise                                      | 122 |
| 4.2.5.2.2. Resultados   | 123 |
| 4.2.5.3. Fenol  | 125 |
| 4.2.5.3.1. Procedimento Analítico                                       | 125 |
| 4.2.5.3.2. Resultados   | 126 |
| 4.2.5.4. Separação cromatográfica dos Corantes                          | 127 |
| 4.2.5.4.1. Cromatografia de Adsorção em Sílica-gel                      | 128 |
| <br>  |     |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO   | 130 |
| 5.1. Proposta para o Cálculo da Atividade Metanogênica (AME)            | 130 |
| 5.1.1. Curva da Composição de Gás Gerado                                | 131 |
| 5.1.2. Modelos Polinomiais  | 132 |
| 5.1.2.1. Comportamento dos Modelos Polinomiais.                         | 133 |
| 5.1.3. Diferentes Formas de Cálculo da AME.                             | 135 |
| 5.2. Estudos de tToxicidade Utilizando Testes de Atividade Metanogênica | 137 |
| 5.2.1. Toxicidade de Cromo no Teste de AME                              | 137 |
| 5.2.2. Toxicidade dos Corantes no Teste de AME                          | 140 |
| 5.2.3. Toxicidade dos Taninos nos Testes de AME                         | 143 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2.4. Influência da Unidade de Microfiltração na Atividade Metanogênica | 145 |
| Específica   |     |
| 5.3. Remoção de Metais   | 149 |
| 5.4. Remoção de DQO  | 152 |
| 5.5. Remoção de Corantes   | 154 |
| 5.6. Remoção de Taninos  | 155 |
| 5.7. pH e Alcalinidade   | 157 |
| 5.8. Remoção de Sólidos  | 158 |
| 5.9. Comportamento Hidrodinâmico das Unidades de Micro e Ultrafiltração. | 160 |
| 5.9.1. Unidade de Microfiltração.  | 160 |
| 5.9.2. Índice Modificado de “fouling” (MFI).                             | 166 |
| <br>   |     |
| 6. CONCLUSÕES  | 169 |
| <br>   |     |
| 7. RECOMENDAÇÕES   | 173 |
| <br>   |     |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 174 |
| <br>   |     |
| 9. ANEXOS  | 221 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A – Coeficiente de permeabilidade da membrana (L/h.m )
- a – Coeficiente de atividade
- AB – Alcalinidade bicarbonato (mg/L CaCO<sub>3</sub>)
- AT – Alcalinidade total (mg/L CaCO<sub>3</sub>)
- AV – Concentração de ácidos voláteis (mg CH<sub>3</sub>COOH/L)
- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> – Constantes
- B – Constante que pode variar de 0,029 a 0,05
- b- Coeficiente de decaimento (d<sup>-1</sup>)
- BPM – Bactérias produtoras de metano
- BRS – Bactérias redutoras de sulfato
- C – Concentração do soluto (ML<sup>-3</sup>)
- C<sub>B</sub> – Concentração no meio líquido do soluto rejeitado (ML<sup>-3</sup>)
- C<sub>G</sub> – Concentração do soluto na camada gel (ML<sup>-3</sup>)
- c<sub>i</sub>' – Concentração de um composto i na alimentação (ML<sup>-3</sup>)
- c<sub>i</sub>'' – Concentração de um composto i no permeado (ML<sup>-3</sup>)
- C<sub>ip</sub> – Concentração do composto no permeado (ML<sup>-3</sup>)
- C<sub>ir</sub> – Concentração do composto no rejeito (ML<sup>-3</sup>)
- c<sub>j</sub>' – Concentração de um composto j na alimentação (ML<sup>-3</sup>)
- c<sub>j</sub>'' – Concentração de um composto j no permeado (ML<sup>-3</sup>)
- C<sub>m</sub> – Concentração na superfície da membrana (ML<sup>-3</sup>)
- COT – Carbono orgânico total
- D – Coeficiente de difusão
- D<sub>0</sub> – Difusividade em diluição infinita
- (dC/dx) – Gradiente de concentração em um elemento diferencial da camada limite
- d<sub>h</sub> – Diâmetro hidráulico
- dS/dt – Taxa de utilização do substrato, em mg DQO/h
- dx/dt – Taxa de crescimento bacteriano, em mg SSV/h

E – Exoenzima  
ED – Eletrodialise  
I – Índice de “fouling”  
 $J_s$  – Taxa de transporte convectivo do soluto  
 $J_v$  – Fluxo volumétrico ( $L/m^2.h$ )  
k – Coeficiente de transferência de massa  
Kd – Taxa de decaimento  
Km – Constante que representa metade da velocidade de consumo de acetato ou  $H_2$ , (g DQO/L)  
 $K_p$  – Taxa de hidrólise aparente, ( $d^{-1}$ )  
 $K_s$  – Afinidade pelo substrato (mg DQO/L)  
 $K_I$  – Coeficiente de inibição ( $ML^{-3}$ )  
l – Espessura da membrana, (m)  
m – Expoente que retrata o impacto do substrato sobre  $K_s$   
MF – Microfiltração  
MFI – Índice modificado de “fouling”  
NC – Número de ciclos.  
n – Expoente que retrata o impacto do substrato sobre  $\mu$   
O – Organismo  
P – Pressão aplicada através da membrana  
 $P_F$  – Pressão na alimentação  
 $P_p$  – Pressão no permeado  
PVDF – Polivinildifluor  
Q – Vazão de alimentação ( $m^3/d$ )  
OR – Osmose reversa  
q – Taxa de remoção específica do substrato ( $T^{-1}$ )  
r – Raio médio dos poros (m)  
 $R_i$  – Rejeição do soluto  
 $R_{BL}$  – Resistência devido à camada limite  
Re – Número de Reynolds  
 $R_f$  – Resistência do fouling  
 $R_g$  – Resistência devido à camada gel-polarizada  
 $R_m$  – Resistência intrínseca da membrana  
 $R'_m$  – Soma da resistência intrínseca inicial e a resistência do fouling  
 $R_p$  – Resistência da camada de polarização

$r_T$  – Taxa de degradação anaeróbia na temperatura T  
 $r_{30}$  – Taxa de degradação anaeróbia a 30 °C  
S – Concentração de substrato no efluente, em mg/L  
 $S_c$  – Número de Schmidt  
 $S_h$  – Número de Sherwood  
 $S_s$  – Concentração de substrato sendo degradado ( $ML^{-3}$ )  
 $S_s^*$  - Concentração crítica do substrato ( $ML^{-3}$ )  
 $S_I$  – Concentração de compostos xenobióticos ( $ML^{-3}$ )  
 $S_I^*$  - Concentração crítica do inibidor, acima do qual a degradação do composto de interesse ( $ML^{-3}$ )  
 $S_i$  – Concentração de substrato no afluente (mg/L)  
cessa  
T – Temperatura (°C)  
t – Tempo de retenção hidráulica (d)  
TDC – Tempo de detenção celular (d)  
UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo Ascendente)  
UF – Ultrafiltração  
Y – Coeficiente de produção de biomassa (mg SSV/mg DQO)  
 $V_m$  – Taxa máxima específica para consumo de acetato ou  $H_2$  (g DQO/g.d)  
V – Volume do reator ou conduto ( $m^3$ )  
 $X_i$  – Fração molar do soluto  
 $X_i$  – Concentração de biomassa no afluente, em mg/L  
 $X_e$  – Concentração de biomassa no afluente, em mg/L  
X – Concentração de biomassa no reator, em mg/L  
W – Vazão de excesso de biomassa, em  $m^3/h$

## **SÍMBOLOS GREGOS**

$\alpha_{ij}$  – Fator de separação  
 $\delta$  - Espessura da camada limite (L)  
 $\Delta P$  – Diferença de pressão estática entre a alimentação e a saída  
 $\Delta \pi$  - Diferença na pressão osmótica entre a alimentação e saída  
 $\Delta X$  – Comprimento do canal (m)  
 $\varepsilon$  - Porosidade superficial da membrana

$\rho$  - Massa específica do líquido ( $M/L^3$ )

$\eta$  - Viscosidade do fluido permeando a membrana

$\eta_0$  e  $\eta$  - Viscosidade do solvente puro e da solução

$\pi_F$  - Pressão osmótica na alimentação

$\pi_P$  - Pressão osmótica no permeado

$\psi$  - Coordenada da camada limite ( $dh/L$ )

$\tau$  - Tensão de cisalhamento

$v$  - Taxa de cisalhamento

$\gamma_u$  - Tensão de cisalhamento

$\mu$  - Taxa de crescimento específico de microorganismos ( $d^{-1}$ )

$\mu_{m\acute{a}x}$  - Taxa de crescimento específica ( $d^{-1}$ )

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 3.1. Hidrólise de biopolímeros sob condições anaeróbias.  | 35  |
| Tabela 3.2. Características de bactérias metanogênicas.  | 39  |
| Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos para utilização de acetato por BRS e arqueas metanogênicas.               | 44  |
| Tabela 3.4. Parâmetros cinéticos para utilização de H <sub>2</sub> por BRS e arqueas metanogênicas         | 44  |
| Tabela 3.5 Comparação entre produção de energia para redução de sulfato e biometanação.                    | 44  |
| Tabela 3.6. Interação entre metais e biomassa anaeróbia.   | 55  |
| Tabela 3.7 Concentrações máximas toleráveis em várias aplicações UF.                                       | 77  |
| Tabela 3.8 Características do tratamento de UF.  | 87  |
| Tabela 3.9 Comparação de tecnologias utilizando separação com membranas.                                   | 88  |
| Tabela 3.10 Aplicações de processos anaeróbios associados com membranas.                                   | 90  |
| Tabela 3.11. Performance de processo de lodo ativados associado com UF.                                    | 102 |
| Tabela 4.1. Valores médios dos parâmetros do efluente bruto.   | 103 |
| Tabela 4.2. Valores médios dos parâmetros específicos do efluente bruto.                                   | 104 |
| Tabela 4.3 Volume de gás deslocado por pulso em cada manômetro.  | 108 |
| Tabela 4.4. Características das unidades de micro e ultrafiltração.  | 113 |
| Tabela 4.5. Parâmetros de controles e técnicas analíticas utilizadas.                                      | 116 |
| Tabela 4.6. Volumes empregados para confeccionar as soluções-padrão de ácido tânico e tanino vegetal.      | 118 |
| Tabela 4.7. Resultados de concentrações e percentuais de recuperação para tanino comercial e ácido tânico. | 121 |
| Tabela 4.8. Condições cromatográficas utilizadas anteriormente e após as modificações.                     | 122 |
| Tabela 4.9. Comparativo entre a eficiência da cromatografia em termos de número                            | 123 |

|  |     |
|--|-----|
| de pratos teóricos nas situações anterior e atual.   |     |
| Tabela 4.10. Comparativo entre o fator de separação nas situações anterior e atual.  | 124 |
| Tabela 4.11. Condições cromatográficas empregadas na análise de fenóis.  | 125 |
| Tabela 4.12. Valores empregados de concentração (ppm) e resultados de áreas utilizados no gráfico da figura 5.7.   | 127 |
| Tabela 4.13. Separação das frações da mistura comercial de corantes nos diferentes solventes, em ordem crescente de eluição, por meio de cromatografia em papel. | 128 |
| Tabela 4.14. Resultados das análises qualitativa para cromo via espectroscopia de absorção atômica e percentuais de massa dos componentes da mistura de corantes | 129 |
| Tabela 5.1. Equações da reta.  | 136 |
| Tabela 5.2. Comparação de diferentes valores de AME.   | 136 |
| Tabela 5.3. Resultados do teste de toxicidade do $Cr^{+3}$ sobre a AME.  | 138 |
| Tabela 5.4. Resultados dos testes de AME com corante IRGADERM  | 140 |
| Tabela 5.5. Correlação entre concentração de corante, AME e % redução da AME.  | 141 |
| Tabela 5.6. Resultados médios dos testes de AME com taninos  | 143 |
| Tabela 5.7. Correlação entre concentração de tanino, AME e % redução da AME  | 144 |
| Tabela 5.8. Valores médios de cromo e percentagem de remoção   | 149 |
| Tabela:5.9. Correlação entre acumulação de cromo, vazão e concentração de cromo.   | 151 |
| Tabela 5.10. Valores médios de DQO.  | 153 |
| Tabela 5.12. Produção de biogás  | 153 |
| Tabela 5.13. Valores médios de taninos.  | 155 |
| Tabela 5.14. Valores médios de sólidos totais.   | 158 |
| Tabela 5.15. Valores médios de sólidos voláteis.   | 159 |
| Tabela 5.16. Valores médios de sólidos fixos.  | 159 |
| Tabela 5.17. Valores médios de fluxo de permeado na microfiltração.  | 160 |
| Tabela 5.18. Valores médios de permeabilidade da membrana de MF.   | 161 |
| Tabela 5.19. Valores de MFI.   | 166 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |     |
|---|-----|
| Figura 3.1 Fluxograma simplificado das operações de acabamento.   | 28  |
| Figura 3.2. Esquema de reação proposto para digestão anaeróbia de lodo doméstico.   | 32  |
| Figura 3.3. Diagrama esquemático da fermentação de particulados.  | 33  |
| Figura 3.4. Taxa de crescimento específico versus concentração de acetato.  | 38  |
| Figura 3.5. Esquema simplificado para redução dissimilatória de sulfato.  | 40  |
| Figura 3.6. Influência do valor do pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água.  | 57  |
| Figura 3.7: Estruturas monomérica e polimérica de taninos.  | 59  |
| Figura 3.8. Redução de composto aromático azóico.   | 61  |
| Figura 3.9. Biodegradação anaeróbia-aeróbia de nitroaromático e compostos azoaromático.   | 62  |
| Figura 3.10. Representação esquemática de uma seção de uma membrana.  | 68  |
| Figura 3.11. Correlação generalizada entre parâmetros operacionais e fluxo, indicando a região controlada pela pressão e a região controlada pela transferência de massa. | 69  |
| Figura 3.12. Esquema representativo da formação da camada gel polarizada.   | 70  |
| Figura 3.13. Esquema de processo anaeróbio com membranas.   | 94  |
| Figura 3.14. Processo MARS <sup>®</sup> .   | 96  |
| Figura 3.15. Processo MEMBRATEK <sup>®</sup>  | 100 |
| Figura 4.1. Fluxograma do processo anaeróbio associado com membranas de micro e ultrafiltração  | 110 |
| Figura 4.2. Vista da planta piloto.   | 111 |
| Figura 4.3. Vista frontal da unidade piloto.  | 111 |
| Figura 4.4. Seção transversal da membrana de microfiltração   | 113 |
| Figura 4.5. Seção transversal da membrana de ultrafiltração   | 113 |
| Figura 4.6. Varredura realizada para a solução-padrão 100 ppm em ácido tânico.  | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.7. Gráfico concentração de ácido tânico versus absorvância (a 734,7 nm).  | 120 |
| Figura 4.8. Gráfico da concentração de tanino vegetal versus absorvância (a 734,7 nm).   | 120 |
| Figura 4.9. Cromatograma das análises de ácidos graxos voláteis nas situações A (anterior) e B(após as modificações operacionais).                 | 123 |
| Figura 4.10. Curvas-padrão dos ácidos graxos voláteis.   | 124 |
| Figura 4.11. Cromatograma de um padrão 5 ppm em fenol derivatizado.  | 126 |
| Figura 4.12. Gráfico concentração de fenol versus área do pico.  | 127 |
| Figura 5.1. Exemplo de modelamento da composição de gás.   | 131 |
| Figura 5.2. Exemplo de modelamento da composição de gás.   | 131 |
| Figura 5.3. Exemplo de modelo polinomial ajustado a produção acumulada de CH <sub>4</sub> .  | 133 |
| Figura 5.4. Exemplo de modelo polinomial ajustado à produção acumulada de CH <sub>4</sub> .  | 133 |
| Figura 5.5. Comparação de modelos de dois polinômios de diferentes ordens.   | 134 |
| Figura 5.6. Comparação de dois polinômios de diferentes ordens para ajuste de curvas de produção acumulada de metano e taxas de produção de metano | 134 |
| Figura 5.7. Produção acumulada de metano e taxas de produção.  | 135 |
| Figura 5.8. Exemplo de curva gráfico Produção acumulada de metano x Tempo  | 137 |
| Figura 5.9. Redução da AME a concentrações crescentes de cromo.  | 139 |
| Figura 5.10. Redução da AME frente a relações crescentes de [Cr <sup>3+</sup> ]/SVT.   | 139 |
| Figura 5.11. Redução da AME em concentração crescente de corante   | 141 |
| Figura 5.12. Redução percentual da AME em concentrações crescentes de corante  | 142 |
| Figura 5.13. Gráfico da concentração de corante versus relação CC/SVT e AME.   | 142 |
| Figura 5.14. Resultados dos testes de AME com concentrações crescentes de tanino.  | 144 |
| Figura 5.15. Relação entre CT/SVT e redução da AME.  | 145 |
| Figura 5.16. Comportamento da atividade metanogênica hidrogenotrófica  | 146 |
| Figura 5.17. Comportamento da atividade metanogênica acetotrófica.   | 147 |
| Figura 5.18. Gráfico de valores de cromo.  | 150 |
| Figura 5.19. Cromo acumulado no interior do reator   | 150 |
| Figura 5.20. Relação cromo/biomassa.   | 151 |
| Figura 5.21. Comportamento da DQO ao longo do tempo.   | 152 |
| Figura 5.22. Remoção percentual de corante na primeira etapa.  | 155 |
| Figura 5.23. Eficiência de remoção de taninos na microfiltração.   | 156 |
| Figura 5.24. Comportamento do pH durante o experimento.  | 157 |
| Figura 5.25. Comportamento da Rm e J normalizado na unidade de microfiltração.   | 162 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 5.26. Vista de topo da membrana de microfiltração.                                     | 163 |
| Figura 5.27. Vista da seção transversal da membrana de microfiltração após a limpeza química. | 164 |
| Figura 5.28. Seção transversal da membrana de ultrafiltração.                                 | 165 |
| Figura 5.29. Comportamento da $R_m$ e $J$ normalizado na unidade de ultrafiltração.           | 167 |
| Figura 5.30. Comportamento do MFI na microfiltração ao longo do tempo                         | 168 |
| Figura 5.31. Comportamento do MFI na ultrafiltração ao longo do tempo                         | 168 |

## LISTA DE ANEXOS

|   |     |
|---|-----|
| Anexo 1: Resultados da Estação Piloto   | 222 |
| Anexo 2: Estudo de Toxicidade Através de Testes de Atividade Metanogênica   | 235 |
| Anexo 3: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Hidrogenotrófica. Pressão = 4 kgf/cm <sup>2</sup> | 271 |
| Anexo 4: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Hidrogenotrófica. Pressão = 6 kgf/cm <sup>2</sup> | 276 |
| Anexo 5: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Hidrogenotrófica. Pressão = 8 kgf/cm <sup>2</sup> | 280 |
| Anexo 6: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Acetotrófica. Pressão = 4 kgf/cm <sup>2</sup>     | 283 |
| Anexo 7: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Acetotrófica. Pressão = 6 kgf/cm <sup>2</sup>     | 287 |
| Anexo 8: Estudo da Influência da Microfiltração na Atividade Metanogênica Aceotrófica. Pressão = 8 kgf/cm <sup>2</sup>      | 291 |
| Anexo 9: Estudo Hidrodinâmico das Membranas de Micro e Ultrafiltração   | 295 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes de indústrias de celulose, defensivos agrícolas, curtumes e tecidos, entre outros, apresentam elevada complexidade em sua composição. Além desse aspecto, esses efluentes possuem elevada toxicidade, sendo prejudiciais ao meio ambiente quando despejados sem tratamento adequado. A baixa taxa de degradação destes efluentes implica a utilização de processos de tratamento que tenham um tempo de detenção hidráulico elevado (2-3 dias). Este tempo de detenção hidráulico é elevado mesmo quando se utiliza o processo de lodos ativados com oxigênio puro. Os processos anaeróbios, quando utilizados, apresentam suscetibilidade a alguns compostos contidos nesses efluentes e também produzem substâncias tóxicas para o próprio processo (redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  a  $\text{S}^{-2}$ ) inviabilizando altas performances. Porém, os processos anaeróbios conseguem assimilar as variações nesses efluentes a despeito de sua baixa taxa de degradação.

Em contrapartida, os custos de tratamento através de um sistema de lodos ativados convencionais são elevados. No caso de um curtume, podem significar de 2 a 4% do custo final de uma pele processada. O custo de operação e manutenção para lodo ativado convencional é de aproximadamente, R\$ 2,00/m<sup>3</sup> de efluente tratado. Em vista disto, é imperioso que se pesquisem processos que envolvam menores custos de implantação, operação e manutenção, bem como elevem a eficiência do tratamento desses efluentes.

Para o tratamento primário há a alternativa de substituir a sedimentação primária pelo tratamento anaeróbio, seja de 1 ou 2 fases. Experimentos já realizados com efluentes contendo altas concentrações de sulfato e baixa relação DQO/ $\text{SO}_4^{-2}$  demonstraram uma forte competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as arqueas metanogênicas. Colleran *et al.*, (1994), trabalhando com reatores híbridos e com efluente de uma indústria de ácido cítrico, observaram mudança no aspecto físico da biomassa que passou de granular para floculenta. A remoção média de DQO foi de 60%. Beal (1995) e Hilton e Oleszkiewicz (1987) também observaram a mesma mudança no aspecto da biomassa.

A eficiência média de um processo anaeróbio tratando efluentes de curtume é muito variável e dependente do tipo de curtume e das substâncias curtentes. Bailey *et al.* (1984), tratando efluentes de um curtume que produzia couro “wet-blue”, conseguiram eficiência de 55% na remoção de DQO. Beal (1995), operando um processo anaeróbio de duas fases, em escala piloto, registrou eficiência média de 50%, com diferentes tempos de detenção hidráulica. Uma possível causa para esta baixa eficiência é a perda de biomassa floculenta, a qual o separador gás-sólido-líquido não consegue reter devido à baixa sedimentabilidade desta e, com isso, é arrastada para fora do reator, diminuindo a qualidade do efluente. Uma forma de diminuir a biomassa perdida e aumentar a retenção desta no interior do reator é remover a biomassa do efluente por meio de sedimentação externa e recirculação do lodo. Mais recentemente, a utilização de membranas porosas (microfiltração e ultrafiltração) com conseqüente recirculação da biomassa retida pode vir a ser uma alternativa aos processos convencionais de sedimentação e flotação.

A micro e a ultrafiltração retém bactérias, vírus, amido, gomas, proteínas, pigmentos e outros compostos com peso molecular de 500 a 500.000D (Weber, 1972). O mecanismo predominante na membrana de ultra e microfiltração é o peneiramento seletivo através dos poros, provocado por um diferencial de pressão e diferentes gradientes de velocidades das substâncias envolvidas. A membrana retém certas substâncias de acordo com a sua forma, tamanho, flexibilidade, bem como as condições operacionais em que a ultra ou microfiltração é realizada. As taxas de fluxo variam de 35 a 85 L/m<sup>2</sup>.h a uma pressão de trabalho de 0,68 a 3,40 atm.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho de pesquisa visam avaliar a performance de bioreator anaeróbio associado com membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração e comportamento hidráulico das mesmas em condições reais de operação, com ênfase na identificação da toxicidade dos principais compostos utilizados na indústria de curtume de acabamento, no processo anaeróbio e a biodegradabilidade anaeróbia.

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar o processo anaeróbio associado às membranas de micro e ultrafiltração, tratando efluente de curtume, em escala piloto.

### 2.2. Objetivos Específicos

- 1- Estudar o efeito da separação de biomassa e retenção de macromoléculas com o auxílio de membranas (micro e ultrafiltração) para aumentar degradabilidade destas macromoléculas;
- 2- Avaliar a influência de diferentes cargas orgânicas e hidráulicas sobre esse processo anaeróbio associado à membranas;
- 3- Avaliar a inibição da metanogênese, pela presença de compostos de difícil degradação, utilizando o teste de atividade metanogênica;
- 4- Verificar o funcionamento hidráulico de unidades de membranas de micro e ultrafiltração ao longo do tempo, associado ao processo anaeróbio no tratamento de efluente de curtume.
- 5- Otimização de métodos analíticos cromatográficos e espectrofotométrico para composição de biogás, ácidos orgânicos voláteis, taninos e corantes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Efluente de Curtume e sua Toxicidade

O efluente de curtume tem um potencial tóxico muito elevado quando despejado sem tratamento em corpos receptores. Um fato que colabora para esta toxicidade é a grande quantidade de produtos químicos que são utilizados nas diversas etapas do processamento do couro. A variabilidade nos processos, principalmente nas operações de acabamento, faz com que o tratamento desses efluentes seja difícil e economicamente dispendioso. A figura 3.1 apresenta um diagrama da fabricação de couros leves (etapa de acabamento) com uma definição sucinta sobre cada etapa dando ênfase aos produtos químicos utilizados.

Com o curtimento a pele se transforma em material estável e impusescível. O número de substâncias capazes de agirem como curtentes não é muito significativo. Os curtentes inorgânicos mais utilizados são: sais de cromo, sais de zircônio, sais de alumínio e sais de ferro. Os curtentes orgânicos são: taninos vegetais, taninos sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas e resinas acrílicas. Como é elevada a concentração de substâncias curtentes no banho de curtimento após o término desta operação, desenvolveram-se diversas técnicas de recuperação destes curtentes e novas tecnologias para otimizar o uso destas substâncias curtentes e minimizar, ao máximo, estas perdas. Isto contribuiu para a redução dos custos de tratamento e produção dos couros. Na etapa de curtimento também são utilizados compostos auxiliares como Sulfito de Sódio, Ftalato de Sódio, Formiato de Sódio, Adipatos, Lactatos. Nas soluções curtentes (xarope) também são utilizados glicose, glicerina, sacarose ou  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e Bicromato de Sódio (Hoinacki, 1989).

A operação de enxagüe visa uniformizar o teor de água no couro curtido, que é da ordem de 45%. Após, o couro sofre o rebaixamento com o fim de igualar a sua espessura.

Na neutralização, o pH é elevado de uma faixa entre 3,8 e 4,0 para 4,6 e 5,2 ou 5,2 e 5,7, dependendo da utilização dos couros. Os agentes de neutralização mais utilizados são: Bicarbonato de Sódio, Carbonato de Sódio, Bórax, Bicarbonato de Amônio, Sulfito de Sódio,

Formiato de Sódio, Formiato de Cálcio, Acetato de Sódio, Tiosulfato de Sódio, Polifosfatos e Sais de Taninos Sintéticos. Complementando a neutralização, há a necessidade de se efetuar a lavagem dos couros. O volume de água nesta operação é de 200 a 300% em relação ao peso das peles curtidas.

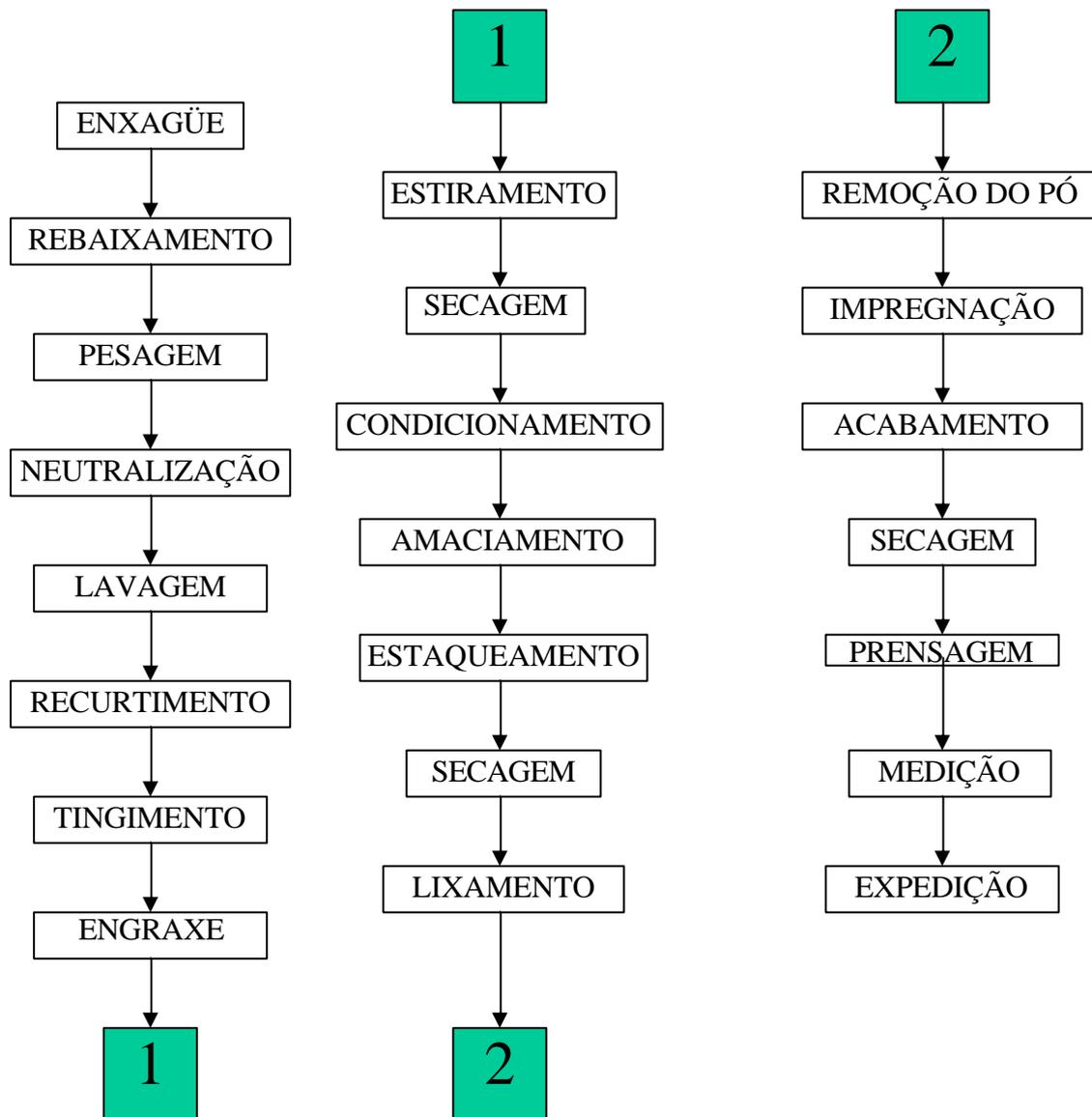


Figura 3.1. Fluxograma simplificado das operações de acabamento.

Antes do couro ser submetido ao processo de tingimento e acabamento, o mesmo deve passar por um recurtimento que, além de corrigir a flor, permite o lixamento, amacia o couro, permite a estampagem e facilita a colagem na placa de secagem. O recurtimento pode ser efetuado com sais de Cromo, Alumínio, Zircônio, Taninos Vegetais e Sintéticos, Resinas Acrílicas, Melamínicas, Uréicas e Dicianodiamídicas e Glutaraldeídos (Hoinacki, 1989).

Após o recurtimento, é efetuado o tingimento. No tingimento, empregam-se corantes a base de anilinas que podem ser sais de ácido sulfônico, azóicos, corantes básicos ou corantes

complexo-metálicos (um átomo de cromo ou cobalto complexado por uma ou duas moléculas de corante). O pH dos banhos de tingimento varia conforme o corante e o fixador utilizado. Os valores de pH para fixação variam de 6,0, para corantes diretos, até 3,0 a 3,5, para corantes ácidos onde se utiliza ácido acético ou fórmico na proporção de 50% da quantidade do corante utilizado (Hoinacki, 1989).

O engraxe, que é a operação subsequente, visa conferir maciez ao couro. No engraxe, são utilizados óleos na forma de emulsões, sendo que a temperatura de trabalho situa-se entre 60 e 65°C. Os tensoativos utilizados podem ser aniônicos (óleos sulfitados ou sulfatados), catiônicos, não iônicos ou anfóteros. O pH nestes banhos pode variar conforme o processo utilizado. Caso os óleos utilizados sejam sulfatados, sulfitados ou sulfonados o pH de trabalho varia de 5 a 7, 3 a 9 ou de 1 a 10, respectivamente.

Logo depois do engraxe, há uma operação de lavagem dos couros e secagem até a umidade de 14%. Esta secagem serve para uniformizar a umidade nos couros. Desta operação até a expedição do couro, praticamente não há mais contribuição de efluentes líquidos. Na preparação para o acabamento final, o couro é condicionado, ou seja, sua umidade é elevada para 28-32%. Na seqüência, o couro é amaciado em máquinas tipo "jacaré" ou em fulão de bater. Concluído o amaciamento, a umidade é reduzida até 14% e, então, é efetuado o recorte para retirar dobras e partes inaproveitáveis. Após, faz-se o lixamento para eliminar certos defeitos da flor e melhorar o aspecto material e por fim é feita a eliminação do pó residual (Hoinacki, 1989).

A operação de acabamento confere ao couro sua apresentação e aspecto definitivo. Geralmente são aplicadas três camadas: uma camada de pré-fundo para igualizar a superfície, uma segunda camada de pigmentação e uma terceira camada de lustro e proteção das camadas subjacentes. A aplicação pode ser através de aplicador de pelúcia ou escova, com pistolas, máquinas de pistolar, aplicação de cortina, aplicação com máquinas rotativas contínuas (multiponto). O couro pode sofrer secagem ao ar ou em túnel (Hoinacki, 1989).

Por último, o couro sofre as operações de prensagem (stampagem), lustro, medição e está pronto para ser comercializado e posterior utilização na indústria de transformação.

### 3.1.1. Efluente de Curtume

Baseando-se no processamento de couros descrito anteriormente, tem-se a noção do quanto é complexo o efluente de curtume. No setor de ribeira, o efluente se mantém com características constantes, pois não há mudança brusca, a não ser em caso de alterações no

processo. Diversos pesquisadores como Feikes (1989), Kumar e Khanna (1991), Mata-Alvarez e colaboradores (1991), Bailey (1983), Braile (1979), Aloy, Folachier e Vulliermet (197?), citam as operações de ribeira como aquelas que mais contribuem com a carga poluidora e íons como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{S}^{-2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ . Esta carga poluidora tem sido grandemente diminuída graças à melhoria nas técnicas de reutilização de banhos (remolho, caleiro, purga), recuperação de  $\text{Cr}^{+3}$  (curtimento clássico), banhos compactos (píquel e após curtimento no mesmo banho) e técnicas de curtimento autoesgotante, desencalagem com  $\text{CO}_2$ , etc. Com isso, houve um considerável ganho, tanto em termos ambientais, como no custo do processamento do couro e tratamento de efluentes. Mesmo com o emprego de técnicas minimizadoras da carga poluente, proveniente da ribeira, este setor ainda é aquele que contribui com a maior parcela de poluentes.

Entretanto, as maiores variações nas características dos efluentes estão no setor de recurtimento e acabamento que apresentam altas concentrações de  $\text{SO}_4^{-2}$ , taninos, acidez, corantes, resinas, óleos, etc. As técnicas de otimização limitam-se ao reaproveitamento dos banhos de lavagem (técnica pouco empregada). A variabilidade do efluente é devida, em grande parte, à flexibilidade operacional necessária ao recurtimento e acabamento. Um curtume moderno que processa o couro até o acabamento final deve ter condições de recurtir o couro com diversos tipos de recurtentes. Isto faz com que o efluente deste setor seja complexo, exigindo do sistema de tratamento uma alta performance quanto à eficiência e resistência a choques de carga, toxicidade e pH, o que faz ser imperativo uma equalização de vazão e carga.

### 3.1.2. Tratamento Anaeróbio em Efluentes de Curtume

Poucas experiências tratando efluentes de curtume com processos anaeróbios tem sido relatadas. Kumar e Khanna (1991) utilizaram um reator tipo UASB para tratar efluentes de curtume previamente sedimentado. Para inibir a ação das BRS, utilizaram 0,5 mM de molibdato de sódio. No reator de controle (sem molibdato de sódio) houve uma redução de DQO de 58%, enquanto no reator utilizando molibdato de sódio esta redução foi de 80%. O efluente tratado foi de ribeira. Já Bailey e colaboradores (1983) utilizaram um filtro anaeróbio para efetuar o tratamento primário, obtendo redução de DQO de 40-60%. Não houve adição de nenhum composto inibidor de BRS, visto que as características operacionais do filtro anaeróbio suportam melhor os efeitos tóxicos. Em outro experimento, diluindo-se efluente de curtume com efluente doméstico, atingiu-se redução de 80% de DQO (Khursheed *et*

*al.*,1991). O reator utilizado foi do tipo UASB. A diluição variou de 1:20 até 1:2. A remoção de cromo foi de 40-50% e a concentração de  $S^{-2}$  na saída do reator foi de 356 mg/L, com o pH variando entre 7,0 e 7,6.

### 3.2. Bioquímica e Microbiologia da Digestão Anaeróbia

Nas décadas de 50 e 60, pouco era conhecido a respeito das rotas de degradação anaeróbia. Em termos de microbiologia muitas espécies eram desconhecidas e apenas duas etapas da conversão da matéria orgânica a produtos finais eram conhecidas: a formação de ácidos (liquefação + fermentação) e a formação de gases (gaseificação). Com o desenvolvimento do conhecimento das reações bioquímicas, o processo anaeróbio foi dividido em três grandes etapas: hidrólise, acidogênese e metanogênese (Toerien e Hattingh, 1969). Atualmente, seis diferentes etapas são identificadas na degradação de material orgânico particulado a metano, apresentadas na figura 3.1. São eles:

1. Hidrólise de biopolímeros
  - 1.a. Hidrólise de proteínas
  - 1.b. Hidrólise de carboidratos
  - 1.c. Hidrólise de lipídios
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares
3. Oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois
4. Oxidação anaeróbia de produtos intermediários (tais como ácidos graxos voláteis, com exceção do acetato)
5. Conversão de acetato a metano
6. Conversão de hidrogênio a metano

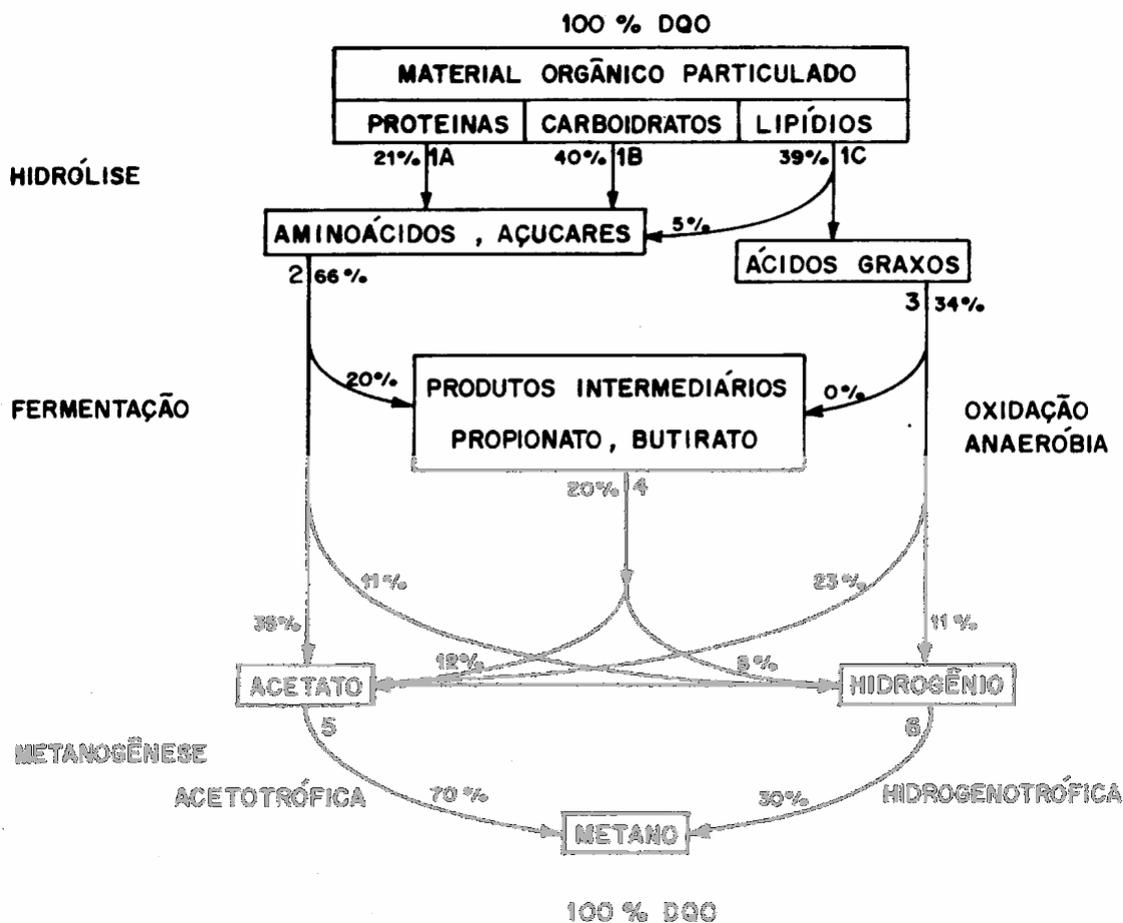


Figura 3.2: Esquema de reação proposto para digestão anaeróbica de lodo doméstico. Fonte: Gujer e Zehnder, 1983.

### 3.2.1. - 1. Hidrólise de Biopolímeros

O processo de degradação de matéria orgânica complexa inicia-se com a hidrólise dos biopolímeros particulados como proteínas, carboidratos e lipídios. As bactérias responsáveis pela hidrólise destes biopolímeros não conseguem absorvê-los. Por isso, se valem de enzimas liberadas para o meio externo que degradam estas macromoléculas em seus componentes básicos ou polímeros solúveis. Enzimas como celobiase, protease e amilase foram identificadas e quantificadas em digestores anaeróbios. Este estudo realizado por Hattingh *et al.* (1967), comprovou que a atividade enzimática realizada pela protease, celobiase e amilase é capaz de hidrolisar uma quantidade de substrato muito maior do que aquela existente na alimentação dos digestores.

A cinética da hidrólise, em termos globais é considerada como sendo de 1ª ordem. Esta cinética de 1ª ordem foi definida como uma expressão empírica que reflete os efeitos

cumulativos de todos os processos microbianos que ocorrem nesta etapa (Eastman e Ferguson, 1981). Diversos fatores afetam a hidrólise, como a composição da massa particulada (teor de lipídios, proteínas e carboidratos) e sua relação superfície/volume fazendo com que determinado substrato tenha uma taxa de degradação maior ou menor que outro substrato. A tabela 3.1. apresenta valores de taxa de hidrólise aparente de diversos substratos a diferentes temperaturas. É evidenciado que a taxa de hidrólise varia, também, de acordo com o microrganismo e/ou enzima envolvida. A forma como o substrato se apresenta e todos os fatores citados determinam as características do ecossistema em um reator anaeróbio. O processo fermentativo pode ser apresentado da seguinte forma:

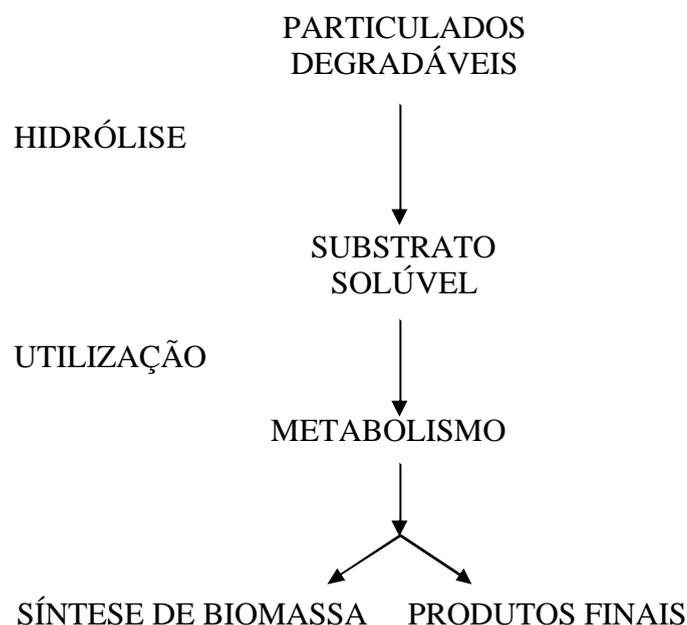


Figura 3.3. Diagrama esquemático da fermentação de particulados.  
Fonte: Eastman e Ferguson, 1981

#### 3.2.1.1.-1.a. Hidrólise de Proteínas

As proteínas são hidrolisadas por enzimas extracelulares, chamadas proteases e peptidases, em substratos solúveis como polipeptídeos, oligopeptídeos e aminoácidos. Estas unidades são, então, capazes de serem metabolizadas, desde que possam penetrar a parede celular das bactérias. A utilização destas subunidades protéicas é característica de muitas bactérias, porém a atividade hidrolítica (protease) é restrita a um número pequeno destas. Estudo realizado por Hattingh *et al.* (1967), mostrou que a atividade das enzimas proteolíticas na digestão de lodos era suficiente para hidrolisar mais do que 50 vezes a alimentação diária de proteína. Fatores como solubilidade, tipo do grupo funcional, estrutura terciária e pH

afetam a taxa de degradação das proteínas (McInerney, 1988). Hidrólise e fermentação usualmente são realizadas por diferentes grupos de bactérias como, por exemplo, *Proteus vulgaris* e *Clostridium sp.*

### 3.2.1.2-1.b. Hidrólise de Carboidratos

Os carboidratos são hidrolisados a polissacarídeos, oligossacarídeos, glucose, hexoses e pentoses por enzimas extracelulares tais como celulase, amilase, hemicelulase e xilanase. Os organismos envolvidos são fungos, *Clostridium sp.*, *Acetovibrio celuliticus* entre tantos outros. A taxa aparente de hidrólise, com exceção da hidrólise de celulose, é a mais alta quando comparada com proteínas e lipídios.

Estudos realizados por O'Rourke (1968) mostraram que a degradação de celulose a 20°C e 25°C ajusta-se a uma taxa de 1ª ordem; porém com os resultados a 35°C isto não ocorre. Também com os carboidratos, fatores como pH, solubilidade, estrutura molecular e a razão superfície/volume afetam a taxa de degradação dos carboidratos. Duas classes de compostos que podem estar em efluentes derivados de vegetais são as ligninas e os tanantes. Estes últimos podem reduzir a atividade dos microrganismos devido a sua capacidade de efetuar uma ligação química muito forte com as proteínas e inativá-las.

### 3.2.1.3- 1.c. Hidrólise de Lipídios

Os lipídios são classificados em diversos grupos, dependendo de suas propriedades químicas e físicas. Lipídios mais simples são ésteres contendo C, H e O e a hidrólise destes resulta somente em ácidos graxos e álcool. As gorduras neutras e os óleos são constituídos por três unidades de ácidos graxos resultando, por exemplo, glicerol. Os lipídios mais complexos incluem substâncias como fosfolípidios. A cadeia carbonada pode ser saturada ou insaturada e conter de 2 a 26 átomos de carbono. Os lipídios são degradados de acordo com a cinética de saturação do tipo de Monod (O'Rourke, 1968). A degradação de lipídios em reatores anaeróbios provavelmente realiza-se através de uma quebra inicial de gorduras pela enzima lipase. Esta degradação de ácidos graxos de cadeia longa em reatores anaeróbios ocorre por  $\beta$ -oxidação e o receptor final de elétrons é o CO<sub>2</sub> (Jeris e McCarty, 1965). As bactérias anaeróbias lipolíticas podem regenerar sua coenzima reduzida pela liberação de H<sub>2</sub> para o qual não há necessidade de um aceptor terminal de elétrons. Dentre os biopolímeros, os

lipídios são os de mais lenta degradação e muitas vezes, o seu desaparecimento, no sistema anaeróbico, deve-se ao fato de serem adsorvidos na biomassa ou precipitados com cálcio dando assim uma falsa taxa de degradação.

Tabela 3.1: Hidrólise de biopolímeros sob condições anaeróbias.

| Biopolímero         | Produtos da hidrólise                                       | Organismo (O) exoenzima (E)   | Taxa de hidrólise aparente Kp (d <sup>-1</sup> ) | T (°C)  |
|---------------------|---|---|--|---------|
| <b>Lipídios</b>     | Ác. Graxos,<br>Glicerol,<br>Álcoois                         | E: Lipase   | 0,4-0,6 (ésteres de ac. graxos)                  | 35 a 40 |
|                     |   | O: Clostrídia   | 0,6-1,7 (graxas)                                 | 35 a 40 |
|                     |   |   | 0,12-0,19 (graxas)                               | 35 a 40 |
|                     |   |   | 0,08 (lipídios)                                  | 34      |
| <b>Celulose</b>     | Polissacarídeos,<br>Oligossacarídeos<br>Celulose            | E: Celulase   | 0,04   | 35      |
|                     |   | O: Fungos,<br>Clostrídia,<br><i>Acetovíbrio celluliticus</i> e<br>muitos outros | 0,13   | 34      |
| <b>Proteínas</b>    | Polissacarídeos,<br>Oligopeptídeos,<br>Aminoácidos          | E: Protease   | 0,02   | 34      |
|                     |   | E: Peptidase  | 0,03   | 35      |
|                     |   | O: <i>Proteus vulgaris</i> , Clostrídia   |  |         |
| <b>Hemicelulose</b> | Polissacarídeos,<br>Oligossacarídeos<br>Hexoses<br>Pentoses | E: Hemicelulase,<br>Xilanase<br>O: Fungos,<br>Clostridia                        | 0,54   | 35      |

Fonte: Gujer e Zehnder, 1983

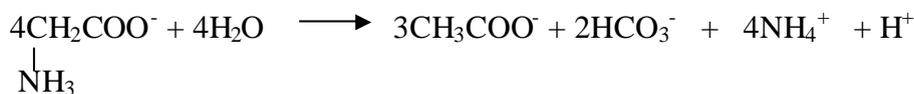
### 3.2.2.-2. Fermentação de Aminoácidos e Açúcares

Na fermentação de monossacarídeos e aminoácidos, os compostos orgânicos servem como doadores e receptores de elétrons. Qualquer produção de H<sub>2</sub> durante a fermentação é originada através da desidrogenação do piruvato. Os produtos, além da biomassa são propionato, butirato, acetato, hidrogênio e gás carbônico. O mecanismo de produção de H<sub>2</sub> não é inibido pela elevação da pressão parcial de H<sub>2</sub> (~ 0,5 atm H<sub>2</sub>) (Thauer *et al.*, 1977). As bactérias que fermentam os aminoácidos pertencem principalmente a dois grupos: as anaeróbias formadoras de esporos e as cocos anaeróbias. Siebert e Toerien *apud* Nagase *et al.* (1982) concluíram que as espécies *Clostridium* eram as bactérias proteolíticas predominantes. Cada aminoácido é degradado através de uma rota específica e convertido, principalmente, em vários ácidos orgânicos voláteis. As reações de degradação da alanina e glicina estão exemplificadas a seguir:

Alamina:



Glicina:



A fermentação de aminoácidos produzidos na hidrólise de proteínas é rápida, sendo esta última a etapa limitante da taxa de degradação (Pavlostathis e Gosset, 1988, Eastman e Ferguson, 1981).

Os principais produtos de fermentação dos açúcares são o etanol, acetato,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na ausência de bactérias metanogênicas. Quando bactérias consumidoras de  $\text{H}_2$  estiverem presentes é observada uma redução na produção de etanol e um aumento na produção de acetato. Thauer *et al.*, (1977), Wolin (1982), explicaram esta alteração pela teoria da transferência de hidrogênio entre as espécies, isto é, há uma redução na concentração de hidrogênio e um aumento no potencial redox de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Quando o hidrogênio é removido, as bactérias fermentativas não produzem compostos aceptores de elétrons (etanol) porém produzem  $\text{H}_2$  a partir do NADH o qual provoca um aumento de ATP.

Os açúcares são rapidamente e quase que completamente fermentados, variando a velocidade de degradação conforme a afinidade microrganismos-substrato. Variações na degradação de glucose quando variaram as condições experimentais foram observadas. Para pH 7 e T= 30 °C registrou-se os seguintes dados:  $\mu_{\text{máx.}} = 7,2 \text{ d}^{-1}$ , Y= 0,1 Kg biomassa/ Kg DQO,  $K_s \sim 22 \text{ mg DQO/L m}^3$  (Zoetemeyer *et al.*, 1982).

### 3.2.3. -3. Oxidação Anaeróbia de Ácidos Graxos de Cadeia Longa e Álcoois

A oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa ocorre por  $\beta$ -oxidação. Apesar de os lipídios serem de lenta degradação, sua hidrólise não constitui a etapa limitante na degradação de ácidos graxos (O'Rourke, 1968). O  $\text{H}_2$  produzido na degradação de ácidos graxos de cadeia longa, se acumulado, inibe a degradação. Isto torna esta reação dependente do pH, pois em pH baixo há um acúmulo de hidrogênio. Demonstrou-se que a degradação de

palmitato foi 11 vezes mais rápida que a glicose em digestores sem adaptação prévia (Chynoweth e Mah, 1971).

Os produtos oriundos da oxidação anaeróbia são H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, formiato, acetato, propionato e butirato.

#### 3.2.4.-4. Oxidação Anaeróbia de Produtos Intermediários (Propionato e Butirato)

O butirato provavelmente é degradado como os ácidos graxos superiores. Devido à produção de H<sub>2</sub> durante a oxidação destes produtos intermediários e à inibição deste processo pela alta concentração de H<sub>2</sub> é necessário que dois tipos de bactérias atuem conjuntamente, ou seja, uma associação sintrófica. O primeiro grupo de bactérias é responsável pela oxidação e conseqüente produção de H<sub>2</sub> (*Syntrophomonas wolfei* e *Syntrophobacter wolinii*) e o segundo pelo consumo de H<sub>2</sub> (bactérias homoacetogênicas ou hidrogenotróficas).

Foi demonstrada a interação entre *Syntrophobacter wolinii* (degrada propionato em acetato, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) com uma bactéria consumidora de H<sub>2</sub>, uma espécie de *Desulfovibrio* (Boone e Bryant, 1980). É descrita também a associação entre *Syntrophomonas wolfei* (degrada butirato, caproato, caprilato, valerato, heptanoato e isoheptanoato) e uma espécie de arquea metanogênica consumidora de H<sub>2</sub> (McInerney *et al.*, 1979). O propionato é degradado a acetato, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A seguinte reação estequiométrica abaixo foi proposta (Kaspar e Wuhrmann, 1978).



#### 3.2.5. Metanogênese Acetotrófica e Hidrogenotrófica.

As arqueas metanogênicas são estritamente anaeróbias e pertencem ao reino *Archaeobactéria*. Os microrganismos pertencentes a este reino diferem grandemente quanto às características celulares básicas das bactérias pertencentes ao reino *Eubacteria* (Woese, 1981).

Algumas características são citadas abaixo (Marty, 1986):

- a) A parede celular não possui ácido murâmico que é um componente normal das bactérias típicas. Com exceção dos gêneros *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter* que contém pseudomureína, a estrutura das arqueas metanogênicas é composta de proteínas ou glicoproteínas;

- b) A composição dos lipídios é claramente distinta daquelas das bactérias típicas;
- c) As arqueas metanogênicas contêm cofatores como: coenzima M, fator F<sub>420</sub> e fator F<sub>430</sub>;
- d) As arqueas metanogênicas não contêm citocromos dos tipos b e c.

As arqueas metanogênicas são microrganismos anaeróbios, obrigatórios, capazes de utilizar somente alguns determinados substratos. A afinidade pelo substrato, produção de biomassa e a taxa máxima de crescimento específico variam também conforme a espécie (Tabela 3.2). A espécie *Methanobrevibacter ruminantium* possui  $\mu_{\text{máx.}}$  de 4,02 a 4,07 d<sup>-1</sup>, considerado elevado para bactérias metanogênicas.

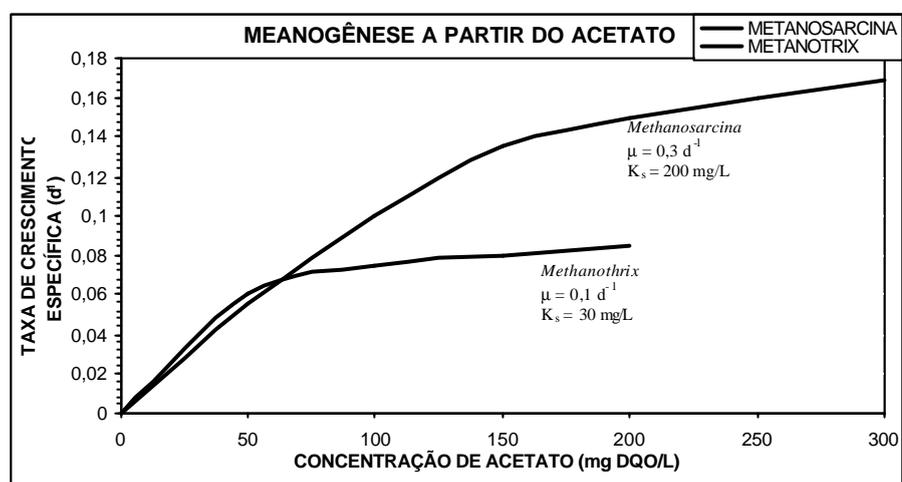


Figura 3.4: Taxa de crescimento específico versus concentração de acetato.  
Fonte: Adaptado de Gujer e Zehnder (1983)

O principal substrato utilizado pelas arqueas metanogênicas é o acetato, responsável por 65 a 70% da produção de CH<sub>4</sub> (Jeris e McCarty, 1965; Smith e Mah, 1966). A conversão de acetato a metano ocorre segundo a reação a seguir:



O carbono pertencente à metila é convertido diretamente a metano e o carbono da carbonila é convertido a gás carbônico. As principais arqueas acetoclásticas (convertem acetato a metano) são *Methanosarcina sp.*, *Methanotherix soehngenii* e *Methanococcus mazei*. *Methanosarcina sp.* que podem utilizar acetato, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, metano e metilaminas. *Methanotherix soehngenii* possui uma afinidade maior pelo acetato (K<sub>s</sub> = 30 mg/L) do que a *Methanosarcina*

*sp.* ( $K_s = 200 \text{ mg/L}$ ) e seu pH ótimo é entre 7,4 - 7,8 tornando-se inativa a pH inferior a 6,8 (Huser *et al.*, 1982). Em baixas concentrações de substrato a espécie *Methanotrix sp.* compete com *Methanosarcina sp.*, porém, em altas concentrações de substrato o tipo *Methanosarcina sp.* é a espécie predominante.

Tabela 3.2: Características de arqueas metanogênicas

| Espécie de Arqueas   | Morfologia   | Substrato   | T °C                        | K $\frac{\text{mgDQO}}{\text{mgSSV.d}}$ | $K_s \frac{\text{mgDQO}}{\text{L}}$  | $\mu_{\text{máx.}} \text{d}^{-1}$ | Y $\frac{\text{mgSSV}}{\text{mgDQO}}$    | b $\text{d}^{-1}$          |
|--|--|---|-----------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------|
| <i>Methanobacterium formicicum</i><br><i>bryantii</i> (I)<br><i>thermoantophilicum</i>   | bacilos filamentosos   | H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub>   | -<br>-<br>60                | -<br>-<br>50-54                         | -<br>-<br>0,093-0,136                | -<br>-<br>-                       | -<br>-<br>0,13                           | -<br>-<br>-                |
| <i>Methanobrevibacter ruminantium</i><br><i>smithii</i> (I)<br><i>arboriphilus</i> (2),(1)   | cocos bacilos curtos   | H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub> ,  | 37<br>33<br>35              | 90<br>-<br>46,1                         | 0,018<br>0,6<br>0,105                | 4,02-4,07<br>1,4<br>-             | 0,045<br>0,04<br>-                       | ,08<br>8<br>-              |
| <i>Methanococcus vanielli</i><br><i>voltae</i><br><i>thermolithotrophicus</i><br><i>mazei</i>  | cocos pseudosarcina  | H <sub>2</sub> ,Formiato<br>H <sub>2</sub> ,Formiato<br>H <sub>2</sub> ,Formiato<br>H <sub>2</sub> ,Metanol, metilaminas e acetato                        | -<br>-<br>-<br>-            | -<br>-<br>-<br>-                        | -<br>-<br>-<br>-                     | -<br>-<br>-<br>-                  | -<br>-<br>-<br>-                         | -<br>-<br>-<br>-           |
| <i>Methanomicrobium mobile</i><br><i>Methanobacterium cariaci</i><br><i>marisnigri</i><br><i>Methanospirillum ungatei</i> (I), (b)<br><i>Methanosarcina barkeri</i><br><i>Methanotrix soehngenii</i><br><i>Methanoghermus fervidus</i> | bacilos<br>pequenos cocos<br>filamentos espiralados<br>cocos irregulares<br>bacilos<br>bacilos imóveis | H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub> , Formiato<br>H <sub>2</sub> , Acetato, metilaminas,<br>H <sub>2</sub> , acetato | -<br>-<br>37<br>-<br>-<br>- | -<br>-<br>1,92 (a)<br>-<br>-<br>-       | -<br>-<br>0,093-0,117<br>-<br>-<br>- | -<br>-<br>0,05<br>-<br>-<br>-     | -<br>-<br>0,017-0,025 (a)<br>-<br>-<br>- | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>- |

a) Assumindo o conteúdo de proteínas como 60% do peso seco

b) Crescimento em batelada com mistura de gases H<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>

Fontes:1) Pavlosthatís e Giraldo-Gomez, 1991; 2) Gujer e Zehnder, 1983; 3) Marty, 1986

### 3.3. Bactérias Redutoras de Sulfato

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são estritamente anaeróbias e realizam a redução do sulfato de maneira dissimilatória (Postgate, 1984). São microorganismos Gram-Negativos (exceção das espécies *Desulfonema sp.* e *Desulfotomaculum nigrificans*), flagelados, em forma de bastões curvados (vibrios) e quanto à motilidade, depende da espécie.

As BRS podem ser encontradas nos mais diversos lugares da natureza, como por exemplo, em sedimentos de estuários e rios onde a presença de matéria orgânica e  $\text{SO}_4^{-2}$  propicia seu crescimento. Em esgotos municipais podem também ser encontradas em reatores anaeróbios que tratam efluentes com concentrações de  $\text{SO}_4^{-2}$ , compostos orgânicos sulfatados ou sulfitados.

A redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  ocorre porque este é o aceptor terminal de elétrons, no processo de degradação de matéria orgânica por síntese de energia. A redução de  $\text{SO}_4^{-2}$  pode ser representada pelo esquema simplificado e as reações mostradas na figura 3.5.

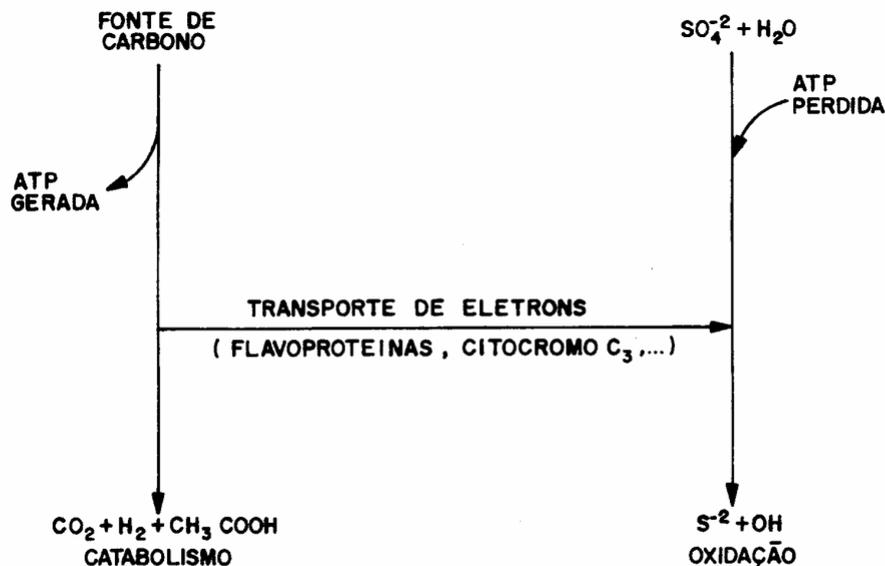
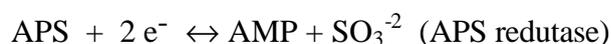
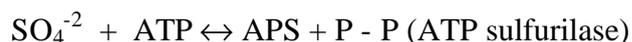


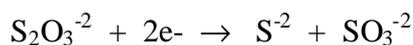
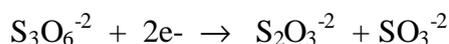
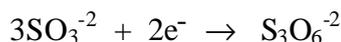
Figura 3.5. Esquema simplificado para redução dissimilatória de sulfato.  
 FONTE: Postgate, 1984

A fonte de carbono (substrato) varia de acordo com o gênero envolvido no processo de redução de  $\text{SO}_4^{-2}$ . O gênero *Desulfovibrio* não oxida acetato, que é seu produto final, porém malato e lactato são largamente utilizados. Algumas espécies de *Desulfovibrio sp.* conseguem reduzir  $\text{SO}_4^{-2}$  a partir de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , mas necessitam de uma fonte de carbono orgânico, no caso, o acetato. O gênero *Desulfovibrio* pertence a um grupo que oxida o substrato de forma incompleta. Os substratos mais utilizados são: malato, lactato, piruvato, propionato, etanol, acetato e dióxido de carbono, produzindo, na sua degradação, diferentes quantidades de biomassa. As BRS atuam em vários níveis tróficos na biodegradação da matéria orgânica. "BRS que degradam substratos orgânicos complexos têm sido descobertas" (Imhoff, Stucle e Pefnning, 1983). Isto demonstra que a gama de compostos que podem ser degradados pelas BRS é muito superior àquela utilizada pelas arqueas produtoras de metano.

Entretanto, as espécies *Desulfobacter postgatei* e *Desulfotomaculum acetoxidans* são oxidantes de acetato, embora sejam incapazes de oxidar lactato e piruvato. *Desulfotomaculum acetoxidans* pode também oxidar etanol ou butirato (Widdel e Pfennig, 1981). "O gênero *Desulfotomaculum* pode, em algumas condições, gerar metano" (Hilton e Oleszkiewicz, 1987). A redução de sulfato a sulfeto envolve a transferência de quatro pares de elétrons e somente a 1ª etapa, que consiste na redução de sulfato a sulfito, tem o envolvimento de três enzimas.



A partir da redução para  $\text{SO}_3^{-2}$ , ocorre a transformação para  $\text{S}_3\text{O}_6^{-2}$  (tritionato),  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  (tiosulfato), e  $\text{S}^{-2}$  (sulfeto) de acordo com as seguintes reações via enzimática:



"Os compostos sulfito e tiosulfato podem entrar diretamente na rota de degradação, sem o consumo de energia que é necessário para reduzir o sulfato a sulfito" (Postgate, 1984). Esta afirmação é corroborada com estudos utilizando culturas puras de BRS. O sulfito e o tiosulfato aumentaram de duas a três vezes a produção de biomassa quando comparadas com a produção de biomassa derivada da utilização de sulfato (Nielsen, 1991).

#### 3.4. Interação entre Bactérias Redutoras de Sulfato e Arqueas Metanogênicas

As arqueas metanogênicas são responsáveis pela última etapa na conversão anaeróbia da matéria orgânica. Por isso são extremamente dependentes de outros tipos de bactérias, para degradar a matéria orgânica a um estágio em que seja biodisponível para estas.

Em ambientes que contém uma oferta de sulfato, outro tipo de bactéria aparece, no caso as redutoras de sulfato. Estas bactérias competem com as arqueas metanogênicas pelo substrato, tanto o acetato (*Desulfotomaculum acetoxidans* e *Desulfobacter postgatei*) como  $H_2 + CO_2$  (*Desulfovibrio*), limitando assim a produção de metano. Além destes compostos, as BRS são capazes de oxidar lactato, piruvato,  $\alpha$ -fosfatoglicerol ou propionato a acetato (*Desulfovibrio sp.*, *Desulfotomaculum sp.*, *Desulfosarcina sp.*). Cineticamente, esta oxidação incompleta efetuada pelas BRS ocorre a uma taxa muito maior do que a realizada pelas bactérias associadas sintroficamente com as arqueas metanogênicas. A reação da oxidação do lactato está exemplificada a seguir.



Como mostra a reação anterior, dois moles de matéria orgânica são oxidados de forma completa (acetato) ou incompleta (lactato) para cada mol de sulfato reduzido a sulfeto. Isto demonstra que as BRS são eficientes removedoras de DQO, porém há a necessidade de remoção posterior do S reduzido, pois a toxicidade deste é elevada e há uma DQO residual, de origem inorgânica, de 2 moles de  $O_2$  por mol de S (Anderson *et al.*, 1986).

Um fator de grande relevância na competição entre as BRS e arqueas metanogênicas é a maior produção de biomassa (Y) e uma taxa de crescimento específico ( $\mu_{m\acute{a}x.}$ ) mais elevada das BRS. Esta taxa de crescimento específico foi calculada em  $\mu_{m\acute{a}x.} = 0,33 d^{-1}$  para as BRS que oxidam a matéria orgânica de forma incompleta e  $\mu_{m\acute{a}x.} = 0,13 d^{-1}$  para as BRS que oxidam a matéria orgânica completamente (Middlenton e Lawrence, 1977 *apud* Hilton e Oleszkiwecz, 1986). Comparando-se com as arqueas metanogênicas que possuem  $\mu_{m\acute{a}x.} = 0,05 d^{-1}$  (*Methanospirillum hungatei*) até  $\mu_{m\acute{a}x.} = 4,02 d^{-1}$  (*Methanobrevibacter ruminantium*) (Pavlosthatís e Giraldo-Gomez, 1991), pode-se notar que, dependendo da espécie e do substrato, as taxas de crescimento específico podem favorecer o crescimento de uma espécie como de outra. Quando as BRS e arqueas metanogênicas que utilizam acetato são comparadas em termos de  $\mu_{m\acute{a}x.}$ , é notório o maior  $\mu_{m\acute{a}x.}$  das primeiras o que é um fator de desequilíbrio na disputa pelo substrato.

Apesar disso, a relação entre as BRS e arqueas metanogênicas não está bem elucidada. Parece haver dependência total do ambiente, isto é, pH, características do efluente, tipo do reator (comportamento hidráulico e biomassa), processo e razão entre carbono e sulfato. Em ambientes onde a concentração de sulfato é elevada as arqueas metanogênicas podem ser inibidas através de dois mecanismos: inibição primária e inibição secundária. A

inibição primária ocorre devido à competição pelo substrato (hidrogênio e acetato). A inibição secundária das BPM ocorre devido à elevada concentração de  $S^{-2}$  gerada pela ação das BRS (Anderson *et al.*, 1986). A inibição primária é o principal processo. Isto porque as BRS quando comparadas com as arqueas metanogênicas possuem um maior  $\mu_{\text{máx}}$ , menor  $K_s$  e menor  $\Delta G$ . Porém, a performance de um reator anaeróbio não pode ser predita somente por considerações termodinâmicas e cinéticas. As tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam algumas comparações entre BRS e arqueas metanogênicas em termos cinéticos e termodinâmicos. O efeito da inibição secundária é dependente do pH em que as bactérias estão atuando e do processo empregado, isto é, se há algum tipo de remoção de  $S^{-2}$  do sistema, se a biomassa é suspensa ou está fixada em um meio suporte, entre outros.

Em reatores anaeróbios que utilizam culturas fixadas em um meio suporte, as BRS não competem de uma forma eficiente com as arqueas metanogênicas devido à baixa capacidade das BRS de formar biofilme. Em ambientes com altas concentrações de doadores de hidrogênio, como etanol e formiato, a redução de sulfato é estimulada. As vantagens cinéticas e termodinâmicas das BRS sobre as arqueas metanogênicas não são suficientes para prever a performance de um reator anaeróbio tratando efluentes com baixa razão  $DQO/SO_4^{-2}$ . Outros fatores como pH, temperatura, condições de fixação e retenção da biomassa e comportamento hidráulico do reator são de grande relevância para estabelecer a relação ecológica entre as BRS e arqueas metanogênicas. "O efeito da competição é uma função da taxa de produção de  $H_2$ , tamanho relativo das populações e a disponibilidade de  $SO_4^{-2}$ " (Lovley *et al.*, 1982). Isto estabelece que as BRS e arqueas metanogênicas podem coexistir em reatores onde o consumo de  $H_2$  e acetato pelas primeiras seja menor do que o consumo pelas segundas.

Um parâmetro utilizado em tratamento de efluentes contendo  $SO_4^{-2}$  é a razão  $DQO/SO_4^{-2}$ . Para cada mol de  $SO_4^{-2}$  reduzido há uma necessidade de 64g de DQO, desconsiderando a quantidade de substrato (DQO) necessária para a síntese. Isto remete a uma razão mínima de  $DQO/SO_4^{-2}$  de 0,67. Contabilizando a necessidade de substrato para síntese e conversão para  $CH_4$ , a razão  $DQO/SO_4^{-2}$  aumenta sensivelmente. Disso conclui-se que para cada quilograma de sulfato reduzido há uma remoção de 0,67 quilograma de DQO.

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos para utilização de acetato por BRS e arqueas metanogênicas.

| ORGANISMOS                     | T (°C) | CONSUMO DE H <sub>2</sub> |                            |  |
|--------------------------------|--------|---------------------------|----------------------------|--|
|                                |        | k <sub>m</sub> (g DQO/L)  | V <sub>m</sub> (g DQO/g.d) | V <sub>m</sub> /k <sub>m</sub> (L/g.d) |
| <b>BRS</b>                     |        |                           |                            |  |
| <i>Desulfobacter postgatei</i> | 30     | 0,0041<br>0,0049          | 4,76<br>4,92               | 1.161<br>1.004                         |
| Arqueas metanogênicas          |        |                           |                            |  |
| <i>Methanotrix soehngenii</i>  |        |                           |                            |  |
| GP6                            | 37     | 0,054                     | 1,49                       | 28                                     |
| IE                             | 37     | 0,025                     | 3,49                       | 140                                    |
| MTAS                           | 37     | 0,031                     | 7,81                       | 249                                    |
| MTKO                           | 37     | 0,075                     | 4,47                       | 60                                     |
| MTHS                           | 37     | 0,076                     | 3,87                       | 51                                     |

FONTE: HARADA *et al.*, 1993

Tabela 3.4: Parâmetros cinéticos para utilização de H<sub>2</sub> por BRS e arqueas metanogênicas.

| ORGANISMO                          | T (°C) | CONSUMO DE H <sub>2</sub> |                            |  |
|------------------------------------|--------|---------------------------|----------------------------|--|
|                                    |        | k <sub>m</sub> (g DQO/L)  | V <sub>m</sub> (g DQO/g.d) | V <sub>m</sub> /k <sub>m</sub> (L/g.d) |
| <b>BRS</b>                         |        |                           |                            |  |
| <i>Desulfovibrio vulgaris</i>      | 37     | 3,0 x 10 <sup>-5</sup>    | 0,68                       | 2,2 x 10 <sup>4</sup>                  |
| <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> | 37     | 2,9 x 10 <sup>-5</sup>    | 2,03                       | 7,0 x 10 <sup>4</sup>                  |
| G11                                | 37     | 1,8 x 10 <sup>-5</sup>    | 1,27                       | 7,2 x 10 <sup>4</sup>                  |
| PS1                                | 37     | 1,1 x 10 <sup>-5</sup>    | 1,27                       | 11,0 x 10 <sup>4</sup>                 |
| DG2                                | 37     | 2,2 x 10 <sup>-5</sup>    | 0,54                       | 2,4 x 10 <sup>4</sup>                  |
| Arqueas metanogênicas              |        |                           |                            |  |
| <i>Methanospirillum vulgaris</i>   |        |                           |                            |  |
| JF1                                | 37     | 8,0 x 10 <sup>-5</sup>    | 1,6                        | 2,0 x 10 <sup>4</sup>                  |
| PM1                                | 37     | 4,0 x 10 <sup>-5</sup>    | 2,1                        | 5,2 x 10 <sup>4</sup>                  |
| PM2                                | 37     | 6,6 x 10 <sup>-5</sup>    | 0,15                       | 0,23 x 10 <sup>4</sup>                 |
| <i>Methanosarcina barkeri</i> MS   | 37     | 21,0 x 10 <sup>-5</sup>   | 2,5                        | 1,2 x 10 <sup>4</sup>                  |

K<sub>m</sub>: Constante que representa metade da velocidade de consumo de acetato ou H<sub>2</sub>

V<sub>m</sub>: Taxa máxima específica para consumo de acetato ou H<sub>2</sub>. Fonte: HARADA *et al.*, 1993.

Tabela 3.5: Comparação entre produção de energia para redução de sulfato e biometanação.

| REAÇÃO  | DG (kJ/REAÇÃO) |
|---|----------------|
| 4H <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> + H <sup>+</sup> → HS <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O              | - 152,6        |
| 4H <sub>2</sub> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → CH <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O              | - 153,9        |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> → HS <sup>-</sup> + 2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | - 71,7         |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → CH <sub>4</sub> + 2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>              | - 31,0         |

FONTE: ANDERSON *et al.*, 1993

Uma forma de beneficiar o crescimento populacional das arqueas metanogênicas é inibir as BRS pela adição de inibidores. Porém as BRS aclimatam-se rapidamente a ação destes compostos e retornam a performance anterior. "Os reatores anaeróbios, então, são

operados como sistemas microbiológicos binários, isto é, sem inibição das BRS" (Anderson *et al.*, 1986). Existem outros métodos que são utilizados como arraste de gases para remover H<sub>2</sub>S ou adição de um metal para precipitar como sulfeto, porém isto não inibe a ação das BRS pois age na redução do efeito tóxico do sulfeto sobre as arqueas metanogênicas.

### 3.5. Nutrientes para Processos Anaeróbios

As águas residuárias industriais, ao contrário das domésticas possuem menor variedade de resíduos e podem apresentar deficiência de certos nutrientes. Geralmente a relação C:N:P é determinada de acordo com a produção de biomassa. Então esta relação varia com a carga orgânica aplicada aos reatores anaeróbios. Para processos anaeróbios operando com alta carga (0,8 a 1,2 Kg DQO/kgSSV.d) é razoável admitir a relação C:N em torno de 400:7 e para processos operando com baixa carga (< 0,5 kg DQO/kg SSV.d) um valor 1.000:7 ou maior pode ser considerado (Henze e Harremoes, 1983). "A razão N:P pode ser admitida como 7" (Speece e McCarty, 1964). Esta afirmação provém de estudos onde o conteúdo de N e P, em SSV produzido durante a digestão anaeróbia, foi determinado como sendo 10,5% e 1,5%, respectivamente da massa celular. A necessidade de enxofre, como sulfeto, é similar à de fósforo. A principal razão desse elevado percentual é a sua presença na composição da coenzima F<sub>420</sub>.

Outros nutrientes de grande importância são Fe, Ca, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mo que são necessários para manter uma ótima atividade enzimática, floculação e estruturação de biofilme. A dificuldade para estabelecer a exata dosagem destes micronutrientes é que em ambientes anaeróbios e na faixa de pH de 6,8 a 7,2, a maioria dos metais necessários como micronutrientes tendem a formar precipitados e são acumulados, além das interações com sulfetos. Como estes metais são de grande importância para a atividade enzimática das bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas, o conhecimento das necessidades nutricionais faz-se necessário para o correto funcionamento do processo e para que não haja falhas devido à falta de nutrientes. Speece (1983) estabeleceu que, por ordem decrescente de importância, os nutrientes que devem ter sua necessária presença nos processos anaeróbios são: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B<sub>12</sub>.

### 3.6. Parâmetros de Controle dos Processos Anaeróbios

Os principais parâmetros de controle em processos anaeróbios são: temperatura, pH, ácidos voláteis, alcalinidade, produção e composição dos gases e remoção da matéria orgânica.

#### 3.6.1. Temperatura

A temperatura é um fator muito importante pois afeta tanto a taxa de remoção de DQO, como o coeficiente de produção de biomassa (Y), a taxa de crescimento específico ( $\mu_{\text{máx.}}$ ) e a taxa de decaimento (Kd). Os microorganismos, conforme as faixas de temperatura em que sua atividade atinge valores ótimos, podem ser classificados em psicrófilos ( $T < 15^{\circ}\text{C}$ ), mesófilos ( $20^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$ ) e termófilos ( $T > 45^{\circ}\text{C}$ ). Na faixa mesófila o processo anaeróbio desenvolve-se bem entre 30 e 40°C, enquanto que na faixa termófila a temperatura ótima está entre 57 e 62°C (Souza, 1984). Embora a taxa de degradação seja maior em processos termófilos, o aumento desta taxa não é constante, pois as bactérias que atuam na faixa mesófila são inativadas à temperatura de 45°C (Mosey, 1983). "Para temperaturas abaixo de 30°C a taxa de degradação anaeróbia decresce 11% por °C, de modo que se pode expressar a taxa relativa de digestão com auxílio da seguinte equação:

$$r_T = r_{30} (1,11)^{T-30}.$$
 (Van Haandel e Lettinga, 1994)

Mais importante do que manter um reator na faixa ótima de temperatura é mantê-lo a uma temperatura constante. Oscilações bruscas na temperatura diminuem a eficiência do processo. Estudos realizados por Mosey mostraram que há uma grande acumulação de ácido propiônico em reatores que tenham sofrido choques de temperatura (Öztürk, 1993). Isto demonstra que a análise de ácidos voláteis totais expressa como ácido acético não é um indicador muito sensível para monitorar estas oscilações, devendo-se identificar cada ácido. Outra conclusão é que as espécies bacterianas envolvidas na degradação anaeróbia reagem diferentemente a flutuações de temperatura. Kennedy e Van der Berg (1982) demonstraram que reatores de filme fixo operando a temperatura de 35°C reagem melhor a choques de carga do que a 25°C ou 10°C.

### 3.6.2. pH

O controle de pH tem sua importância derivada do fato que este afeta o equilíbrio entre as espécies e todo o sistema de degradação do processo anaeróbio. As arqueas metanogênicas possuem um pH ótimo entre 7,0 e 7,2 e as bactérias acidogênicas entre 5,8 e 6,2, (Zoetemeyer *et al.*, 1982), logo se o pH decrescer muito ocorre uma diminuição da taxa de metanogênese e um aumento na concentração de ácidos graxos voláteis indicando que a etapa acidogênica prevalece. Este fato é explorado em processos anaeróbios que trabalham com separação de fases, porém é indesejado em processos de uma única fase.

Também na partida de um reator anaeróbio o controle de pH é importante e deve-se mantê-lo próximo à neutralidade para reduzir o período de partida. Esta neutralização pode ser alcançada utilizando-se agentes alcalinos como NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>. O controle do pH por si só não é suficiente pois não é um indicador sensível por ser uma função logarítmica, isto significa que o pH não diminui significativamente até o digestor ser seriamente afetado (Maia, 1981).

### 3.6.3. Alcalinidade

A alcalinidade em um sistema anaeróbio indica a capacidade de tamponamento do sistema, mantendo o pH em uma determinada faixa. A alcalinidade total de um sistema é a soma da alcalinidade devida ao bicarbonato e da alcalinidade utilizada para neutralizar os ácidos voláteis. Em pH elevado, acima de 8,3, aparece a alcalinidade hidróxida, porém como os processos anaeróbios tem seu pH ótimo entre 6,8 e 7,2 não há o surgimento deste tipo de alcalinidade. Com a degradação anaeróbia da matéria orgânica nitrogenada há a formação de amônia que combinada com H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produz bicarbonato de amônio. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5 a ação de tamponamento do NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> é insignificante, ficando o tamponamento do meio dependente da dissociação do ácido carbônico (Capri e Marais, 1975).



A alcalinidade pode ser produzida por cátions associados a sabões e sais orgânicos após degradação de ânion associado. A digestão de acetato de sódio, por exemplo, levaria a formação de NaHCO<sub>3</sub>.



(Speece, 1983)

A alcalinidade total do sistema pode ser expressa como:

$$AT = AB + 0,85 \times 0,833 \times AV, \text{ onde:}$$

**AT:** alcalinidade total ( mg/L Ca CO<sub>3</sub>),

**AB:** alcalinidade bicarbonato ( mg/L Ca CO<sub>3</sub>), e

**AV:** concentração de ácidos voláteis (mg CH<sub>3</sub>COOH/L);

**Fator 0,85:** considera que a titulação tem seu ponto final em pH 4,0 e somente 85% da alcalinidade dos ácidos voláteis é medida neste pH e

**Fator 0,833:** converte ácidos voláteis, como ácido acético, em CaCO<sub>3</sub>.

Ripley e colaboradores (1985) sugeriram, que a alcalinidade fosse titulada a pH 5,75 e 4,3. Em pH 5,75 a alcalinidade parcial (AP) corresponde à alcalinidade bicarbonato disponível ou livre. A alcalinidade titulada entre os valores de pH 5,75 e 4,3, (AI), corresponde a alcalinidade relacionada aos ácidos voláteis presentes. Pelo método de Ripley quando  $\frac{AI}{AP} \leq 0,3$  o sistema opera em condições estáveis.

Quando o pH do afluente é muito baixo e o sistema não consegue produzir alcalinidade suficiente para neutralizar esta acidez, faz-se necessário à adição de produtos alcalinos para manter o pH do meio próximo à neutralidade. Os principais produtos utilizados são Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Produtos como NaHCO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente, enquanto outros reagem com o CO<sub>2</sub> para formar HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A utilização da cal é atraente por ser de baixo custo, porém quando o pH atinge 6,7 a 6,8 não é mais factível pois há um consumo de CO<sub>2</sub>, formando e precipitando CaCO<sub>3</sub>, não resultando em aumento de pH até que o CO<sub>2</sub> seja reduzido a 10% no gás gerado, quando, qualquer adição de cal provocará um aumento brusco nos valores de pH.

#### 3.6.4. Ácidos Graxos Voláteis

Os ácidos graxos voláteis encontrados mais comumente em reatores anaeróbios e em maiores concentrações são os ácidos acético, propiônico e butírico. Em um processo operado corretamente, sua concentração expressa como ácido acético não deve ser superior a

200 mg/L. Quando a concentração dos ácidos voláteis começa a aumentar, é sinal de que algum desequilíbrio no sistema pode estar ocorrendo, tal como: sobrecarga orgânica, sobrecarga hidráulica (lavagem das arqueas metanogênicas), sobrecarga tóxica (geralmente os microrganismos mais inibidos são as arqueas metanogênicas) e outros fatores como variação de temperatura e pH (Souza, 1984). As medidas corretivas a serem tomadas para levar o processo à normalidade podem constar de adição de compostos alcalinos e/ou da diminuição da carga orgânica aplicada e controle da temperatura.

Apesar de os ácidos serem produtos intermediários no processo anaeróbio, quando no sistema, por algum motivo, ocorre à predominância da acidogênese sobre a metanogênese e um aumento significativo na concentração destes ácidos, a produção de metano torna-se prejudicada devido à diminuição de pH e à toxicidade advinda do acúmulo de ácidos orgânicos. Esta elevada concentração pode fazer com que ocorra uma diminuição do pH, promovendo ainda mais a acidogênese. Além do efeito de redução do pH ao atingir uma determinada concentração (6.000 mg/L para ácido acético e butírico e 1.500 mg/L para ácido propiônico) a atividade metanogênica é grandemente diminuída. O efeito tóxico é causado pela fração não ionizada dos ácidos voláteis, que penetra mais rapidamente para o interior das células bacterianas modificando o pH interno destas células (Stanier *et al.*, 1964). A concentração de ácidos voláteis é uma informação direta entre a atividade das bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas, porém este parâmetro de controle só indica o problema após o mesmo ter ocorrido. Isto reforça a idéia que para processos anaeróbios deve-se ter um conjunto de parâmetros para analisar a performance do processo, pois isoladamente estes parâmetros transmitem pouca informação.

### 3.6.5. Produção e Composição dos Gases

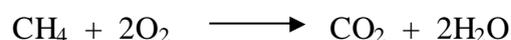
A produção e a composição dos gases estão diretamente relacionadas com a quantidade de matéria orgânica degradada, logo um decréscimo na produção de gás pode indicar desequilíbrio no processo. Além disso, pode também ser uma consequência de oscilações na carga orgânica aplicada, ou mudanças no conteúdo de CO<sub>2</sub> no gás gerado. Quando se conhece a composição química do despejo, é possível prever a quantidade e a composição dos gases que deverão ser produzidos pela sua degradação anaeróbia, simplesmente através da formulação estequiométrica (McCarty, 1964).



A composição do gás produzido (%CH<sub>4</sub>, %CO<sub>2</sub>, %H<sub>2</sub>S,...) é um reflexo do equilíbrio ecológico do reator anaeróbico. Um reator anaeróbico com alta atividade metanogênica terá uma %CH<sub>4</sub> elevada (65 a 75%) e baixa %CO<sub>2</sub>. Se a metanogênese, por algum motivo, for parcialmente inibida, a %CO<sub>2</sub> aumentará sensivelmente, indicando um aumento da acidificação. Se na alimentação houver uma concentração elevada de sulfato, sulfito ou tiosulfato na forma combinada ou livre, certamente haverá uma elevada %H<sub>2</sub>S no gás gerado. O aumento da %CO<sub>2</sub> pode advir também da reação de ácidos voláteis com a alcalinidade. A relação entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> é alterada significativamente só após severa inibição ou retardo da fase metanogênica, não sendo um parâmetro que indique o que está ocorrendo, mas sim o que ocorreu.

### 3.6.6. Remoção de Matéria Orgânica

Como toda a DQO removida do sistema é transferida para os gases (sem contabilizar a DQO consumida para a síntese e produção de energia), a DQO remanescente é aquela correspondente ao metano pois o CO<sub>2</sub> não exerce demanda de oxigênio visto que este carbono está totalmente oxidado.



Da equação acima conclui-se que cada grama de DQO removida corresponde a 0,35L de CH<sub>4</sub> nas CNTP. Assim, conhecendo-se a DQO afluyente e a eficiência provável do sistema, qualquer desvio da produção esperada de CH<sub>4</sub> é indicação de condições inadequadas no reator.

### 3.7. Inibição de Processos Anaeróbios

O processo anaeróbico também pode ser modelado através da equação de Monod quando não ocorre redução da eficiência deste devido a concentrações de compostos que inibem parcial ou totalmente o processo anaeróbico. Para modelar o comportamento do processo quando concentrações de substrato apresentam toxicidade, Andrews (1968) propôs uma modificação da equação de Haldane, resultando na seguinte equação:

$$q = \left( \frac{m}{y} \right) = \left( \frac{m_{máx.}}{y} \right) x \left[ \frac{S_s}{K_s + S_s + \left( \frac{S_s^2}{K_I} \right)} \right], \text{ onde: (eq. 3.1.)}$$

$q$  : taxa de remoção específica do substrato ( $T^{-1}$ ),

$\mu$  : taxa de crescimento específico de microorganismo ( $T^{-1}$ ),

$y$  : produção verdadeira de lodo (adimensional),

$S_s$  : concentração de substrato sendo degradado ( $ML^{-3}$ ),

$K_s$  : coeficiente de meia-saturação ( $ML^{-3}$ ),

$K_I$  : coeficiente de inibição ( $ML^{-3}$ ).

Quando  $K_I \rightarrow \infty$  a equação 3.1 reduz-se a equação de Monod:

$$q = \left( \frac{m}{y} \right) = \left( \frac{m_{máx.}}{y} \right) = \left[ \frac{S_s}{K_s + S_s} \right] \quad (\text{eq.3.2})$$

Grady (1989) cita que a equação de Monod mostrou-se adequada para 17 de 20 compostos testados. Alguns destes compostos estavam em concentrações reconhecidamente inibitórias. Grady concluiu que a equação de Monod foi satisfatória para expressar a cinética de biodegradação para compostos xenobióticos a concentrações que não exibem inibição e estabeleceu as seguintes simplificações para realizar este estudo:

1. O componente tóxico será a soma de todos os constituintes xenobióticos identificados;

2. O componente biogênico será a diferença entre a DQO total solúvel do efluente e a DQO contribuída pelo componente tóxico.

Segundo Mulchandani e Luong (1989), a equação de Andrew mostra-se incapaz de prever a concentração de substrato crítica acima da qual o crescimento cessa. Apesar disso, a equação de Haldane é ainda a mais conveniente porque ela propicia um ajuste dos dados tão bom quanto outros modelos e inclui somente 3 parâmetros. Han e Levenspiel (1988) propuseram um modelo capaz de expressar este fenômeno. Esta equação pode exprimir a degradação do componente tóxico na presença de um composto biogênico.

$$q = \left( \frac{\mathbf{m}_{m\acute{a}x.}}{y} \right) x \left( 1 - \frac{S_s}{S_s^*} \right)^n x \left\{ \frac{S_s}{S_s + K_s \left[ 1 - \left( \frac{S_s}{S_s^*} \right)^m \right]} \right\}, \text{ onde: (eq. 3.3)}$$

$S_s^*$  : concentração crítica do substrato, acima da qual não há crescimento ( $ML^{-3}$ ),

$m$  : expoente que retrata o impacto do substrato sobre  $K_s$ ,

$n$  : expoente que retrata o impacto do substrato sobre  $\mu'$ .

Quando  $m = 0$ , ou seja, não há impacto do substrato sobre  $K_s$  a equação resume-se  aquela proposta por Luong (1987):

$$q = \left( \frac{\mathbf{m}_{m\acute{a}x.}}{y} \right) x \left( 1 - \frac{S_s}{S_s^*} \right)^n x \left( \frac{S_s}{S_s + K_s} \right) \text{ (eq. 3.4)}$$

O impacto destes xenobióticos sobre a remoção de outros substratos pode ser expressa pela seguinte equação:

$$q = \left( \frac{\mathbf{m}_{m\acute{a}x.}}{y} \right) x \left( 1 - \frac{S_s}{S_s^*} \right)^n x \left\{ \frac{S_s}{S_s + K_s \left[ 1 - \left( \frac{S_I}{S_I^*} \right)^m \right]} \right\}, \text{ onde: (eq. 3.5)}$$

$S_s$  : concentração do composto cuja degradação  de interesse,

$S_I$  : concentração de compostos xenobióticos,

$S_I^*$  : concentração crítica do inibidor, acima da qual a degradação do composto de interesse cessa.

Hill e Robinson (1989), demonstraram que reatores de mistura completa com fluxo contínuo, em série, podem ser otimizados para remover substratos inibitórios. Para a faixa de condição analisada por Hill e Robinson, eles concluíram que três reatores de mistura completa com fluxo contínuo, convenientemente dimensionados, foram cineticamente superiores a um reator de fluxo de pistão.

### 3.8. Toxicidade de Efluentes de Curtume para Processos Anaeróbios

As principais substâncias tóxicas para processos anaeróbios, contidas nos efluentes de curtume são os agentes tanantes, anilinas,  $\text{SO}_4^{-2}$  (devido à redução para  $\text{S}^{-2}$ ),  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ . Substâncias formadas no decorrer do processo como ácido acético, butírico e propiônico podem ser tóxicas, dependendo da concentração em que se encontram.

#### 3.8.1. Sódio e Cálcio

O  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Ca}^{+2}$  são íons comuns no processo de curtimento. O  $\text{Ca}^{+2}$  aparece devido à utilização de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no caleiro e como sal orgânico auxiliar de diversas etapas no processo. O  $\text{Na}^+$  como  $\text{NaCl}$  é utilizado para conservar as peles e no píquel como sal orgânico. Sabe-se que a toxicidade dos sais é associada ao cátion e não ao ânion (McCarty, 1964). A toxicidade derivada do  $\text{Na}^+$  somente é significativa em concentrações elevadas, pois entre 100 e 200 mg/L é considerada estimulante para a atividade anaeróbia; entre 3.500 e 5.500 mg/L é moderadamente inibitória, porém o sistema, após adaptação, volta a operar com a eficiência anterior e acima de 8.000 mg/L torna-se fortemente inibitório (McCarty, 1964). Estudos realizados por Jackson-Moss (1989) mostraram que não houve redução significativa da eficiência em sistemas anaeróbios operando com até 5.700 mg /l de sódio, mas, sim, um aumento da % $\text{CH}_4$  no biogás (75% para 85%). Concentrações de  $\text{Na}^+$  de 4, 6, 8 e 10 g/L inibiram a metanogênese em 6, 17, 20 e 33%, respectivamente (Shin, 1994).

O cálcio torna-se fortemente tóxico a partir de 8.000 mg/l e é moderadamente tóxico em concentrações entre 2.500 e 4.500 mg/L. O cálcio pode combinar-se com lípidios, diminuindo assim sua toxicidade e a ação dos lípidios sobre os grânulos.

#### 3.8.2. Cromo

O teor de cromo nos efluentes de curtume diminuiu em cerca de 65-75% com a técnica de recuperação de cromo ou banho autoesgotante. Atualmente, as concentrações de cromo, no efluente homogeneizado, para um curtume com produção de 1.200-1.500 couros ao dia, estão abaixo de 10 mg/L, atingindo concentrações não maiores que 40 mg/L quando a operação de recurtimento é significativa.

Os sistemas anaeróbios possuem ambiente redutor. Isto implica que o  $\text{Cr}^{+6}$ , quando ocorre, é reduzido rapidamente a  $\text{Cr}^{+3}$  e forma hidróxido insolúvel em pH 7,0 com o que diminui a toxicidade deste aos organismos anaeróbios. Um ponto desfavorável, principalmente em reatores onde a presença de  $\text{S}^{2-}$  é considerável, é que o  $\text{Cr}^{+3}$  não forma sulfetos suficientemente insolúveis. Por isso não há uma diminuição do efeito de ambos os íons. Na biomassa de um reator anaeróbio, as concentrações de  $\text{Cr}^{+3}$  são consideradas inibidoras quando excederem 2,5% dos sólidos totais presentes (Mosey, 1976).

Em pH 7,0, o  $\text{Cr}^{+3}$  existe, praticamente, na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que precipita no interior do reator. Como para ocorrer à penetração para o interior da célula o cromo necessariamente deve estar na forma dissociada, sua toxicidade é grandemente diminuída. Porém, diversos pesquisadores divergem quanto às concentrações que causam inibição. Isto pode ser devido ao método que empregam e analisam o efeito tóxico, isto é, se é com ou sem adaptação da biomassa, se somente algumas espécies de bactérias são avaliadas, etc. Estudos envolvendo as arqueas acetoclásticas mostram que 12 mg/L de  $\text{Cr}^{+3}$  foram suficientes para diminuir em 50% a atividade metanogênica destas, sendo que a população de *Methanotrix sp.* foi reduzida a 1% quando submetida a 500mg/L de  $\text{Cr}^{+3}$  e 8.000 mg/L de  $\text{NH}_4^+$  (Soubes *et al.*, 1994). Isto demonstra que o efeito tóxico varia em cada espécie. Outro estudo mostrou que 53 mg/L de  $\text{Cr}^{+3}$  inibiu totalmente a atividade de *Methanotrix* (Fernández *et al.*, 1991 *apud* Soubes *et al.*, 1994). Já Barth *et al.* (1965) não encontraram correlação entre falha no digestor com metal solúvel e que 10 mg/L no afluente não afetou a digestão. Em outro estudo, Gould e Genetelli (1976) mostraram que o cromo, em lodo anaeróbio, tem a seguinte partição em valores médios: 92,9% como particulado e 7,1% na forma supracoloidal. Na forma coloidal e dissolvida não houve detecção de cromo. Os autores citam também as possíveis formas em que os metais podem ser encontrados no lodo, sendo estas transcritas abaixo:

1. Solúvel
  - a) Iônica
  - b) Complexos orgânicos
  - c) Complexos inorgânicos
2. Coprecipitados em óxidos metálicos
3. Precipitados
4. Adsorvidos
  - a) Física
  - b) Quimiossorção
5. Complexos organometálicos
  - a) Complexos simples

## b) Quelação

### 6. Resíduos biológicos

Hayes e Theis (1978) afirmam que de 30 a 60% dos metais estão associados com a biomassa (~40% para o cromo), sendo que destes, somente 1% exocelularmente e o restante situa-se no interior das células. Se, por um aspecto, a bioissorção compete com a precipitação química na remoção de metais, é também verdade que o mecanismo de transporte para o interior da célula possui uma função primordial no processo de bioissorção já que, no caso do cromo, o transporte para o interior torna-se muito difícil. Este metal bioissorvido fica em torno da parede celular através de complexação com proteínas e agrupamentos ácidos em seus sítios ligantes. Quanto aos efeitos tóxicos, acima de 130 mg/L de cromo, foi observada inibição do processo anaeróbio e 260 mg/L a concentração tóxica, sendo que este limite coincidia com a máxima taxa de fixação das bactérias.

Theis e Hayes (1980) estudaram o comportamento de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn no ambiente anaeróbio e concluíram que:

1. A distribuição de metais é entre precipitados inorgânicos e fração de biomassa do lodo;
2. O equilíbrio envolvendo a distribuição de metais é rapidamente estabelecido;
3. Fortes evidências sugerem o transporte ativo dos metais para o interior das células.

Como resultado deste estudo foi formulada uma tabela (Tabela 3.6) onde está sumarizada a interação de metais na digestão anaeróbia.

As bactérias anaeróbias possuem uma grande capacidade de aclimatação visto que, quando tratadas com concentrações crescentes de  $\text{Cr}^{+3}$  não houve alteração na percentagem de remoção de DQO até 5.000 mg/L, quando, então, a produção de gás começou a decrescer significativamente (Jackson-Moss *et al.*, 1988). Kouzeli-Katsiri e Kartsonas (1986) citam como início de inibição, a concentração de 120-300 mg/L e 200-500 mg/L como colapso no sistema.

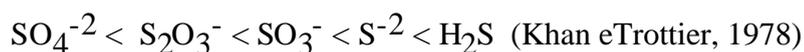
Tabela 3.6: Interação entre metais e biomassa anaeróbia.

|       | Fixação de Biomassa pH 7,0 | Solubilidade | Toxicidade Relativa | Afinidade c/ Biomassa | Variabilidade |
|-------|----------------------------|--------------|---------------------|-----------------------|---------------|
| MAIOR | Cr                         | Cr           | Ni                  | Pb                    | Zn            |
|       | Pb                         | Ni           | Cu                  | Cu                    | Ni            |
|       | Cu                         | Zn           | Pb                  | Cd                    | Cu            |
|       | Cd                         | Cd           | Cd                  | Zn                    | Cd            |
|       | Ni                         | Pb           | Cr                  | Ni                    | Pb            |
| MENOR | Zn                         | Cu           | Zn                  | Cr                    | Cr            |

Fonte: Theis e Hayes (1980)

### 3.8.3. Sulfato e Sulfeto

A toxicidade do  $S^{2-}$  em processos anaeróbios é dependente da concentração, pH (influenciará a espécie iônica), tipo de reator e processo, composição do substrato e o estado em que o  $S^{2-}$  se encontra. Os sulfetos insolúveis não são tóxicos. Na degradação de celulose a metano, o efeito tóxico de diferentes compostos de enxofre aumenta da seguinte forma:



McCarty (1964) cita que uma concentração entre 50 e 100 mg/L de  $S^{2-}$  solúvel pode ser tolerada sem aclimatação e até 200 mg/L de  $S^{2-}$  com aclimatação. Acima deste valor, o processo é severamente inibido. Atualmente, sabe-se que, de acordo com o tipo de reator, o processo pode suportar concentrações mais elevadas de  $S^{2-}$  solúveis sem comprometimento ou com o mínimo comprometimento da performance do processo. Em reator UASB tratando efluentes de curtume diluído na proporção de 1:2, com efluentes domésticos, houve uma concentração de  $S^{2-}$  de 356 mg/L com redução de DQO de 80% mantendo o pH entre 7,0 e 7,6 (Khurshed e Siddiqi, 1991). Em outro estudo tratando efluente de curtume com reator de contato anaeróbio houve uma remoção de 65,2% de DQO com até 600 mg/L de  $S^{2-}$  em pH 8,0 (Bailey *et al.*, 1983). Já Parkin e Speece (1983) operaram um filtro anaeróbio aclimatado com até 600 mg/L de  $S^{2-}$ , não observando deterioração significativa na performance do processo. Como em efluentes com alta concentração de  $SO_4^{-2}$  há o aparecimento de  $S^{2-}$  e sabendo-se que as BRS não apresentam a mesma capacidade de fixação em um meio suporte, é interessante utilizar reatores com meio suporte (Filtro Anaeróbio, Leito Suspenso, Leito Fluidificado), para diminuir a competição pelo substrato e a toxicidade do  $S^{2-}$  sobre as arqueas metanogênicas.

Além das arqueas metanogênicas serem afetadas pela toxicidade de  $S^{2-}$ , outras bactérias também o são, inclusive as BRS. As bactérias consumidoras de propionato foram inibidas três vezes mais do que aquelas que utilizam butirato e acetato, quando a concentração de  $H_2S$ , variou entre 20 e 300 mg/L e o pH entre 6,5 e 7,7 (Oleszkiewicz *et al.*, 1989). "As BRS são mais sensíveis a altas concentrações de sulfetos ionizados do que as arqueas metanogênicas, enquanto ambas são sensíveis a  $H_2S$ " (Hilton e Oleszkiewicz, 1988). Isto demonstra a importância do pH no controle da toxicidade do  $S^{2-}$ , pois altas concentrações de  $S^{2-}$  e  $HS^{-}$  e baixas concentrações de  $H_2S$  são atingidas em pH superior a 7,0, como mostra a figura 3.7.

McCartney e Oleszkiewicz (1991), mostraram que a degradação de lactato apresentou uma alta concentração de propionato que não foi degradado a acetato devido à inibição provocada por  $S^{-2}$ . As BRS foram totalmente inibidas (não constatou-se redução de  $SO_4^{-2}$ ) quando a concentração de  $S^{-2}$  alcançou 851 mg/l e  $H_2S$  231 mg/L em pH 7,33. A redução de DQO alcançou 56,6% e foi devido a produção de metano.

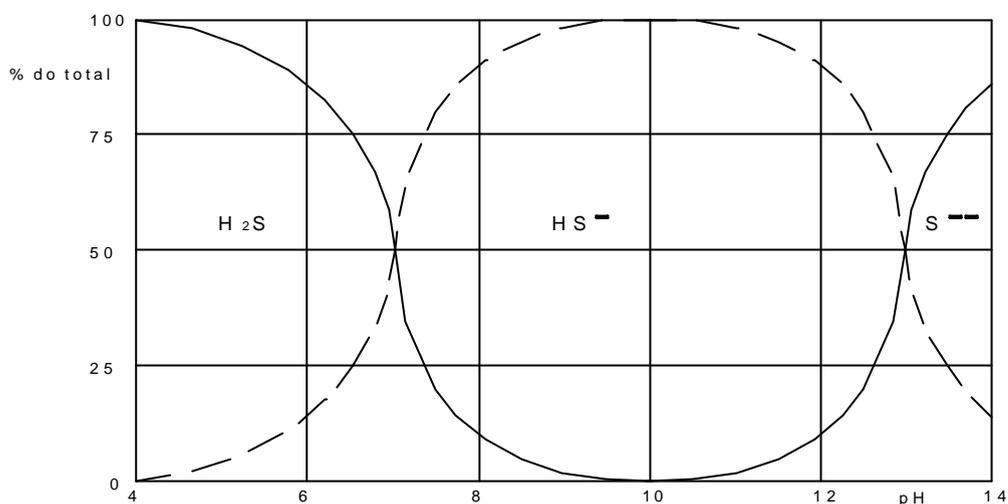


Figura 3.6. Influência do valor do pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água.  
Fonte: Aloy *et al.*, 197\_

Em escala real, um reator híbrido tratando efluentes de indústria de ácido cítrico foi operado com 580 mg/L de  $S^{-2}$  e redução de DQO de 52%. As alterações observadas foram um declínio acentuado dos grânulos que foram substituídos por lodo floculado e a diminuição da atividade metanogênica das arqueas acetoclásticas. Como consequência, o  $CH_4$  produzido foi devido às bactérias hidrogenotróficas. Estudos em laboratório com reatores híbridos tratando efluentes com e sem  $SO_4^{-2}$ , tendo ambos inoculado o mesmo lodo que foi inoculado no reator em escala real, apresentaram redução na atividade metanogênica das arqueas acetoclásticas, porém o reator alimentado com  $SO_4^{-2}$  teve a redução mais acentuada. A atividade metanogênica, a partir de butirato e propionato também foi severamente inibida no reator em escala real e o piloto alimentado com  $SO_4^{-2}$ . Uma explicação para isso é o possível aumento na pressão parcial de  $H_2$  e a inibição da associação sintrófica. No reator sem  $SO_4^{-2}$  não houve inibição, inclusive no fundo e na metade do reator ocorreu um aumento desta atividade. É de se salientar que a atividade metanogênica das arqueas acetoclásticas foi mais inibida na parte da biomassa fixada no meio suporte do que na biomassa em suspensão. Isto foi comum aos reatores em escala real e em escala piloto (Colleran *et al.*, 1994).

A toxicidade advinda puramente do  $SO_4^{-2}$  é a menos prejudicial aos sistemas anaeróbios. Porém, foi constatado que concentrações entre 2 e 4 g/L afetam a acidogênese (Shin *et al.*, 1992).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para diminuir o efeito tóxico do  $S^{-2}$ , como por exemplo: arraste com gás para diminuir a concentração de  $H_2S$  no reator, adição de um íon metálico para formar sulfetos insolúveis e precipitá-los, adição de molibdato de sódio para inibir a atividade das BRS e escolha correta do tipo de reator para que as espécies que dominem o processo sofram o menos possível os efeitos do  $S^{-2}$ .

#### 3.8.4. Compostos Orgânicos Recalcitrantes

No processo industrial de curtimento utilizam-se compostos orgânicos de difícil degradação, como taninos e corantes. Tal fato ocorre porque procura-se tornar o couro uma peça de vida útil longa quando transformada em objeto de consumo, tal como peças de vestuário, revestimento de sofás, poltronas, entre outros. Assim, utiliza-se o tanino como curtente para conferir essa propriedade de durabilidade e corantes azóicos para emprestar ao couro acabado uma qualidade estética superior. Como as operações de curtimento e de tingimento não utilizam esses insumos até o esgotamento, deve-se promover sua degradação, seja por meios físicos, químicos ou biológicos para minimizar o impacto destes no meio ambiente.

##### 3.8.4.1. Taninos

Os taninos naturais são compostos hidrolisáveis pertencentes à classe dos fenóis di-hidroxisubstituídos do tipo catequínico e compostos pertencentes a classe dos fenóis tri-hidroxi-substituídos do tipo pirogalol. Segundo Balice *et al.*,(1988) tanino é qualquer substância fenólica com peso molecular superior a 500 e que pode ser classificada como hidrolisável que, degradado através de enzimas resulta em um açúcar residual e ácido fenolcarboxílico. Os taninos hidrolisáveis são pirogálicos e os condensados são denominados de catequínicos. Os extratos de castanheiro, sumagre, valônia, mirabolano, carvalho, entre outros são taninos hidrolisáveis. Já, os extratos de quebracho, mimosa, mangue, pinho, são exemplos de taninos condensados.

Para a cadeia trófica anaeróbia adaptar-se *in vitro* e iniciar a degradação dos taninos pirocatequínicos é necessário quase três semanas (Healy e Young, 1979). A metanogênese foi inibida em 50% com concentrações de 1.200 mg/L deste tanino (Sheridan *et al.*, 1985). Mata-Alvarez (1991),citando Kaise e Hanselmann (1982), registra que em relação ao pirogalol não

há evidências a respeito da toxicidade e degradabilidade, porém Field e Lettinga (1987) afirmam que o pirogalol é rapidamente degradável em ambientes anaeróbios. Acredita-se que as bactérias capazes de degradar o ácido siríngico (fração aromática da lignina), são capazes de mineralizar também o pirogalol, que é um intermediário da bioconversão anaeróbia do ácido siríngico a metano (Kaise e Hanselmann, 1982).

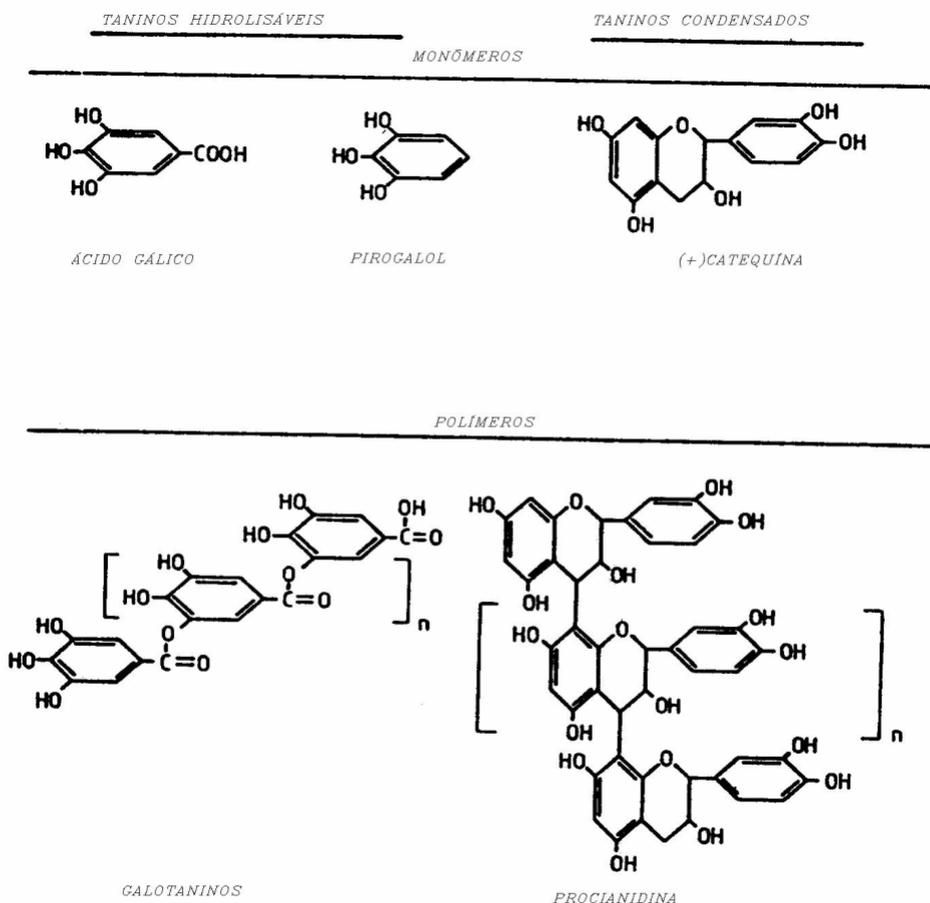


Figura 3.7: Estruturas monomérica e polimérica de taninos. Fonte: Field e Lettinga (1987)

Field *et al.* (1989) estabelecem que um derivado da autoxidação de taninos catequínicos, a purpurogalina, é mais tóxica às arqueas metanogênicas do que o próprio tanino e, inclusive, inibe a degradação do pirogalol. Concentração de 45 mg/L de purpurogalina inibiu em 50% a atividade metanogênica.

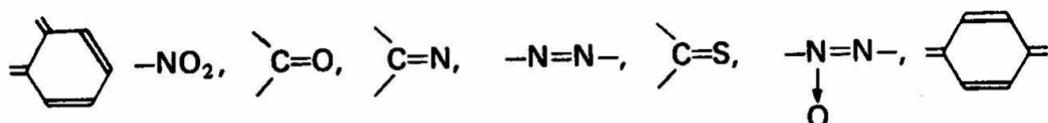
Já a toxicidade dos taninos está associada à sua capacidade tanante, isto é, à fração de taninos que pode formar uma ligação estável com material protéico das bactérias. Esta fração são os oligômeros devido à sua capacidade de penetrar na bactéria e efetuar essa reação. Field e Lettinga (1987) encontraram toxicidade bem mais elevada à atividade metanogênica para compostos tanantes do que para seus derivados monômeros e afirmam que isso é devido à capacidade de precipitação e adsorção dos taninos e seus dímeros com proteínas.

Em um processo com separação de fases tratando efluentes de vinícola, com alta concentração de taninos, o reator acidogênico degradou 30% dos taninos quando a concentração destes era de 800 mg/L e não houve influência dos taninos sobre a atividade acidogênica e das BRS. No reator metanogênico, houve inibição das BRS quando a concentração de taninos aumentou de 90 mg/L para 200 mg/L e a produção de metano caiu de 65% para 50% quando esta concentração passou a ser 500-600 mg/L.

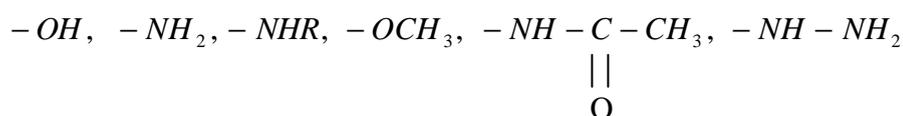
Efluente contendo 4.500 mg/L de taninos foi tratado com filtro anaeróbio operando com um TRH entre 12-24 horas, com redução desta concentração entre 70-90% (Arora e Chattopdhy, 1980 *apud* Khursheed e Siddiqi, 1991). Já com 700 mg/L de ácido galotânico, houve uma inibição de 50% da metanogênese (Field e Lettinga, 1987).

### 3.8.4.2. Corantes azóicos

Um corante é um produto capaz de comunicar sua própria cor ao material sobre o qual se fixa. Deve ser colorido e apresentar poder de fixação sobre o material a tingir. Deve apresentar grupos cromóforos e auxócromo. Os principais grupos cromóforos são:



Os principais grupos auxócromos são:



Os corantes devem possuir na molécula, grupos  $-SO_3H$  e  $-COOH$  para torná-los solúveis em água.

Corantes azóicos são compostos orgânicos largamente utilizados na indústria alimentícia, têxtil e coureiro-calçadista. São compostos orgânicos que possuem uma ligação azo ( $-N=N-$ ) na estrutura e ligações duplas conjugadas, possibilitando a ressonância e, assim, a capacidade de conferir cor ao objeto/estrutura em que será fixada.

A sua biodegradabilidade é maior em ambientes anaeróbios do que em ambientes aeróbios. Porém, os intermediários de reação podem ser mais recalcitrantes aos processos anaeróbios do que em processos aeróbios. Exemplo disso é a anilina que é um intermediário

comum na biodegradação de compostos azóicos aromáticos (Flores,1997). A enzima responsável pela clivagem dos compostos azóicos, a azoredutase, necessita de flavinas com NADH e NADPH com um ativo doador de elétrons para sua atividade ótima (Chung *et al.*, 1992).

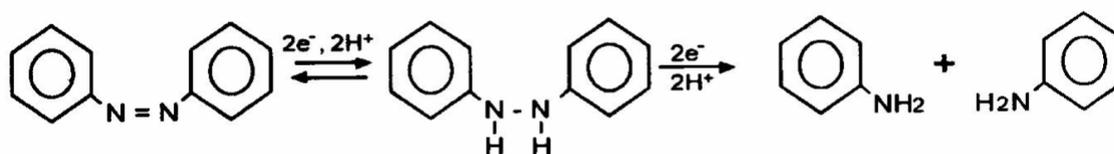


Figura 3.8: Redução de composto aromático azóico.

Fonte: Flores (1997)

A toxicidade em anel aromático (benzeno) associada a grupos funcionais substituintes é estabelecida por Flores (1997) com sendo:  $\text{COOH} < \text{H} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NO}_2$ .

Os compostos nitroaromáticos, os compostos azóicos são, em um primeiro momento, degradados via anaeróbia. Isso é explicado devido a que moléculas com grupos aceptores de elétrons como nitro, azo e cloro, são resistentes ao ataque eletrofílico que ocorre em processos aeróbios, porém são suscetíveis a ataques nucleofílicos, comum em processos anaeróbios (Knackmuss, 1992, Rieger e Knackmuss, 1995). Porém, grupos doadores de elétrons como aminas aromáticas são mais suscetíveis à degradação aeróbia. Desta forma, pode ser estabelecida uma via de degradação combinando processos anaeróbios e aeróbios (Tan, 2001). Esta estratégia de biodegradação total para compostos azóicos não é necessária quando os intermediários de reação são 3 aminobenzoato e 5 aminosalicilato. Flores *et al* (1996) registra que foi possível obter uma total biodegradação em consórcio metanogênico.

Para que seja possível a clivagem redutiva de corantes azóicos por microrganismos anaeróbios, devem-se utilizar cosubstratos que possibilitem a oferta de elétrons. É sabido que acetato é um doador de elétrons pobre. Logo, não há um incremento na taxa de redução quando é utilizado este cosubstrato. Ao contrário, quando se utiliza propionato, butirato ou etanol como cosubstrato, ocorre um incremento na taxa de redução de corantes azóicos devido ao fato de que esses compostos são doadores de elétrons (Flores *et al.*, 1997). Outros processos anaeróbios que não aquele ligado à metanogênese podem também ser responsáveis pela biodegradação de compostos azóicos. Dentre estes, destaca-se o ciclo do enxofre. O  $\text{SO}_4^{2-}$  é um aceptor de elétrons e as bactérias redutoras de sulfato podem, ao contrário das arqueas metanogênicas, degradar a anilina que é a estrutura mais simples de amina aromática (Alexandra *et al.*, 1994).

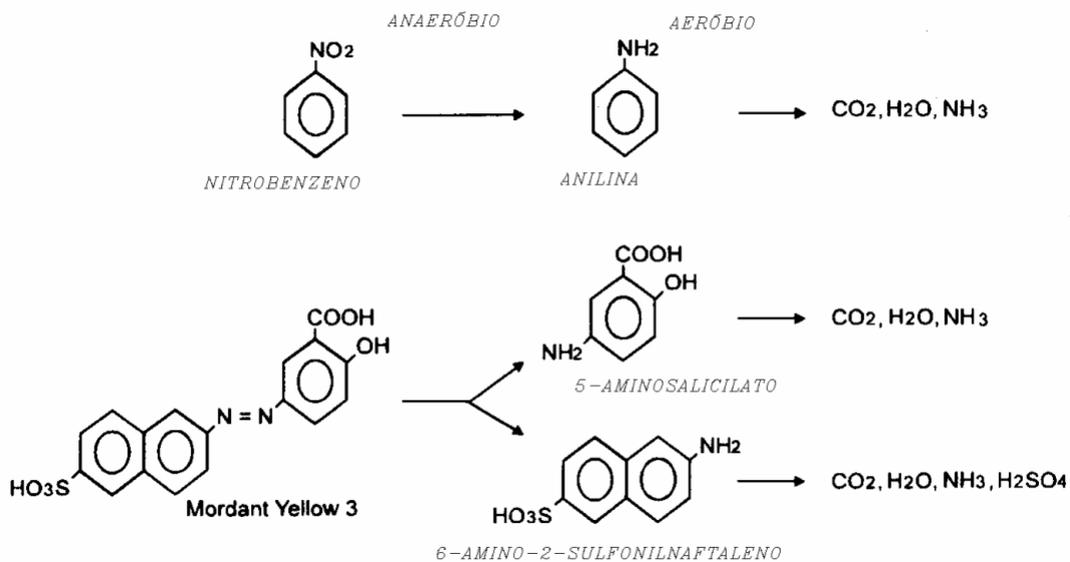


Figura 3.9.: Biodegradação anaeróbia-aeróbia de nitroaromático e compostos azoaromático

Assim, em efluentes que contém, além de corantes azóicos, concentrações elevadas de sulfato, a degradação desses corantes pode ser estabelecida através de um consórcio naturalmente formado. Em efluentes de curtume, além desses compostos, também são encontrados sais de ácidos orgânicos superiores ao acetato.

### 3.9. Teste de Atividade Metanogênica

#### 3.9.1. Generalidades

A atividade metanogênica caracteriza-se por ser um teste em batelada, onde é avaliada a capacidade máxima de produção de metano. À resposta da biomassa em condições padronizadas pode-se estabelecer diversos aspectos de cinética do processo e qualidade da própria biomassa em análise. Assim, o teste pode ser utilizado, segundo James *et al* (1990), para realizar os seguintes estudos:

- avaliar o comportamento da biomassa anaeróbia sob a influência de compostos inibidores;
- estabelecer a degradabilidade relativa de vários substratos;
- observar as mudanças na atividade do lodo devido à possibilidade de aumento das concentrações de materiais inertes, por exemplo metais, após um longo período de operação do reator e

d) avaliar os parâmetros cinéticos em batelada.

A atividade metanogênica pode ser utilizada também para calcular quantidade de biomassa a ser inoculada em um reator para iniciar o processo de partida deste.

No teste de atividade metanogênica, fazem-se algumas considerações baseadas em estudos de Valcke e Verstraete (1983), Dolfig e Bloemen (1985), James *et al.* (1990) e Monteggia (1991) que são as seguintes:

1. o crescimento de biomassa é desprezível, devido ao curto período de tempo no qual o teste é realizado. O principal grupo de microrganismos estimulado é o das arqueas metanogênicas e como a taxa específica máxima de crescimento deste grupo é muito baixa em comparação com os outros, a consideração é factível.
2. a necessidade de nutrientes a ser adicionada é reduzida a nitrogênio, fósforo, enxofre e potássio. A solução é realizada em água de consumo que teoricamente possui outros metais essenciais. Duas razões levam a essa consideração: a primeira é que não há a necessidade de nutrientes para sustentar o crescimento de biomassa e a segunda é a dificuldade de manter os metais na sua forma ionizada no ambiente anaeróbio.

No teste de atividade metanogênica, há uma fase “lag” cujo aparecimento pode ser, segundo de Zeew (1984), devido aos seguintes fatores:

- a) a atividade metanogênica própria do lodo;
- b) o período de estocagem do lodo;
- c) a intensidade da mistura;
- d) a composição e concentração dos ácidos voláteis usados como substrato;
- e) o pH inicial do teste;
- f) a presença de substâncias inibidoras como, oxigênio, sulfeto e amônia.

Baseado nos estudos desenvolvidos, de Zeew (1984) definiu essa fase lag como o tempo extra requerido para se digerir o substrato, quando comparado ao tempo que se gastaria se a taxa de degradação fosse a máxima desde o início do teste.

Em relação ao cálculo da atividade metanagênica, deve-se considerar que diversos autores utilizam diferentes métodos e diferentes formas para expressar os resultados. Monteggia (1991) utilizou médias móveis, já Penna (1994) utilizou faixas de valores para calcular a maior tangente na curva de produção acumulada de metano. Também é utilizada a taxa de produção instantânea, ou seja, o volume de metano produzido dividido pelo período de tempo para produzi-lo.

### 3.9.2. Atividade Metanogênica e Bioreatores Associados com Membranas

Brokmann e Seyfried (1996) citam que o estresse mecânico ocasionado pelo bombeamento pode destruir a estreita relação necessária para a transferência de hidrogênio entre as espécies. De certa forma estas observações contradizem com àquelas efetuadas por Harada *et al.* (1994) que monitoraram a atividade metanogênica específica ( $H_2/CO_2$  e  $CH_3COO^-$ ) de um reator anaeróbio de mistura completa associada a uma unidade de ultrafiltração. Foi observado um aumento na atividade metanogênica até o 41<sup>o</sup> dia. A atividade metanogênica hidrogenotrófica ( $H_2/CO_2$ ) aumentou em 3,5 vezes e a atividade metanogênica acetotrófica aumentou em 10 vezes. Após este período houve um decréscimo destas atividades metanogênicas até a metade dos valores máximos observados. Porém, esta atividade metanogênica final foi maior do que a atividade metanogênica inicial. A justificativa para esta queda da atividade metanogênica foi a respiração endógena ocasionada pela pequena relação DQO/SSV (0,18 a 0,22 kg DQO/kgSSV.d). Estes valores representam de 20 a 50% do valor observado em reatores de alta taxa.

### 3.10. Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas estão sendo utilizados em tratamento de água e efluentes com os mais diversos fins, desde remoção de patógenos, remoção de compostos específicos em efluentes como mistura água-óleo, separação de microrganismos de reatores biológicos (aeróbios ou anaeróbios) em substituição ao sedimentador secundário, entre outros usos. As membranas são seletivas para um ou mais compostos, íons ou biomassa contidos no meio líquido que alimenta a unidade de separação. A passagem ou retenção destes compostos, íons ou biomassa é governada por uma ou mais forças, sendo que para micro e ultrafiltração, as mais importantes são a pressão e pressão osmótica. Segundo Sablani *et al.* (2001), a principal tarefa em projetos de unidade de membrana é maximizar o fluxo de permeado e a rejeição de soluto com custos mínimos de instalação, manutenção e operação. A vida útil da membrana e fluxo de permeado são primariamente afetados pela concentração de polarização, “fouling”, formação da camada gel e adesão do soluto à superfície da membrana.

O fluxo dos compostos através das membranas é proporcional à permeabilidade dos compostos.

$$FLUXO DOS COMPOSTOS ATRAVÉS DA MEMBRANA = \frac{(Permeabilidade das espécies)(\Delta p_i \text{ ou } \Delta C_i)}{Espessura efetiva da membrana}$$

Esta relação é, algumas vezes, chamada de permeância.

Uma maneira de definir a seletividade da membrana entre duas espécies pode ser pelo fator de separação.

$$a_{ij} = \frac{\left( \frac{c_i''}{c_j''} \right)}{\left( \frac{c_i'}{c_j'} \right)}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.6})$$

$c''$  = permeado

$c'$  = alimentação.

O fator de separação é igual à razão da permeabilidade de duas espécies sob condições na qual a concentração ou pressão da saída são negligenciáveis em relação as concentrações ou pressões de alimentação. Esta seletividade é reduzida se a membrana apresentar defeitos grosseiros.

O controle das taxas de transporte dos compostos através da membrana é estabelecido por dois efeitos:

1. Diferentes taxas de transporte devido a diferentes interações solvente/soluto/membrana e,
2. A partição ou mudança dos compostos nas duas interfaces nos dois lados da membrana.

A IUPAC confere a seguinte classificação aos tamanhos dos poros:

$d < 20 \text{ \AA} \rightarrow$  microporos

$20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA} \rightarrow$  mesoporos

$500 \text{ \AA} < d \rightarrow$  macroporos

Portanto, a separação é baseada na exclusão por tamanho da molécula. O tamanho dos poros, para ultrafiltração está na faixa de  $0,001 \mu\text{m}$  a  $0,1 \mu\text{m}$  ( $10$  a  $1.000 \text{ \AA}$ ), e conseguindo reter compostos com peso molecular na faixa de  $1.000$  a  $100.000$  Daltons. Já, para membranas utilizadas em microfiltração o diâmetro de poro pode variar de  $0,1$  a  $10 \mu\text{m}$  ( $1.000 \text{ \AA}$  –  $100.000 \text{ \AA}$ ).

### 3.10.1 Definições

**Fluxo:** O fluxo volumétrico de permeado em uma membrana de micro e ultrafiltração é calculado da seguinte forma:

$$J_v = \frac{A(\Delta P - \Delta p)}{l}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.7})$$

$J_v$  = Fluxo Volumétrico (L/m<sup>2</sup>.h);

$A$  = Coeficiente de Permeabilidade (L/h/m);

$\Delta P$  = Diferença na pressão estática entre a alimentação e a saída;

$\Delta p$  = Diferença na pressão osmótica entre alimentação e saída;

$l$  = Espessura da membrana (m).

**Rejeição:** A rejeição do soluto  $R_i$  para cada composto é calculada como:

$$R_i = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{ir}}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.8})$$

$C_{ip}$  = Concentração do composto no permeado;

$C_{ir}$  = Concentração do composto no rejeito (concentrado).

**Polarização de Concentração:** O crescimento de compostos rejeitados sobre a superfície da membrana é conhecido como polarização de concentração. Estes compostos são retidos pela membrana e tendem a formar uma camada gelatinosa e viscosa sobre a membrana. Ocorre em processos operados na zona de pressão. A concentração do soluto rejeitado cresce na superfície da membrana até uma concentração  $C_w$ . Às vezes,  $C_w$  alcança o limite de solubilidade, o qual é menor do que aquele previsto pela hidrodinâmica. Com isso, a concentração no meio líquido aumenta e torna-se maior do que no permeado, resultando numa redução no fluxo de permeado. A polarização de concentração é responsável por um pequeno aumento no fluxo quando a pressão é aumentada, até que a camada gel seja formada, no ponto que o fluxo não é diretamente vinculado à pressão. A polarização de concentração é significativa em membranas de UF de fluxo elevado.

As conseqüências da polarização de concentração são as seguintes:

1. O transporte do soluto pode ser aumentado;

2. A resistência do “filme” para transferência de massa no líquido, na superfície da membrana pode ser significativamente aumentada;
3. O fluxo pode diminuir significativamente;
4. O “fouling” devido à interação soluto-membrana pode ser aumentado.

Durante o período inicial de operação, dentro de um ciclo, a polarização de concentração é uma das primeiras razões para o declínio do fluxo. A polarização de concentração é reversível e pode ser controlada no módulo da membrana por meio de ajuste de velocidade, pulsação, ultrassom ou um campo elétrico.

Cherkasov *et al.* (1995) *apud* Sablani *et al* (2001) mostraram que membranas hidrofóbicas formaram uma camada de material adsortivo mais espessa que àquelas formadas em membranas hidrofílicas. Essa camada mais espessa foi determinada pela intensidade da polarização de concentração.

**“Fouling”:** É um fenômeno no qual as membranas adsorvem ou interagem de alguma maneira com os solutos da alimentação, resultando em um decréscimo na performance da membrana (diminuição do fluxo e/ou aumento na rejeição do soluto). Este fenômeno é, usualmente, dependente do tempo e irreversível, o que o distingue da polarização de concentração. Enquanto os efeitos da polarização de concentração são causados pelos parâmetros de operação tais como, velocidade, pressão, temperatura e concentração da alimentação e não são funções dos tempos de operações o “fouling” é, primariamente, dependente do tempo de operação e parcialmente dependente da concentração. Os efeitos do “fouling” são atenuados através de limpeza química.

### 3.10.2 Modelos de Fluxo

Nenhum modelo utilizado para modelar o fluxo é totalmente satisfatório porque não consegue modelar o fenômeno que ocorre próximo a superfície da membrana.

Numa situação ideal, isto é, sem “fouling”, concentração de polarização mínima e com os poros de mesmo tamanho uniformemente distribuídos, a equação de Hagen-Poiseuille para fluxos através de canais é válida. Uma forma usual do modelo em UF é:

$$J_v = \frac{(e x r^2 x P)}{(8 x h x \Delta X)}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.9})$$

$J_v$  = Taxa de Fluxo ( $L/m^2 \cdot h$ );

$e$  = Porosidade Superficial da Membrana;

$r$  = Raio Médio dos Poros (m);

$P$  = Pressão Aplicada Através da Membrana;

$h$  = Viscosidade do Fluido Permeando a Membrana

$DX$  = Comprimento do Canal (m).

A pressão  $P$  é calculada como:

$$P = \Delta P_t - \Delta p, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.10})$$

$$\Delta P_t = P_F - P_P \quad (\text{eq. 3.11})$$

$$\Delta p = p_F - p_P \quad (\text{eq. 3.12})$$

Na prática, para muitas aplicações de UF a pressão osmótica dos solutos retidos é desprezível devido ao alto peso molecular destes solutos, logo, usa-se somente  $\Delta P_t$ . A limitação desse modelo é que, expressando o fluxo em termos da equação de Hagen-Poiseuille, não há a incorporação de qualquer característica da membrana além do diâmetro do poro.

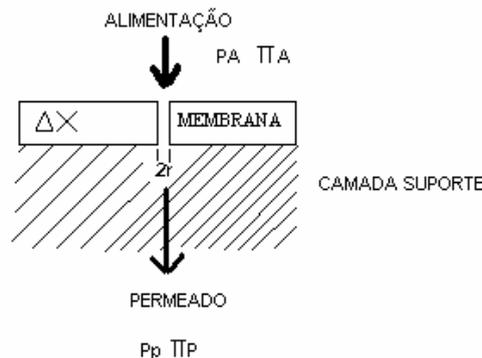


Figura 3.10.: Representação esquemática de uma seção de uma membrana

Para o modelo da figura 3.10, assume-se que:

- O fluxo através dos poros é laminar, isto é,  $Re < 1.800$ ;
- A massa específica  $\rho$  é constante, isto é, o líquido é incompressível;
- O fluxo é independente do tempo;
- O fluido é Newtoniano.

O efeito da pressão é apresentado na figura a baixo

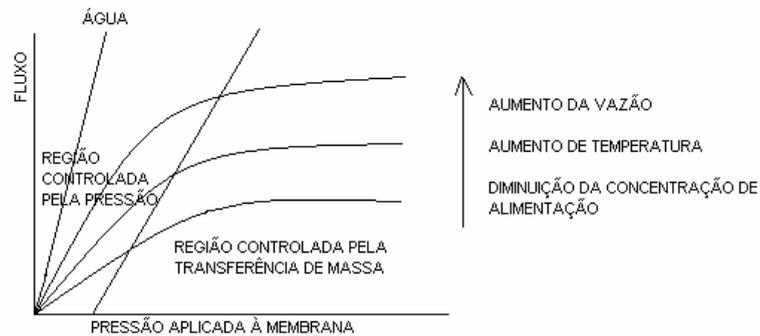


Figura 3.11.: Correlação generalizada entre parâmetros operacionais e fluxo, indicando a região controlada pela pressão e a região controlada pela transferência de massa.

A polarização de concentração pode ter um efeito drástico na performance da ultrafiltração. Em operações de UF utilizando baixas pressões, baixas concentrações de alimentação e altas velocidades, os efeitos de polarização de concentração são mínimos e o fluxo é afetado pela pressão. Fluxo independente da pressão irá ocorrer quando a taxa de fluxo é baixa ou quando a concentração da alimentação é alta.

A redução de fluxo em uma membrana pode ser explicada através de modelos, os quais permitem que seja estabelecido em padrão de comportamento. Essa redução de fluxo pode ocorrer através de um dos dois mecanismos que segue:

1. A concentração do soluto na superfície da membrana resulta em aumento da pressão osmótica, causando uma queda na diferença total de pressão ( $\Delta P_t - \Delta \pi$ ) e no fluxo. Em UF esta pressão osmótica só é significativa quando a concentração na camada gel-polarizada for muito elevada, devido à importância dos segundo e terceiro coeficientes viriais na expressão par o cálculo da pressão osmótica.
2. A redução do fluxo é devido à resistência hidrodinâmica da camada gel-polarizada e da camada limite. Como resultado do transporte convectivo do soluto para a membrana, o aumento desta concentração forma um gradiente dentro desta camada limite. Isto causa um transporte de retorno deste soluto da camada limite para o meio líquido devido aos efeitos de difusão. O regime permanente é alcançado quando há um equilíbrio entre os dois fenômenos. Isto ocorre quando a concentração do soluto ( $C_a$ ), na camada gel, alcança um máximo. É devido a esta camada gel consolidada que ocorre o fluxo independente da pressão.

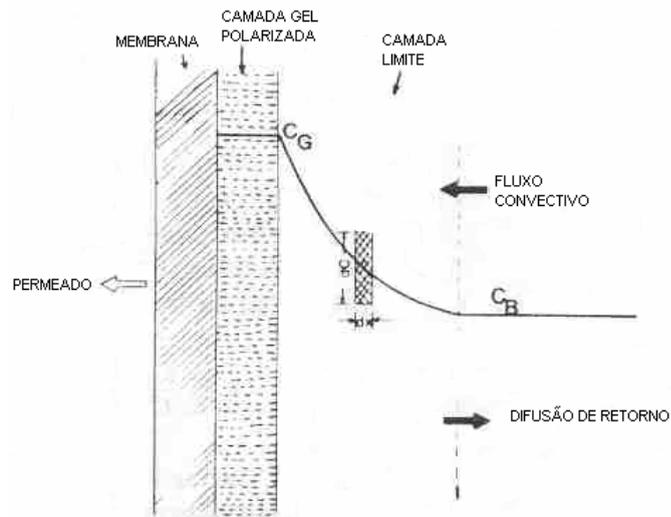


Figura 3.12.: Esquema representativo da formação da camada gel polarizada.

### 3.10.2.1 Modelo de Resistência em Série

Fazendo uma aproximação com o conceito de resistência em série em transferência de calor, pode-se escrever a seguinte equação para uma solução e membrana ideal:

$$J_v = \frac{AxP}{h}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.13})$$

$A$  = Coeficiente de permeabilidade da membrana;

$P$  = Pressão aplicada à membrana;

$h$  = Viscosidade.

No modelo de resistência,  $\frac{A}{h} = \frac{1}{R_m}$  e  $P = \Delta P_T$  a equação acima fica:

$$J_v = \frac{\Delta P_T}{R_m}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.14})$$

$R_m$  = Resistência intrínseca da membrana.

A resistência intrínseca da membrana pode ser determinada usando água pura, isto é, quando  $P = \Delta P_T$ . Porém, a resistência intrínseca da membrana pode ser somente uma pequena parte da resistência total crescente a partir do fenômeno da polarização de concentração ( $R_p$ ).

Quando ocorre o surgimento do “fouling” a resistência intrínseca muda. Então a resistência da membrana passa a ser  $R'_m$  que representa a soma da resistência intrínseca inicial e a resistência do “fouling” ( $R_f$ ).

$$R'_m = R_m + R_f \quad (\text{eq. 3.15})$$

A equação de fluxo pode ser reescrita como:

$$J_v = \frac{\Delta P_T}{R'_m + R_p}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.16})$$

$R_p$  = Resistência da camada de polarização

$R_p$  consiste de duas resistências:  $R_g$  que é devido a camada gel-polarizada e  $R_{BL}$  que é devido a camada limite. Como  $R_p$  é uma função da pressão aplicada, pode-se dizer que:

$$R_p = f\Delta P_T \quad (\text{eq. 3.17})$$

Assim, o modelo da resistência pode ser representado por:

$$J_v = \frac{\Delta P_T}{R'_m + f\Delta P_T} \quad (\text{eq. 3.18})$$

Em baixas pressões,  $R'_m < R_p$ , assumindo que  $R_f$  não é muito grande e que o fluxo torna-se independente da pressão aproximando-se do valor limitante  $l/\phi$ ,  $\phi$  será uma função de várias variáveis afetando as propriedades. Outra aproximação menos desejável é simplesmente modificar a equação:

$$J_s = J C_B, \quad (3.19)$$

para

$$J_v = A(\Delta P_T)^n \quad (3.20)$$

Apesar deste modelo descrever bem os dados, ele é pouco usual porque não explica os mecanismos para o desvio da linearidade. Tanto o modelo da resistência quanto o anterior requer que as constantes sejam obtidas experimentalmente.

### 3.10.2.2. Modelo de Transferência de Massa (Teoria do Filme)

Quando a solução é ultrafiltrada, o soluto é conduzido a superfície da membrana para transporte convectivo a uma taxa  $J_s$ , onde:

$$J_s = J_v C_B, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.21})$$

$J$  = Fluxo do permeado ( $L/m^2 \cdot h$ );

$C_B$  = Concentração no meio líquido do soluto rejeitado;

$J_s$  = Taxa de transporte convectivo do soluto.

Desprezando os gradientes axiais de concentração, a taxa de transporte do soluto para o liquor será:

$$J_s = D \frac{dC}{dx}, \text{ onde:} \quad (\text{eq.3.22})$$

$D$  = Coeficiente de difusão;

$(dC/dx)$  = Gradiente de concentração em um elemento diferencial da camada limite.

Em regime permanente os dois mecanismos estão em equilíbrio e as equações anteriores podem ser integradas na camada limite.

$$J_v = \left( \frac{D}{d} \right) x \ln \left( \frac{C_G}{C_B} \right) = kx \ln \left( \frac{C_G}{C_B} \right), \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.23})$$

$k$  = Coeficiente de transferência de massa;

$d$  = Espessura da camada limite;

$C_G$  = Concentração do soluto na camada gel;

$C_B$  = Concentração do soluto no meio líquido.

Neste modelo não há termo de pressão, porque a validade é somente na região independente da pressão. O fluxo final será controlado pela taxa em que o soluto é transferido da superfície da membrana para o meio líquido. Como os valores de  $C_G$  e  $C_B$  são fixados pelas propriedades físico-químicas dos compostos da alimentação, o fluxo só é aumentado pelo aumento de  $k$ . Este aumento é alcançado reduzindo-se a espessura da camada limite.

### 3.10.2.2.1. Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa

A avaliação do coeficiente de transferência de massa ocorre pela relação entre os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt. O número de Sherwood relacionado ao número de Reynolds e número de Schmidt é:

$$S_h = A(R_e)^a (S_c)^b \quad (\text{eq. 3.24})$$

Número de Sherwood: É uma medida adimensional da razão entre a transferência de massa convectiva e a transferência de massa molecular. Pode ser expresso pela seguinte equação:

$$S_h = \left[ \frac{kx d_h}{D} \right], \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.25})$$

$k$  = Coeficiente de Transferência de Massa;

$D$  = Coeficiente de Difusão;

$d_h$  = Diâmetro Hidráulico.

Número de Reynolds: É uma medida adimensional dos efeitos de inércia e efeitos viscosos e o estado de turbulência de um sistema. É representado pela seguinte equação:

$$R_e = \left[ \frac{d_h x V \rho}{\eta} \right], \text{ onde:} \quad (\text{eq.3.26})$$

$\rho$  = Massa específica do líquido;

$V$  = Volume do reator ou conduto;

$\eta$  = Viscosidade do soluto.

O regime laminar ou turbulento de um fluido é caracterizado pelo número de Reynolds. Para  $Re < 1.800$ , diz-se que o regime é laminar e para  $Re > 4.000$  o regime é turbulento.

Número de Schmidt: É uma medida adimensional da razão da transferência do momentum para transferência de massa.

$$S_c = \left[ \frac{h}{r \times D} \right] \quad (\text{eq. 3.27})$$

Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  e A dependem do comportamento do fluxo, isto é, pelo estado de desenvolvimento do perfil de velocidade e concentração ao longo do canal. se o fluxo é turbulento ou laminar. Para sistemas de fluxo laminar os perfis de velocidade e concentração são totalmente desenvolvidos e  $\alpha$  e  $\beta$  assumem valores nulos, ou seja, zero.

O estado de desenvolvimento destes perfis em fluxo laminar para uma aplicação particular pode ser estimado a partir das seguintes equações:

$$L_v = B \times d_h \times Re \quad (\text{eq. 3.28})$$

para perfil de velocidade, onde:.

B = Constante que pode variar de 0,029 a 0,05.

$$L_c = \frac{0,1 g_u \times d_h^3}{D}, \text{ onde:} \quad (\text{eq.3.29})$$

$g_u$  = tensão de cisalhamento

Em quase todos os casos de interesse na UF, o comportamento do perfil de concentração será muito maior do que o comprimento do canal, indicando que um valor de 0,33 poderia sempre ser usado para  $\beta$ .

A equação que relaciona  $S_h$ , com  $Re$  e  $S_c$  pode ser reescrita da seguinte forma:

$$S_h = A' (Re)^a (S_c)^b \left( \frac{d_h}{L} \right)^w \quad (\text{eq. 3.30})$$

Os seguintes modelos podem ser utilizados:

I. Para fluxo turbulento  $Re > 4.000$ :

$$S_h = 0,023(R_e)^{0,8}(S_c)^{0,33} \quad (\text{eq. 3.31})$$

II. Para fluxo laminar  $Re < 1.800$ ,  $L_v < L$  e  $L_c > L$

$$S_h = 1,86(R_e)^{0,33}(S_c)^{0,33}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,33} \quad (\text{eq. 3.32})$$

3. Para fluxo laminar  $Re < 1.800$ ,  $L_v > L$  e  $L_c > L$

$$S_h = 0,664(R_e)^{0,5}(S_c)^{0,33}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,5} \quad (\text{eq. 3.33})$$

### 3.10.2.3 Modelo de Pressão Osmótica

O modelo de pressão osmótica assume que o desvio de fluxo da água pura ocorre unicamente devido a pressão osmótica na superfície da membrana, ou seja:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta p}{R_m} \quad (\text{eq.3.34})$$

A pressão osmótica é função da concentração. Para muitas macromoléculas a pressão osmótica pode ser expressa por uma expansão virial:

$$p = A_1C + A_2C^2 + A_3C^3 + \dots \quad (\text{eq.3.35})$$

ou

$$p = AC^n, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.36})$$

$C$  = Concentração na superfície da membrana (neste caso  $C_m$ );

$A_1, A_2, A_3 \dots$  = Constantes;

$n$  = Expoente.

Em termos gerais,  $\pi_m = f(C_m)$ .  $C_m$  é determinado usando a teoria do filme.

$$C_m = C_B e^{(J/k)} \quad (\text{eq. 3.37})$$

ou

$$J = \frac{\Delta P_T - f\left(C_B e^{(J/k)}\right)}{R_m} \quad (\text{eq. 3.38})$$

Com o aumento da pressão aplicada, há um aumento no fluxo. Porém o valor de  $C_m$  aumenta e conseqüentemente o valor de  $\pi_m$ , fazendo com que a diferença de pressão ( $\Delta P_T - \Delta \pi_m$ ) seja cancelada ou até diminua. Isto provoca um cancelamento do aumento de fluxo inicial e até sua diminuição em relação ao seu valor anterior.

O principal problema para a utilização deste modelo é a falta de dados da pressão osmótica em função da concentração na membrana.

### 3.10.3 Fatores Afetando o Fluxo: Parâmetros Operacionais

Os principais parâmetros operacionais que afetam o fluxo são:

1. Pressão;
2. Concentração na Alimentação;
3. Temperatura e
4. Taxa de Fluxo e Turbulência no Canal de Alimentação.

A importância da pressão foi comentada juntamente com os modelos de fluxo.

#### 3.10.3.1 Concentração na Alimentação

A importância da concentração na alimentação reside no fato de que sua variação afetará a viscosidade, massa específica e difusividade da solução de alimentação. Com isso afetará todas as parcelas da equação que relaciona os números de Reynolds e Schmidt com o número de Sherwood.

No modelo de transferência de massa, um aumento na concentração de alimentação ( $C_B$ ) diminuirá exponencialmente o fluxo ( $J_v$ ). Este modelo prevê que quando  $C_B = C_G$  o fluxo

é zero, isto é, todos os dados convergem para um único ponto que é a concentração da camada gel,  $C_G$ .

Quando  $C_B = C_G$ , não haverá gradiente de concentração na camada limite e, conseqüentemente, não haverá transporte de retorno do soluto, resultando em fluxo zero. A tabela abaixo apresenta as máximas concentrações toleráveis em várias aplicações de UF. O fator limitante, aparentemente, é a viscosidade, onde o limite máximo é de 100 - 300 cp para o rejeito.

TABELA 3.7.: Concentrações máximas toleráveis em várias aplicações de UF

| APLICAÇÕES                                | CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE SÓLIDOS (%) |
|---|------------------------------------|
| Pigmentos e Tintas                        | 30-50                              |
| Emulsões água-óleo                        | 50-70                              |
| Polímeros e Dispersões                    | 30-60                              |
| Metais coloidais/não metálico/óxidos/sais | Variável                           |
| Solos e Cal                               | 10-50                              |
| Microorganismos                           | 1-5                                |
| Materiais Celulares de Animais e Vegetais | 5-10                               |
| Proteínas e Polipeptídeos                 | 10-20                              |
| Polissacarídeos e Oligossacarídeos        | 1-10                               |
| Polifenóis                                | 5-10                               |
| Polímeros Sintéticos Solúveis em Água     | 5-15                               |

FONTE: Cheryan (1998)

### 3.10.3.2 Temperatura

A temperatura afeta o fluxo tanto na região onde é controlado pela pressão como na região onde este é controlado pela transferência de massa. Na região controlada pela pressão seu efeito ocorre na massa específica e na viscosidade da solução. Em termos práticos, um aumento na temperatura de 30 °C para 45 °C provocará um aumento de 100% no fluxo.

Na região controlada pela transferência de massa,  $k$  é proporcional a  $D^{0,67}$  e inversamente proporcional a  $(\eta/\rho)^m$ , onde  $m = 0,47$  para fluxo turbulento e 0,0 - 0,16 para sistemas com fluxo laminar. A Difusividade aumenta com a temperatura de acordo com a equação de Stokes-Einstein modificada.

$$D_1 = \left[ \frac{D_2 \times h_2 \times T_1}{T_2 \times h_1} \right] \quad (\text{eq. 3.39})$$

A difusividade das proteínas aumenta 3 - 3,5% para cada °C de aumento na temperatura.

### 3.10.3.3 Taxa de Fluxo e Turbulência

Agitação e mistura do fluido próximo a superfície da membrana promove uma “limpeza” do soluto acumulado, reduzindo a espessura da camada limite e aumentando o coeficiente de transferência de massa.

O efeito da taxa de fluxo sobre  $k$  e  $J_v$  depende se o fluxo é turbulento ou laminar e das propriedades reológicas do fluido, isto é, se o fluido é Newtoniano ou Não-Newtoniano. O fluxo é dependente de outras funções tais como  $n^\circ$  de Schmidt o qual é função dos parâmetros operacionais.

As parcelas adimensionais como  $S_h$ ,  $Re$ ,  $S_c$  e  $d_h/L$  podem ser calculadas a partir das dimensões dos canais e das propriedades físicas. O coeficiente de transferência de massa ( $k$ ), para usar o número de Sherwood, é obtido da equação:

$$J_v = \left[ kx \ln \left( \frac{C_C}{C_B} \right) \right] \quad (\text{eq. 3.40})$$

### 3.10.4 Propriedades Físicas do Líquido na Alimentação

As propriedades físicas variam ao longo da operação de UF uma vez que a concentração e o estado de turbulência também mudam. Porém, como a quantidade de permeado é comparativamente pequena, a variação na direção axial é desprezada. No entanto, o efeito da concentração na direção radial não é desprezível.

Shen e Probstein (1.977) *apud* Cheryan (1.986), corrigem o modelo de filme, incluindo um termo para a razão de difusividade na parede ( $D_G$ ) e a difusividade no meio líquido ( $D_B$ ).

$$J_v = A'' x \left( \frac{D_G}{D_B} \right)^{2/3} x \left[ \frac{(Vx D_B^2)}{d_h x L} \right]^{1/3} x \ln \left( \frac{C_G}{C_B} \right) \quad (\text{eq. 3.41})$$

Kozinski e Lightfoot (1.972) *apud* Cheryan (1.986) modificou a solução de Leveque:

$$S_h = S_c^{1/3} x R_e^{1/3} x \left[ \frac{(X_G x C_B)}{X_B x C_G} \right]^{1/3} x \left( \frac{D_{av}^2}{h_{av}} \right)^{1/3} x \left[ \frac{(3L^2)}{2by} \right]^{1/3} \quad (\text{eq. 3.42})$$

$X_i$  = Fração Molar do Solute;

$y$  = Coordenada da Camada Limite (dh/L).

**Massa Específica:** Como a solução de alimentação em operação de UF é diluída, sua massa específica aproxima-se a da água.

**Viscosidade(h):** É a propriedade que afeta de forma mais intensa o fluxo. É definida como:

$$h = \frac{t}{n}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.43})$$

$\tau$  = Tensão de Cisalhamento;

$v$  = Taxa de cisalhamento

Os fluidos não-Newtonianos (que não obedecem a equação acima) são modelados de acordo com a seguinte equação de potência:

$$t = kx n^n, \text{ onde } k \text{ e } n \text{ são constantes.}$$

Para obter a viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ), temos que:

$$t = kx n^{n-1} \quad (\text{eq. 3.44})$$

Quando  $n = 1$  o fluido é Newtoniano e quando  $n \neq 1$ , o fluido é não-Newtoniano.

Em termos práticos, a viscosidade:

1. Diminui com o aumento da temperatura;
2. Aumenta com o aumento da concentração e
3. Diminui, aumenta ou não é afetado pela taxa de cisalhamento.

**Coefficiente de Difusão:** Ao contrário da viscosidade e da massa específica, a difusividade é muito mais difícil de determinar. Dados de macromoléculas são raros, especialmente em

função da temperatura e concentração. Como a força iônica e o pH afetam a hidratação e conformação das macromoléculas, o coeficiente de difusão também é afetado.

A difusividade em soluções concentradas é menor do que em soluções diluídas.

$$D = D_o \times \left( \frac{h_o}{h} \right) \times \left( 1 + \frac{d \ln a}{d \ln C} \right) \quad (\text{eq. 3.45})$$

$D_0$  = Difusividade em Diluição Infinita;

$\eta_0$  e  $\eta$  = Viscosidade do Solvente Puro e da Solução;

$a$  = Coeficiente de Atividade;

$C$  = Concentração do Sóluto.

A equação modificada de Stokes-Einstein corrige a difusividade com a variação da temperatura:

$$D_1 = \frac{(D_2 \times h_2 \times T_1)}{(T_2 \times h_1)} \quad (\text{eq. 3.46})$$

### 3.10.5 “Fouling” em Membranas

O principal fator limitante de processos de membranas dependentes da pressão é o “fouling” da membrana. Ocorre um declínio do fluxo, no decorrer da operação quando todos os outros parâmetros, tais como, pressão, vazão, temperatura e concentração da alimentação são constantes. Este fenômeno é uma das mais importantes razões da lenta aceitação da UF em muitas áreas como processamentos químicos e biológicos.

Bacchin *et al.* (2002) estabeleceram conexão entre as forças motrizes (permeação, difusão entrópica e interações atrativas e repulsivas dos colóides) e os mecanismos implicados no fouling (polarização de concentração, formação e deposição da camada gel). O fenômeno de transporte pode ser classificado em três categorias:

1. O **fenômeno motriz** para o efeito do “fouling” é a permeação. Ao mesmo tempo que é essencial para a separação pode ser vista como força de separação. Este antagonismo explica o fato que a pressão para separação nas membranas não pode ser exercida sem acumulação de massa.

2. O **fenômeno regulatório** tal como difusão entrópica ou interação coloidal repulsiva, limita o “fouling”. Este fenômeno pode ser visto como efeitos de mistura em contraste com o efeito de permeação.

3. O **fenômeno irreversível**, as forças de interação atrativa enfatizam o “fouling” e introduz um caráter irreversível. Esta terceira categoria de fenômeno de transporte é responsável pela transição líquido/sólido e conduz a deposição de partículas e pode ser visto como uma “reação” do líquido para a fase sólida.

Jucker e Clark (1994) *apud* Kabsch-Korbutowicz (1999) analisaram o fenômeno da perda de permeabilidade de membrana de ultrafiltração devido ao “fouling” e sugeriram três mecanismos principais responsáveis por isso:

- I. Acumulação de substâncias dissolvidas na superfície da membrana (polarização de concentração),
- II. Mudanças irreversíveis a camada de polarização (formação da torta de filtração) e
- III. Adsorção de substâncias dissolvidas, na superfície da membrana.

Babu e Gaikar (2001), investigando as características das membranas sobre o efeito do “fouling”, concluíram que a natureza do material da membrana influenciou o “fouling”. Membrana de triacetato de celulose, por ser mais hidrofóbica do que a de celulose regenerada, mostrou uma tendência maior a adsorver proteínas e para o “fouling”. A presença de eletrólitos na solução também aumentou o “fouling” com uma conseqüente redução de fluxo. Concluíram também que estabelecendo cargas elétricas na superfície da membrana, a afinidade das proteínas é reduzida e também o “fouling”.

#### 3.10.5.1 Características do “fouling”

O fluxo em membranas pode ser influenciado por:

1. Mudança nas propriedades das membranas;
2. Mudanças nas propriedades da solução de alimentação;
3. Polarização de Concentração;
4. “Fouling” das membranas.

As mudanças nas propriedades das membranas podem ocorrer devido à deterioração química ou física. A deterioração física ocorre quando são utilizadas pressões de centenas de libras por polegada quadrada, o que provoca uma compactação da membrana. A

deterioração química pode ocorrer se o pH, temperatura e outros fatores ambientais são incompatíveis com a membrana que está sendo utilizada.

As limpezas químicas necessárias em sistemas na indústria de alimentos e biológicos diminuem a vida útil das membranas significativamente. As membranas a base de acetato de celulose possuem boas características de rejeição e de fluxo, são muito suscetíveis a ataques químicos.

O transporte do soluto através dos poros das membranas de UF é usualmente considerado como um fenômeno de fluxo viscoso governado pela equação de Hagen - Poiseuille.

Como a densidade e a viscosidade da alimentação diminui com o aumento da concentração de sólidos, pode ser esperado um fluxo menor do que a água pura.

A polarização de concentração também diminui o fluxo devido ao aumento da resistência hidrodinâmica na camada limite ou a maior pressão osmótica que diminui a  $\Delta P$  através da membrana. Os efeitos causados pela polarização de concentração são reversíveis porque estes podem ser reduzidos diminuindo a  $\Delta P$  através da membrana ou diminuindo a concentração da alimentação.

Já os efeitos do “fouling” parecem ser a deposição e acumulação de partículas submícrons sobre a superfície da membrana e/ou a cristalização e precipitação de pequenos solutos sobre a superfície e dentro dos poros da própria membrana. A natureza do “fouling” é fortemente influenciada pela natureza química da membrana e da interação membrana soluto.

As conseqüências do “fouling” são:

- I. Maior custo de limpeza;
- II. Agentes de limpeza podem ser tão fortes que danifiquem a membrana;
- III. Afetam a rejeição e produção.

### 3.10.5.2 Fatores Físico-químicos Afetando o “fouling”

É difícil estabelecer regras gerais ou teorias sobre a natureza do “fouling” que sejam aplicáveis universalmente.

Esta dificuldade deve-se ao fato de que cada componente que é processado em módulos de UF reage diferentemente com a membrana. Influenciam neste comportamento a conformação da membrana, carga, potencial zeta e outros fatores que exercem um efeito significativo sobre a interação membrana-soluto

### 3.10.5.2.1 Compostos Orgânicos

Diversos compostos orgânicos podem estabelecer efeitos de “fouling”, seja por interação com o material da membrana, adsorção ou entupimento dos poros. Dentre esses compostos orgânicos destacam-se as proteínas, lipídios e taninos. Geralmente, diz-se que o “fouling” originado pelos compostos orgânicos é chamado de “fouling” coloidal.

O efeito de “fouling” promovido pelos taninos ainda não está totalmente estabelecido devido à diversidade de compostos com diversos pesos moleculares que geralmente são encontrados em uma mistura de taninos. Minhalma e Pinho (2001) pesquisaram a interação de taninos oriundos de efluentes da industrialização de cortiça com membrana de acetato de celulose. Neste trabalho, o componente da mistura de taninos que foi praticamente toda retida foi o ácido elágico. Este componente, altamente hidrofóbico formou uma camada adsorvida sobre a superfície da membrana e foi o principal responsável pelo “fouling” observado. A retenção do ácido elágico foi independente da pressão aplicada, vazão de alimentação e da retenção específica da membrana.

As proteínas ao serem retidas pelas membranas tendem a aumentar a concentração sobre a superfície destas membranas formando uma camada “gel”, fenômeno este que depende da temperatura, gradiente de velocidade e outros fatores ambientais.

O efeito do “fouling”, como muda as características de rejeição da membrana, pode ser utilizado para aumentar a eficiência de separação de um determinado produto. Exemplo disto é a adição da albumina que aumentou drasticamente a retenção de polietilenoglicol 4000 a 4°C. Isto se deve a formação de uma membrana secundária sobre a superfície da membrana original. O efeito das proteínas para aparecimento do “fouling” está intimamente relacionado com a força iônica, pH, temperatura, natureza dos sais e outros fatores ambientais.

### 3.10.5.2.2 Sais

Os sais exercem uma grande influência no “fouling” porque eles podem interagir quimicamente com a membrana ou precipitar sobre a superfície desta. Por outro lado, eles contribuem com a força iônica da solução que afeta a conformação e dispersão das proteínas e conseqüentemente o “fouling” da membrana.

Como o pH controla a solubilidade dos sais, uma forma de controle do “fouling” é ajustar o pH para uma faixa em que a solubilidade destes seja maximizada, porém que não comprometa a estrutura química da membrana. Com isso os sais terão menos chance de depositar-se sobre as membranas e passarão através destas.

Os sais de cálcio, mesmo solúveis, podem interagir e ligar-se a grupos negativos sobre a membrana. Isto resultaria em uma ponte salina entre as membranas e proteínas, o que aumentaria o poder de “fouling” das proteínas.

A temperatura também influencia, pois a solubilidade dos sais de cálcio (caso específico) diminui com o aumento da temperatura. Neste caso seria interessante trabalhar com temperaturas reduzidas (ver figura abaixo).

A única maneira de contornar o problema dos sais é adicionar substâncias quelantes, que retirem o cálcio antes da UF, como EDTA ou citratos.

#### 3.10.5.2.3 pH e Temperatura

O efeito do pH reflete-se no “fouling”, mesmo que seja causado por proteínas ou sais minerais. No caso das proteínas, o fluxo diminui quando o pH está próximo ao ponto isoelétrico e aumenta quando o valor de pH está afastado do ponto isoelétrico. O efeito do pH sobre a proteína ocorre em relação a solubilidade e conformação desta. No ponto isoelétrico a solubilidade das proteínas diminui e a interação entre proteína e membrana muda de acordo com o pH de operação.

Brinck *et al.*, (2000) estudaram a influência do pH sobre a adsorção de ácido etanóico em uma membrana hidrofóbica. Os maiores índices de adsorção ocorreram em valores de pH na faixa ácida, onde a maior parcela do ácido etanóico não é dissociada. Em valores de pH acima de 7 a 8, não foi observada adsorção devido a formação de sais correspondentes que são mais solúveis do que o ácido não dissociado.

#### 3.10.5.2.4 Lipídios e Outros Componentes

Apesar de poucos estudos terem sido realizados sobre o efeito dos lipídios no “fouling” evidências indicam que a remoção de lipídios no soro, por centrifugação, tem um efeito benéfico sobre o fluxo. Outros compostos também são causadores de “fouling”, como biofilme microbiano, polissacarídeos, polihidróxidos aromáticos. Foi observado que pectina e outros materiais similares a celulose são causadores de “fouling” durante osmose inversa de suco de laranja.

### 3.10.5.3 Parâmetros de Processos Afetando o “fouling”

#### 3.10.5.3.1 Temperatura

De acordo com a equação de Hagen-Poiseuille um aumento da temperatura resultaria em aumento do fluxo. Entretanto, para alguns compostos um aumento da temperatura provoca uma insolubilização, afetando negativamente o fluxo. Como o aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade e uma maior difusividade, pode-se esperar um aumento no fluxo. Para sistemas biológicos um aumento excessivo da temperatura, pode ocasionar uma desnaturação das proteínas além de outros danos.

#### 3.10.5.3.2 Taxa de Fluxo e Turbulência

Um método comum de gerar um elevado gradiente de velocidade ou turbulência necessária para minimizar a espessura da camada de fouling é aumentar a velocidade do fluido ou a taxa de recirculação e/ou diminuir as dimensões do canal. Em membranas tubulares cujas velocidades de escoamento situam-se entre 1 e 4 m/s, o regime é turbulento ( $Re > 10.000$ ), mas os custos de bombeamento para manter estas velocidades são elevados, cerca de 2 a 5 vezes mais energia do que a consumida por fibras ocas e espirais. Já, as fibras ocas, com diâmetros de 0,5 a 1,1 mm, operam com fluxo laminar, mas sob um gradiente de velocidade de 4.000 a 14.000  $s^{-1}$ . Entretanto, para este tipo de membrana deve haver uma remoção de sólidos anterior para prevenir entupimento das fibras ocas.

Utilizam-se, para contornar estas dificuldades, misturadores helicoidais arrançados alternadamente, esferas que são deslocados de um lado para outro dentro da membrana tubular, entre outros misturadores utilizados para promover um aumento da turbulência.

#### 3.10.5.3.3 Efeito da Pressão

Quando a pressão está dominando o processo de ultrafiltração (região da formação da camada gel), o fluxo aumenta com o aumento da pressão. Com o posterior aumento da pressão, a camada de polarização de concentração alcança uma concentração limitante, e o fluxo torna-se independente da pressão e controlado, então, pela transferência de massa. Qualquer aumento de pressão torna-se inócuo, pois o equilíbrio é atingido rapidamente entre a taxa de transporte do soluto para a membrana e a partir da superfície da membrana e o fluxo

permanece essencialmente o mesmo. Aparentemente a camada de “fouling” compacta-se a pressões elevadas, tornando-se menos permeável a água.

#### 3.10.5.3.4 Concentração de Alimentação

Quando a concentração na alimentação aumenta, a viscosidade e densidade também aumentam e a difusividade diminui. Estas mudanças nas propriedades físicas afetam, naturalmente, o fluxo de acordo com o modelo de transferência de massa, mas usualmente, altas concentrações agravam o problema de “fouling”.

#### 3.10.5.3.5 Limpeza

O tipo de produto de limpeza a ser utilizado dependerá do tipo de agente causador do “fouling”. O tempo de limpeza deverá ser levado em consideração por ocasião do projeto, e a limpeza preferencialmente como uma operação automática. Para fibras ocas e tubulares pode-se utilizar retrolavagem com o próprio permeado ou com água, porém em algumas aplicações não é suficiente, especialmente quando há proliferação de filmes microbianos na membrana. Um sistema de membrana é considerado limpo quando a água de limpeza que passou pelo módulo possui as mesmas características da entrada. Deve-se conhecer previamente o causador do “fouling” para escolher o melhor produto de limpeza.

### 3.11. Operação de Micro e Ultrafiltração Aplicada a Tratamento de Efluentes

#### 3.11.1. Utilização de Ultrafiltração para Tratamento de Efluentes

A utilização de ultrafiltração em tratamento de efluentes vem despertando interesse e é motivo de pesquisa mais intensa desde a década de 70. A utilização é realizada de forma única ou em associação a processos biológicos (aeróbios ou anaeróbios). Quando utilizada de forma única, é explorada a retenção de compostos com pesos moleculares suficientemente elevados para serem retidos pelas membranas de ultrafiltração. Em tratamento de efluentes de galvanoplastia faz-se necessário uma operação de coagulação para poder reter metais. Já, quando associada a processos biológicos, geralmente faz-se necessário uma operação de

microfiltração para reter a biomassa e evitar problemas de entupimento e “fouling” nas membranas de ultrafiltração.

Bhattacharyya *et al.* (1975), empregaram ultrafiltração para tratar efluentes de lavanderia. O carbono orgânico total foi reduzido de 97% a 99% e os surfactantes de 94% a 98%. A  $\Delta P$  utilizada foi de  $2,8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  e a resistência da membrana foi  $2,8 \times 10^8 \text{ N/m}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ . Tratando efluente (água rósea) de indústria de trinitrotolueno (TNT), foi observado que em pH 11,0 a rejeição era máxima. Esta observação foi feita tanto para a membrana PSAL (Millipore) quanto para UM-05 (AMICON). A relação obtida entre  $C_f$  (concentração no permeado) e  $C_i$  (concentração no afluente) foi:

$$C_f = 0,94 \times C_i^{0,5} \quad (\text{eq. 3.47})$$

Nenhum efeito significativo foi observado da  $\Delta P$  (diferença de pressão através da membrana,  $\text{N/m}^2$ ) e  $U$  (velocidade média no canal,  $\text{cm/s}$ ). Com este método, 90% da água foi recuperada para o processo industrial a um custo de US\$ 1,85/1.000 gal. de água produzida (valores de 1975) (Bhattacharyya, *et al.*, 1976).

Wykpisz (1980), utilizou um sistema de fibras ocas, fornecido pela Romicon para tratar efluente de tintas de látex. A membrana empregada foi do tipo XM-50 com as seguintes características:

Diâmetro do Poro: 0,11cm;

MMWC: 50.000;

Área da Membrana Ativa:  $1,4 \text{ m}^2$ ;

Diâmetro do Cartucho: 7,6 cm;

Comprimento do Cartucho: 63,5 cm;

Número de Fibras: 660.

As características do efluente bruto e do permeado estão descritas na tabela abaixo.

Tabela .3.8. Características do tratamento de UF

|                    | <b>DQO</b> | <b>Sól. Dissolvidos</b> | <b>Sól. Suspensos</b> | <b>COT</b> |
|--------------------|------------|-------------------------|-----------------------|------------|
| Alimentação (mg/L) | 11.000     | 4.500                   | 9.000                 | 5.780      |
| Permeado (mg/L)    | 1.400      | 570                     | 2                     | 380        |
| Concentrado (mg/L) | 89.000     | 15.000                  | 170.000               | 50.000     |
| Remoção (%)        | 87,3       | 87,3                    | 99,98                 | 93,4       |

O principal problema encontrado foi o “fouling” da membrana. Para efetuar a limpeza foram utilizadas quatro soluções, a saber: solução de ácido clorídrico ajustada a um pH de 2,5, solução de NaOH ajustada a um pH de 12,5, solução de 200 mg/L de NaOCl e uma solução comercial “MICRO”, fornecida pela Romicon. Os melhores resultados foram em ordem decrescente: “MICRO”, NaOH, NaOCl e HCl.

Cartwright (1.990) estabelece uma comparação entre os diversos sistemas de membranas e a consequência de sua utilização.

Yao *et al.* (1.994), utilizaram três membranas de ultrafiltração para separar compostos com pesos moleculares de 130.000, 15.000 e 5.000 Dalton para tratar efluente de polpa de papel, processo kraft. Foram monitorados DQO, COT, AOX e a toxicidade final do permeado. A rejeição de DQO foi de 70%, COT 65% e AOX de 85%, não havendo redução significativa da toxicidade.

Tabela 3.9. Comparação de Tecnologia Utilizando Separação com Membranas

| Característica                                  | MF         | UF         | OR  | ED  |
|---|------------|------------|-----|-----|
| <b>Remoção de SS</b>                            | S          | S          | S   | N   |
| <b>Remoção de Orgânicos Dissolvidos</b>         | N          | S          | S   | N   |
| <b>Remoção de Inorgânicos Dissolvidos</b>       | N          | N          | S   | S   |
| <b>Capacidade de Concentração</b>               | A          | A          | M   | A   |
| <b>Pureza do Permeado</b>                       | A          | A          | A   | M   |
| <b>Consumo de Energia</b>                       | B          | B          | M   | M   |
| <b>Estabilidade da Membrana</b>                 | A          | A          | M   | A   |
| <b>Custo Operacional US\$/1.000 gal (1.990)</b> | 0,50 - 1,0 | 0,50 - 1,0 | 1,0 | 1,0 |

S = Sim; N = Não; A = Alta; B = Baixa; M = Moderada

MF = Microfiltração; UF = Ultrafiltração; OR = Osmose reversa; ED = Eletrodialise

### 3.11.2. Utilização de Membranas Associadas com Processos Biológicos

Atualmente, os processos biológicos convencionais, a despeito de sua larga utilização, vêm sendo contestados em áreas densamente povoadas pela área que ocupam, embora a alta eficiência destes. Novos processos biológicos estão sendo utilizados como “Deep Shaft” em lodos ativados e reatores de leito fluidizado, manto de lodo, entre outros em sistemas anaeróbios.

A utilização de membranas em processos de tratamento de efluentes, sejam estes de origem industrial ou doméstico, está tendo um novo impulso devido às exigências ambientais mais restritivas e a área disponível para estações de tratamento de efluentes cada vez menor, principalmente em zonas densamente povoadas. Isto faz com que processos de tratamento de efluentes mais compactos e de alta eficiência sejam pesquisados e implementados em escala

real. Segundo Jefferson *et al.* (2000), os bioreatores associados com membranas situam-se entre as tecnologias mais atraentes para este novo século, sob o ponto de vista técnico, visto que alia a degradação biológica com um sistema de retenção de biomassa, macromoléculas e a maioria dos organismos patogênicos que são encontrados nos efluentes.

Processos utilizando membranas utilizam uma área reduzida quando comparados aos processos tradicionais de tratamento, sejam biológicos ou físico-químicos. Estes novos processos podem utilizar tão somente membranas ou estas associadas com outro processo biológico ou físico-químico, aumentando excepcionalmente a eficiência destes.

A utilização de membranas associadas aos processos biológicos pode apresentar as seguintes vantagens:

- (i) Reduz a área necessária pela supressão do sedimentador secundário;
- II. A necessidade de separação sólido/líquido. Com a separação por membranas, não existem problemas de separação sólido/líquido causado por sobrecargas, o que é um problema inerente a processos biológicos utilizando biomassa suspensa;
- III. Elimina a necessidade do retorno de lodo, economizando custos de bombeamento;
- IV. Pode-se alcançar concentrações de biomassa consideravelmente elevadas. Isto provoca uma diminuição do volume do reator;
- V. O efluente é essencialmente livre de sólidos suspensos;
- VI. Os sólidos suspensos biodegradáveis (DQO particulada) são mantidos no sistema aumentando a chance de degradação;
- VII. É um método eficiente para tratar efluentes altamente concentrados;
- VIII. O sistema é completamente misturado, tornando-o tolerante a variações na característica do efluente, choques de carga e toxicidade;
- IX. Conforme o diâmetro dos poros da membrana, pode-se reter, no sistema, macromoléculas de lenta degradação.

### 3.11.3 Aplicação de Processos Anaeróbios Associados com Membranas

As aplicações de processos anaeróbios na área de engenharia ambiental têm despertado, atualmente, o interesse pelas vantagens decorrentes de seu uso, tais como:

- (i) Reduzida produção de excesso de lodo. Isso reduz os custos de tratamento e disposição final do lodo gerado durante o processo.

II. Reduzido consumo de energia. A energia consumida é, basicamente, para alimentar o reator.

III. Produção de gás metano. Em algumas aplicações torna-se atraente sua utilização, fazendo com que este tipo de tratamento tenha um retorno econômico.

Porém, alguns tipos de efluentes possuem substâncias de lenta degradação e o tempo de detenção hidráulico não é suficiente para efetuar a sua transformação. Outros efluentes possuem uma elevada variabilidade na sua composição decorrente do processo industrial utilizado. Um efeito disto é que o processo anaeróbio trabalhará com oscilações de carga e na composição da sua alimentação, reduzindo assim sua eficiência. O emprego de membranas associadas aos processos anaeróbios atingiria dois objetivos básicos neste aspecto, que são uma eficiente separação sólido/líquido, aumentando assim o tempo de retenção celular e isentando o efluente final da presença de biomassa e conforme o diâmetro dos poros das membranas poderia reter por mais tempo, no reator anaeróbio, os compostos ditos recalitrantes (compostos de lenta degradação). Isto aumentaria a qualidade final do efluente e possibilitaria uma efetiva degradação destes compostos.

A tabela 3.11 apresenta algumas aplicações de processos anaeróbios associados com membranas.

Tabela 3.10. Aplicações de processos anaeróbios associados com membranas

| PROCESSO                  | EFLUENTE         | EFICIÊNCIA<br>(rem. de DQO) | ESCALA | REFERÊNCIA                    |
|---------------------------|------------------|-----------------------------|--------|-------------------------------|
| <b>Separação de fases</b> | Têxtil           | > 85%                       | Piloto | Eggers <i>et al.</i> (1986)   |
| <b>Separação de fases</b> | Cervejaria       | 96,7%                       | Piloto | Fernandes (1986)              |
| <b>Separação de fases</b> | Sintético        | 98%                         | Piloto | Anderson <i>et al.</i> (1986) |
| <b>Mistura Completa</b>   | Cervejaria       | 96%                         | Piloto | Ahmadun, (1994)               |
| <b>Mistura Completa</b>   | Sintético        | 98%                         | Piloto | Harada <i>et al.</i> (1994)   |
| <b>Mistura Completa</b>   | Sintético        | 95% (COT)                   | Piloto | Elmaleh e Abdelmoumni (1998)  |
| <b>Mistura Completa</b>   | Cervejaria       | 99%                         | Piloto | Kasapgil <i>et al.</i> (2000) |
| <b>UASB</b>               | Sintético        | 98 -99%                     | Piloto | Bailey <i>et al.</i> (1994)   |
| <b>UASB</b>               | Sintético        | -----                       | Piloto | Yuzo <i>et al.</i> (1997)     |
| <b>MARS (DORR-OLIVER)</b> | Laticínios/Amido | 98%                         | Piloto | Becker, (1.983)               |
| <b>MARS (DORR-OLIVER)</b> | Laticínios       | 95 - 99%                    | Piloto | Li <i>et al.</i> (1984)       |
| <b>ADUF</b>               | Fecularia        | 97%                         | Piloto | Ross <i>et al.</i> (1992)     |
| <b>ADUF</b>               | Cervejaria       | 99%                         | Piloto | Strowald e Ross (1992)        |
| <b>ADUF</b>               | Vinícola         | 93%                         | Piloto | Ross <i>et al.</i> (1984)     |

Choat et al. (1982), utilizaram membranas tubulares de ultrafiltração para aumentar a eficiência de um reator de manto de lodo (UASB) tratando efluente de uma indústria de polvilho. A eficiência aumentou consideravelmente, sendo que a DQO, na saída do sistema diminuiu de 6.500 mg/L para uma faixa de 200 a 400 mg/L. Toda a biomassa e compostos macromoleculares foram reciclados para o interior do reator. Devido ao retorno das macromoléculas e sua conseqüente degradação foi observado um incremento na concentração de ácidos orgânicos.

Li e Corrado (1985), utilizaram, em escala real, um reator anaeróbio de mistura completa para tratar efluentes de laticínios. Para efetuar a separação de biomassa e de macromoléculas do efluente final foi utilizada uma unidade de ultrafiltração. A redução de DQO e DBO<sub>5</sub> foi de 99% e 99,2%, respectivamente.

Fernandes (1986), operando um sistema anaeróbio de separação de fases com mistura completa (reator acidogênico mais reator metanogênico), onde utilizou membrana interna em cada reator obteve uma eficiência de remoção de DQO de 96,7% com efluente de cervejaria. O reator acidogênico operou com uma carga de 80,3 kgDQO/m<sup>3</sup>.d e um tempo de retenção hidráulico de 1,1 dia. Já, o reator metanogênico operou com uma carga de 18,1 kgDQO/m<sup>3</sup>.d e um tempo de retenção hidráulico de 5,6 dias.

Eggers *et al.* (1986) operou um processo anaeróbio com separação de fases, em escala piloto, associado com membranas de fluxo cruzado. Foram utilizados módulos de membranas após o reator acidogênico e após o reator metanogênico. O efluente tratado foi de indústria têxtil. A separação de biomassa após o reator metanogênico foi realizada através de uma unidade de microfiltração. Esta operação visava separar do efluente os microorganismos que não formavam flocos ou grânulos suficientemente densos para permanecer nos reatores.

A unidade piloto operou com uma carga orgânica global de 8 kg DQO/m<sup>3</sup>.d com uma eficiência média de 85% e uma produção de gás de 350 - 400 L/d, onde a fração de CH<sub>4</sub> variou entre 60 e 70%. A taxa de fluxo decresceu após 2.000 h de operação de 125 L/m<sup>2</sup>.h para 70 L/m<sup>2</sup>.h. Com a utilização de microfiltração a concentração e sólidos no reator metanogênico aumentou de 2.000 mg/L para 8.000 mg/L, sendo que não foi notado decréscimo na qualidade do efluente devido ao acúmulo de biomassa.

Strowald e Ross (1992), utilizaram o processo ADUF para tratar efluente de cervejaria, conseguindo uma eficiência de 99% em termos de DQO. Neste experimento foi observado que houve um enriquecimento do gás pela perda de CO<sub>2</sub> no permeado. Os autores creditaram a este fenômeno o baixo rendimento de biogás, entre 20 e 47%, quando o teórico é de 65% a 75%. Apesar deste baixo rendimento, as concentrações de ácidos voláteis

continuaram baixas e os valores de DQO dentro dos limites esperados. A relação DQO:N:P utilizada foi de 500:8:1.

Ross *et al.* (1992) operaram em escala piloto por quatro meses e por quinze meses um sistema ADUF em escala real tratando efluente de fecularia. No sistema em escala piloto, o tempo de retenção hidráulico foi de 1,6 dias com uma carga orgânica volumétrica de 5kg DQO/m<sup>3</sup>.d. A eficiência no sistema em escala real foi de 97%. A taxa de permeado obtida variou de 32 L/m<sup>2</sup>.h a 81 L/m<sup>2</sup>.h A pressão aplicada foi de 400 kPa, com uma velocidade de escoamento na membrana de 2m/s. Ross *et al.* (1992) citam que um sistema de ultrafiltração associado a um reator anaeróbio são complementares na degradação de macromoléculas, pois enquanto o reator anaeróbio degrada esses compostos a membrana de ultrafiltração retém biomassa e as próprias macromoléculas no sistema.

Bailey *et al.* (1993), operaram um reator de fluxo ascendente (UASB), tratando efluente sintético. Associada ao reator anaeróbio foi instalada uma unidade de microfiltração de fluxo cruzado, para separar a biomassa do efluente líquido. As concentrações de SSV, no efluente final, foram reduzidas de 1.000 mg/L para 50 mg/L e a eficiência em termos de DQO situou-se em 99%. Foi observada uma redução no tamanho dos flocos de 36 µm para 16 µm provavelmente devido a alta velocidade nas membranas tubulares (2,2 - 3,6 m/s), não alterando, porém a eficiência do reator.

Cadi *et al.* (1994), obtiveram eficiências de remoção de DQO de 96%, 98% e 97% para, respectivamente 18 horas, 12 horas e 6 horas de tempo de retenção hidráulico, operando um sistema anaeróbio separação de fases, no qual a membrana estava associada somente ao reator metanogênico. A única fonte de carbono foi amido. A taxa de fluxo de permeado foi reduzida mais rapidamente para os menores tempos de retenção hidráulico (6 horas), atingindo valores de 11 L/m<sup>2</sup>.h.

Harada *et al.* (1994), utilizaram membranas de ultrafiltração associadas com um reator anaeróbio, de mistura completa, para reter biomassa e DQO particulada. A eficiência média foi de 98%. O conteúdo de metano, no gás formado no início do processo aproximou-se a 80%, decrescendo para 60% quando a carga orgânica foi de 2,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

Elmaleh e Abdelmoumni (1998), utilizando um reator anaeróbio de mistura completa, testaram quatro diferentes membranas, sendo duas de microfiltração e duas de ultrafiltração. A eficiência alcançada foi de 95% de remoção relativamente a COT. A membrana de microfiltração com diâmetro de poro de 0,14 µm obteve a maior taxa de fluxo (120 L/m<sup>2</sup>.h).

Kasapgil *et al* (2000) estudaram a produção de DQO inerte em um reator anaeróbio associado à membrana de ultrafiltração. Apesar da elevada eficiência (cerca de 99%), o autor

estabeleceu que a maioria dos compostos que colaboram para a DQO inerte, foram produzidos pelos próprios microrganismos, ou seja, eram produtos do próprio metabolismo bacteriano.

#### 3.11.4 Aspectos Operacionais Envolvendo a Utilização de Membranas em Processos Anaeróbios

Choo e Lee (1996), testando diversas membranas de micro e ultrafiltração com licor de um reator anaeróbio de mistura completa registraram que a maior resistência exercida ao fluxo do permeado foi ocasionada pela polarização de concentração e que esta praticamente domina a resistência total à filtração. Na unidade de microfiltração a resistência ocasionada pela polarização de concentração ( $R_p$ ) foi 99,2% da resistência total e a resistência da membrana ( $R_m$ ) e a resistência ocasionada pelo “fouling” ( $R_f$ ) foi 0,8% e 0,02% respectivamente. Na unidade de ultrafiltração os valores de  $R_m$ ,  $R_f$  e  $R_p$  foram, respectivamente, 1,4%, 0,7% e 7,7%. Cerca de 40% dos ácidos voláteis foram rejeitados pelas membranas, embora o tamanho destes sejam bem menores do que o diâmetro dos poros das membranas de micro e ultrafiltração. Essa rejeição foi implementada pela formação de uma membrana dinâmica secundária.

Analisando o efeito dos materiais sobre o “fouling” Choo e Lee (1996) encontraram que as membranas de PVDF apresentaram a menor tendência para o “fouling” do que as membranas de polisulfona ou de celulose.

Strowald e Ross (1992), tratando efluente de cervejaria verificaram, que a taxa de permeado não aumentou após a pressão aplicada ultrapassar 260 kPa. Isto significa que após esta pressão a taxa de permeado tornou-se independente da pressão, para este tipo de membrana. A velocidade utilizada, para a zona independente da pressão foi 1,9 m/s.

Fernandes (1986) determinou uma taxa de transferência de massa para membranas operando em reatores acidogênico e metanogênico, tratando efluente de cervejaria de 2,15 L/m<sup>2</sup>/h e 0,83 L/m<sup>2</sup>/h, respectivamente.

Ross *et al.* (1992), observou que efluentes contendo compostos recalcitrantes, que não são bem degradados no processo anaeróbio podem ser causadores de “fouling” nas membranas. Cada efluente tem suas características físicas e químicas únicas, por isso é importante a realização de estudos em escala piloto para obter informações que possibilitem realizar um projeto com segurança.

A maioria dos processos anaeróbios que utilizam membranas, para efetuar a separação sólido/líquido, são realizados com reatores de mistura completa, embora experimentos com reatores de manto de lodo (UASB) tenham sido realizados. Para o dimensionamento de reatores de mistura completa, são utilizadas equações cinéticas de primeira ordem, similares às utilizadas para dimensionamento de lodos ativados.

O balanço de biomassa e de substrato em um sistema composto de um bioreator associado a um sistema membrana, conforme figura abaixo, é o que segue:

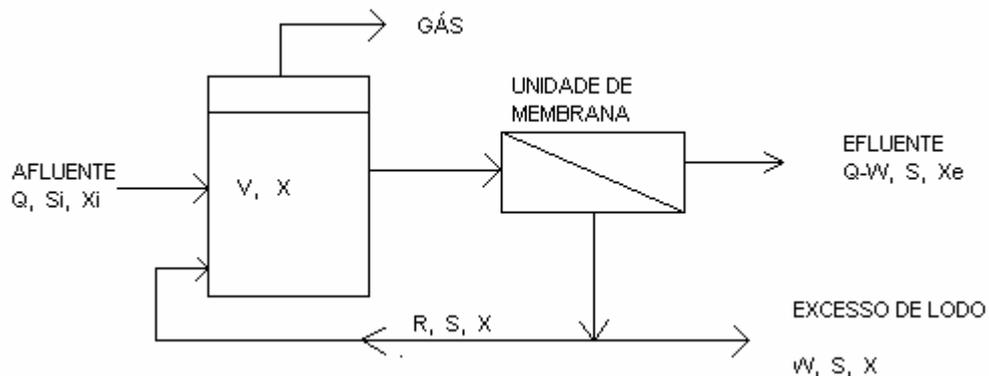


Figura 3.13.: Esquema de processo anaeróbio associado com membrana de Microfiltração. Fonte: Fernandes, 1986

#### 3.11.4.1 Balanço de Biomassa em Processo Anaeróbio com Membranas

O balanço de biomassa pode ser descrito, genericamente, pela seguinte equação:  
 Biomassa no reator = biomassa no afluente + Taxa de aumento de biomassa devido ao crescimento - Taxa de perda de biomassa devido a respiração endógena – Retirada do excesso de biomassa – Perda de biomassa no efluente

Matematicamente pode-se escrever do seguinte modo:

$$V \frac{dX}{dt} = x_i x Q + \mu x V - k_d x V - W x X - X_e x (Q - W), \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.48})$$

$V$ : volume do reator ( $\text{m}^3$ );

$X_i$ : Concentração de biomassa no afluente ( $\text{mg/L}$ );

$X_e$ : Concentração de biomassa no efluente ( $\text{mg/L}$ );

$X$ : Concentração de biomassa no reator ( $\text{mg/L}$ );

$K_d$ : Coeficiente de decaimento bacteriano ( $\text{d}^{-1}$ );

$W$ : Vazão de excesso de biomassa ( $\text{m}^3/\text{h}$ );

$Q$ : Vazão de alimentação ( $\text{m}^3/\text{d}$ )

$m$ : Taxa de crescimento específico ( $\text{mgSSV}/\text{L.h}$ )

Considerando-se que a concentração de biomassa no afluente é negligenciável e que no regime permanente  $dX/dt = 0$ , ou seja, não há a cúmulo de biomassa, a equação resume-se a:

$$m = \frac{WxX}{VxX} + k_d \quad (\text{eq. 3.49})$$

O tempo de retenção celular (TRC) é definido como sendo o total de massa de microrganismo no reator dividido pela massa de microrganismo que deixa o reator por dia. Como em um sistema de membranas não há perda de biomassa, pode-se escrever a seguinte equação para o TRC.

$$TRC = \frac{VxX}{WxX} \quad (\text{eq. 3.50})$$

Então:

$$m = \frac{1}{TRC} + k_d \quad (\text{eq. 3.51})$$

Segundo Fernandes (1986), a equação acima indica que a taxa líquida de crescimento específico ( $\mu - k_d$ ) é igual ao inverso do TRC, logo, a taxa de crescimento pode ser controlada variando o TRC.

#### 3.11.4.2 Balanço de Substrato

O balanço de substrato pode ser descrito, genericamente, pela seguinte equação:

Substrato no reator = Substrato no afluente - Taxa de remoção devido a utilização metabólica pelos microrganismos - Substrato no efluente - Substrato no descarte de excesso de biomassa

Matematicamente pode-se escrever do seguinte modo:

$$V \frac{dS}{dt} = S_i x Q - \frac{m x V}{Y} - S x (Q - W) - SW = Q(S_i - S) - \frac{m x V}{Y}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 3.52})$$

$Q$ : vazão de alimentação no reator ( $\text{m}^3/\text{h}$ );

$S_i$ : Concentração de substrato no afluente ( $\text{mg/L}$ );

$S$ : Concentração de substrato no efluente ( $\text{mg/L}$ )

Substituindo a equação de TRC e dividindo pelo volume do reator  $V$  obtêm-se a seguinte equação:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} (S_i - S) - \frac{X}{Y} \left( \frac{1}{TRC} + k_d \right) \quad (\text{eq. 3.53})$$

A equação acima estabelece que a taxa de crescimento específico,  $\mu$ , é uma função de  $S$ .

A seguir é apresentado, esquematicamente, o processo MARS (Membrane Anaerobic Reactor System) da Dorr-Oliver e a modelagem utilizada para o dimensionamento deste.

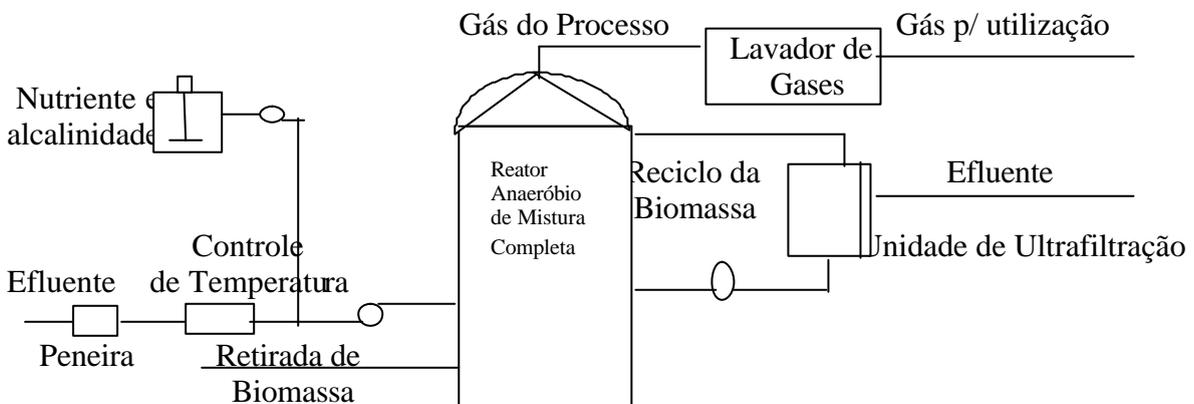


Figura 3.14.: Processo MARS

### 3.11.4.3 Relação entre Taxa de Crescimento Bacteriano ( $dX/dt$ ) e Taxa de Utilização de Substrato ( $dS/dt$ )

A relação entre a taxa de utilização de substrato e a taxa de crescimento bacteriano é expressa como:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = Y_x \left(\frac{dS}{dt}\right) - b_x X \quad \text{onde} \quad (\text{eq. 3.54})$$

$dX/dt$  = Taxa de Crescimento Bacteriano (mg SSV/h ou mg SSV/d);

$dS/dt$  = Taxa de Utilização de Substrato (mg DQO/h ou mg DQO/d);

$X$  = Concentração de Biomassa (mg SSV/L);

$Y$  = Coeficiente de Produção (mg SSV/mg DQO);

$b$  = Coeficiente de Decaimento (1/h ou 1/d).

Dividindo toda a equação (3.54) por  $X$  e rearranjando:

$$\left(\frac{1}{X}\right)\left(\frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{Y}{X}\right)\left(\frac{dS}{dt}\right) - \frac{(b_x X)}{X} \quad (\text{eq. 3.55})$$

Taxa de Utilização Específica de Substrato (mg DQO/mg SSV.t);

$$\left(\frac{\left(\frac{dS}{dt}\right)}{X}\right) = K \quad (\text{eq. 3.56})$$

Taxa de Crescimento Específico (mg SSV/ mgSSV.d).

$$\left(\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)}{X}\right) = m \quad (\text{eq. 3.57})$$

Desta forma, pode-se reescrever a equação (3.55) da seguinte maneira:

$$m = K_x Y - b \quad (\text{eq. 3.58})$$

Fazendo um balanço de massa no sistema, nota-se que a remoção de substrato ( $dS/dt$ ) ao longo do tempo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = \frac{Qx(S_0 - S)}{V} \quad (\text{eq. 3.59})$$

Dividindo a equação (3.59) pela concentração da biomassa (X),

$$K = \left(\frac{\left(\frac{dS}{dt}\right)}{X}\right) = \left(\frac{Qx(S_0 - S)}{(VxX)}\right) = \frac{(S_0 - S)}{(tX)} \quad \text{onde:} \quad (\text{eq. 3.60})$$

Q = Vazão de Alimentação (m<sup>3</sup>/h ou m<sup>3</sup>/d);

S<sub>0</sub> = Concentração de Substrato na Alimentação (mg/L ou kg/m<sup>3</sup>);

S = Concentração de Substrato na Saída (mg/L ou kg/m<sup>3</sup>);

V = Volume do Reator (m<sup>3</sup>);

t = Tempo de Retenção Hidráulica (d).

#### 3.11.4.4 Relação Alimento/Microorganismos (A/M)

A relação alimento/microorganismo (A/M) é expressa como:

$$\left(\frac{A}{M}\right) = \left(\frac{(QxS_0)}{(VxX)}\right) = \frac{S_0}{(tX)} \quad (\text{eq. 3.61})$$

Pode-se, então, relacionar K a F/M através da seguinte expressão:

$$K = \left(\frac{A}{M}\right) \times E, \quad \text{onde} \quad (\text{eq. 3.62})$$

$$E = \frac{(S_0 - S)}{S_0} \quad (\text{eq. 3.63})$$

A carga orgânica volumétrica é definida como:

$$CO = \frac{(QxS_o)}{V} = \frac{S_o}{t} \quad (\text{eq. 3.63})$$

A relação A/M pode ser escrita como função de CO,

$$\left( \frac{A}{M} \right) = \frac{CO}{X} \quad (\text{eq. 3.64})$$

#### 3.11.4.5 Tempo de Detenção Celular

O tempo de detenção celular (TDC) é medido como uma média do tempo de residência dos microrganismos no sistema de tratamento.

$$TDC = \left( \frac{X}{\left( \frac{dX}{dt} \right)} \right) = \left( \frac{SSV \text{ no reator}}{SSV \text{ perdido no efluente ou retido / dia}} \right) \quad (\text{eq. 3.65})$$

Com a utilização de ultrafiltração não há perda de biomassa e a descarga desta é controlada, logo:

$$TRC = \left( \frac{(VxX)}{(WxX)} \right) = \frac{V}{W} \quad (\text{eq. 3.66})$$

Pode-se escrever que:

$$\left( \frac{1}{TRC} \right) = YxK - b \quad (\text{eq. 3.67})$$

O processo ADUF, desenvolvido e comercializado pela Menbratex Division of Binteck (Pty) Ltd. da África do Sul possui o seguinte esquema básico.

Segundo os fornecedores, os méritos deste processo são os seguintes:

1. Grande flexibilidade é observada na integração entre as funções físicas e biológicas da unidade de ultrafiltração e o digestor;

2. O processo alcança o efeito desejável no aumento do tempo de retenção de biomassa;
3. Pode-se trabalhar com uma carga orgânica volumétrica superior a 10 kg DQO/m<sup>3</sup>.d sem comprometer a qualidade final do efluente;
4. O processo é completamente fechado, não emitindo maus odores a atmosfera;

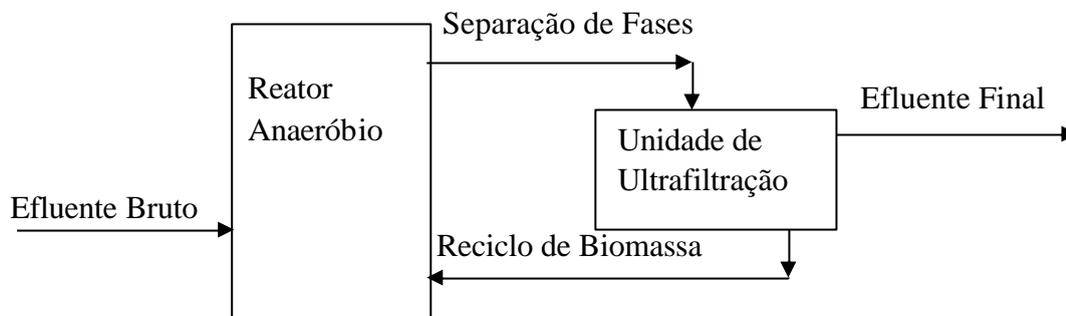


Figura 3.15.: Processo MEMBRATEK

Outros processos existem, porém em escala piloto ou de bancada. Nestes processos existem variações como:

1. Processo anaeróbico com separação de fases, onde unidades de ultrafiltração são posicionadas após o reator acidogênico e após o reator metanogênico (Eggers *et al.* 1986);
2. Processo anaeróbico utilizando reator de manto de lodo onde o rejeito é recirculado para o topo deste reator (Baylei *et al.*, 1994);
3. Processo anaeróbico de mistura completa, onde a membrana de ultrafiltração é posicionada no interior do reator (Anderson *et al.*, 1986).

### 3.11.5 Atividade Metanogênica

Brockmann e Seyfried (1996) afirmam que o fluxo turbulento cria forças cisalhamento para reduzir a camada de compostos formada sobre a membrana. Já as elevadas velocidades de fluxo são necessárias para obter uma filtração tangencial efetiva e somente podem ser obtidas quando grandes volumes de fluidos são bombeados através dos módulos de membranas. Os autores observaram que, quanto maior o número de ciclos que passam pelas membranas ( $V_r/d$ ), maior o estresse mecânico que os microrganismos são submetidos. Assim, quanto menor o volume do reator maior o número de ciclos e maior o estresse mecânico. Brockmann e Seyfried (1996), citam que essas razões podem ser a causa do estresse mecânico

a que os microrganismos são submetidos pelo bombeamento destruindo a estreita relação necessária para a transferência de hidrogênio entre as espécies. De certa forma estas observações contradizem àquelas efetuadas por Harada et al. (1994) que monitoraram a atividade metanogênica específica ( $H_2/CO_2$  e  $CH_3COO^-$ ) de um reator anaeróbio de mistura completa associada a uma unidade de ultrafiltração. Foi observado um aumento na atividade metanogênica até o 41<sup>o</sup> dia. A atividade metanogênica hidrogenotrófica ( $H_2/CO_2$ ) aumentou em 3,5 vezes e a atividade metanogênica acetotrófica ( $CH_3COO^-$ ) aumentou em 10 vezes. Após este período houve um decréscimo destas atividades metanogênica até a metade dos valores máximos observados. Porém, esta atividade metanogênica final foi maior do que a atividade metanogênica inicial. A justificativa para esta queda da atividade metanogênica foi a respiração endógena ocasionada pela pequena relação DQO/SSV (0,18 a 0,22 kg DQO / kgSSV.d). Estes valores representam de 20 a 50% do valor observado em reatores de alta taxa.

### 3.11.6 Processos Aeróbios Associados a Membranas

Processos aeróbios associados com membranas têm, por finalidade, reduzir a área destinada ao processo e aumentar a eficiência deste. A área é reduzida pela supressão do decantador secundário e pela redução do volume do reator devido ao aumento da concentração de SSV no interior deste. A eficiência é incrementada pela remoção mais efetiva de sólidos no efluente final, pela retenção de macromoléculas no sistema, até a sua completa degradação e pela retenção de coliformes. A redução de coliformes obtida desta forma física elimina o possível aparecimento de compostos clorados (cloroaminas e organoclorados) quando são utilizados oxidantes a base de cloro.

Nagaoka *et al.* (1996), pesquisaram a influência dos polímeros extracelulares do lodo ativado na resistência a filtração. Para tanto, operaram três reatores com diferentes fontes de nitrogênio para propiciar a formação de diferentes polímeros extracelulares. Concluíram que não há qualquer influência das fontes de nitrogênio sobre os polímeros extracelulares e destes sobre a resistência a filtração.

Ueda et al. (1996), utilizaram um módulo de membranas submersas em um reator de lodos ativados para tratar efluentes domésticos. A potência média consumida foi de 2,0 kw/h por m<sup>3</sup> de efluente tratado. Apesar deste consumo de energia ser menor do que o consumo de outros bioreatores utilizando membranas (3-4 kw/h.m<sup>3</sup>), ainda assim é maior do que o consumo de energia de processos de lodos ativados convencionais (0,2-0,3 kw/h.m<sup>3</sup>). A

concentração de SSV no reator variou de 8.000 mg/L até 12.000 mg/L no final do experimento. A remoção de matéria orgânica, coliformes fecais e sólidos suspensos foi superior a 90%.

Já, Winnen et al. (1996) utilizaram tratamento aeróbio seguido de um módulo de membranas para biodegradar compostos de alto peso molecular. Foi utilizada membrana de TiO<sub>2</sub> com suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para pesos moleculares superiores a 300.000. Após o período de partida, a carga orgânica aplicada foi de 0,129 kg DQO/kg SSV.d. A eficiência foi de 95,7% de remoção de matéria orgânica. A concentração de SSV foi de 10.000 mg/L. A performance do processo está descrita na tabela 3.11.

Tabela 3.11. Performance do processo de lodos ativados associado com UF

| PARÂMETRO             | UNIDADES | ALIMENTAÇÃO | LODO   | SAÍDA | EFICIÊNCIA |
|-----------------------|----------|-------------|--------|-------|------------|
| <b>SST</b>            | mg/L     | 46          | 11.088 | 0     | >99,9%     |
| <b>SSV</b>            | mg/L     | 44          | 10.116 | 0     | >99,9%     |
| <b>DQO</b>            | mg/L     | 300         | 898    | 3,1   | 99,0%      |
| <b>NTK</b>            | mgN/L    | 39,70       | 135    | <0,2  | >99,5%     |
| <b>NH<sub>3</sub></b> | mgN/L    | 19,70       | <0,5   | <0,2  | >99,0%     |
| <b>NO<sub>3</sub></b> | mgN/L    | <0,6        | ----   | 28,3  | -----      |

#### 4. METODOLOGIA

Os principais compostos utilizados no processo de curtimento e acabamento possuem taxa de biodegradação reduzida além de apresentarem toxicidade a processos biológicos de tratamento. Para otimizar a degradação parcial ou total dos compostos macromoleculares, faz-se necessário aumentar o tempo de retenção destes no reator. Com isso, o tempo de contato entre biomassa e estes compostos também é aumentado.

Esta pesquisa foi constituída por um reator anaeróbio de mistura completa e uma unidade de micro e ultrafiltração para realizar a separação de biomassa e das macromoléculas, respectivamente. Com isso, foi investigada a possibilidade de melhorar a biodegradabilidade destes compostos pelo aumento de sua permanência no reator anaeróbio. Uma consequência da utilização da operação de microfiltração e ultrafiltração é a ausência total de biomassa no efluente do reator anaeróbio e a retenção de macromoléculas. As tabelas 4.1. e 4.2 caracterizam, em termos de valores médios, o efluente bruto nas três etapas do experimento em todos os parâmetros analisados.

Tabela 4.1.: Valores médios dos parâmetros do efluente bruto.

| CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE |      |          |           |       |       |       |       |          |         |         |       |      |         |         |
|----------------------------|------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|---------|---------|-------|------|---------|---------|
| PRIMEIRA ETAPA             |      |          |           |       |       |       |       |          |         |         |       |      |         |         |
|                            | pH   | Alc.Liv. | Alc. Tot. | AVT   | ST    | SVT   | SFT   | Turbidez | DQO     | DQOF    | NTK   | NH3  | Taninos | Corante |
| MÉDIA                      | 7,16 | 174,7    | 274,7     | 133,9 | 1.944 | 1.066 | 877   | 33,5     | 1.895,9 | 1.100,6 | 116,2 | 49,2 | 135,3   | 259,0   |
| Mín.                       | 6,35 | 58,2     | 100,9     | 10,0  | 830   | 622   | 184   | 21,0     | 1.081,3 | 615,7   | 71,7  | 31,0 | 10,4    | 41,4    |
| Máx.                       | 7,85 | 512,2    | 698,4     | 735,0 | 5.187 | 2.911 | 2.256 | 57,0     | 2.579,5 | 1.881,4 | 202,1 | 99,1 | 362,6   | 452,0   |
| SEGUNDA ETAPA              |      |          |           |       |       |       |       |          |         |         |       |      |         |         |
|                            | pH   | Alc.Liv. | Alc. Tot. | AVT   | ST    | SVT   | SFT   | Turbidez | DQO     | DQOF    | NTK   | NH3  | Taninos | Corante |
| MÉDIA                      | 6,94 | 109,2    | 176,8     | 48,9  | 2.133 | 1.070 | 1.063 | 33,7     | 3.213,6 | 1.967,7 | 102,8 | 60,8 | 121,4   | 224,3   |
| Mín.                       | 6,51 | 46,6     | 86,9      | 6,0   | 1.730 | 642   | 742   | 18,0     | 1.984,0 | 992,0   | 79,3  | 35,9 | 41,4    | 86,2    |
| Máx.                       | 7,99 | 222,0    | 326,0     | 93,0  | 2.659 | 1.382 | 1.670 | 56,0     | 6.496,0 | 3.520,0 | 118,4 | 80,4 | 201,8   | 552,0   |
| TERCEIRA ETAPA             |      |          |           |       |       |       |       |          |         |         |       |      |         |         |
|                            | pH   | Alc.Liv. | Alc. Tot. | AVT   | ST    | SVT   | SFT   | Turbidez | DQO     | DQOF    | NTK   | NH3  | Taninos | Corante |
| MÉDIA                      | 6,87 | 166,8    | 255,7     | 131,4 | 2.980 | 1.365 | 1.615 | 22,4     | 2.942,4 | 1.218,4 | 112,9 | 71,0 | 76,4    | 270,5   |
| Mín.                       | 6,54 | 70,0     | 130,0     | 5,0   | 2.370 | 955   | 1.216 | 0,5      | 1.344,0 | 96,0    | 93,0  | 49,3 | 45,9    | 180,0   |
| Máx.                       | 7,19 | 296,0    | 356,0     | 396,0 | 4.122 | 2.185 | 2.222 | 29,5     | 4.128,0 | 2.304,0 | 140,0 | 83,4 | 91,5    | 401,0   |

OBS: Todos os parâmetros foram expressos em mg/L, exceto DQO, em mg O<sub>2</sub>/L e pH.

Tabela 4.2.: Valores médios dos parâmetros específicos do efluente bruto.

| CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE |                  |                 |                  |                  |                  |                               |                               |                 |      |                  |                  |       |       |      |      |      |      |     |
|----------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------|------------------|------------------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| PRIMEIRA ETAPA             |                  |                 |                  |                  |                  |                               |                               |                 |      |                  |                  |       |       |      |      |      |      |     |
|                            | Cr <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | F    | NO <sup>3-</sup> | NO <sup>2-</sup> | Fenol | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6   |
| Mín.                       | 15,7             | 46,0            | 0,0              | 5,2              | 3,5              | 221                           | 8,0                           | 51,5            | 2,1  | 1,1              | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| Max.                       | 120,0            | 250,0           | 0,6              | 27,9             | 66,3             | 779                           | 12,4                          | 487,1           | 23,3 | 88,8             | 0,0              | 0,0   | 336,0 | 88,0 | 38,6 | 14,1 | 5,6  | 8,0 |
| média                      | 44,5             | 110,6           | 0,2              | 12,9             | 19,8             | 449                           | 10,2                          | 177,9           | 8,3  | 18,4             | 0,0              | 0,0   | 84,1  | 7,2  | 3,3  | 3,1  | 1,7  | 2,6 |
| SEGUNDA ETAPA              |                  |                 |                  |                  |                  |                               |                               |                 |      |                  |                  |       |       |      |      |      |      |     |
|                            | Cr <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | F    | NO <sup>3-</sup> | NO <sup>2-</sup> | Fenol | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6   |
| Mín.                       | 4,9              | 201,3           | 0,0              | 6,6              | 5,2              | 180                           | 5,1                           | 56,6            | 2,8  | 4,2              | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| Max.                       | 42,3             | 334,4           | 0,1              | 14,3             | 39,2             | 1.472                         | 7,5                           | 641,2           | 20,6 | 30,5             | 3,1              | 0,6   | 292,0 | 31,8 | 0,1  | 7,6  | 10,7 | 6,0 |
| média                      | 30,4             | 240,8           | 0,0              | 10,1             | 18,9             | 505                           | 6,8                           | 156,0           | 9,1  | 12,9             | 0,6              | 0,0   | 89,2  | 6,1  | 0,0  | 1,6  | 4,1  | 1,4 |
| TERCEIRA ETAPA             |                  |                 |                  |                  |                  |                               |                               |                 |      |                  |                  |       |       |      |      |      |      |     |
|                            | Cr <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | F    | NO <sup>3-</sup> | NO <sup>2-</sup> | Fenol | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6   |
| Mín.                       | 16,5             | 195,3           | 0,0              | 9,3              | 12,0             | 116                           | 4,0                           | 104,3           | 0,3  | 4,8              | 16,3             | 0,0   | 0,8   | 0,0  | 0,0  | 0,2  | 0,3  | 0,0 |
| Max.                       | 73,0             | 292,8           | 0,3              | 36,6             | 180,2            | 593                           | 23,5                          | 274,9           | 13,0 | 13,0             | 33,9             | 0,6   | 206,0 | 5,4  | 3,8  | 9,7  | 5,0  | 4,5 |
| média                      | 39,8             | 234,9           | 0,2              | 17,6             | 55,5             | 415                           | 11,4                          | 175,2           | 6,9  | 7,5              | 25,1             | 0,1   | 49,4  | 2,9  | 0,6  | 2,8  | 2,4  | 0,7 |

1. Ac. Acético; 2. Ac. Propiônico; 3. Ac. Isobutírio; 4. Ac. Butírico; 5. Ac. Isovalérico; 6. Ac. Valérico

O efluente utilizado foi gerado pelos processos de recurtimento e de acabamento dos couros “wet blue” do curtume REIFER S.A. Esta empresa é localizada no município de Teutônia, no Estado do RioGrande do Sul.

#### 4.1. Testes de Atividade Metanogênica

Com o objetivo de investigar a possibilidade de ocorrência de toxicidade causada pelos principais compostos contidos no efluente de um curtume de acabamento sobre a metanogênese, foi utilizado o teste de atividade metanogênica específica (AME). Este teste é realizado com o auxílio do respirômetro anaeróbio (Monteggia, 1991). O respirômetro anaeróbio foi utilizado para os testes de atividade metanogênica bem como para a avaliação da degradação dos principais compostos utilizados.

##### 4.1.1. Atividade Metanogênica e sua Inibição.

Foi determinada a atividade metanogênica específica acetoclástica, sendo utilizado acetato de sódio como substrato. Após, foram efetuados testes com os compostos utilizados no processo de curtimento a diversas concentrações, para determinar o nível de inibição da metanogênese. Através destes testes é possível verificar a ocorrência de toxicidade ocasionada pelos compostos de difícil degradação, devido a sua retenção no reator anaeróbio, utilizando o

teste de atividade metanogênica específica. Os compostos com os quais foram efetuados testes foram o cromo trivalente, corante de cor preta (IRGADERM) e tanino utilizado na operação de recurtimento. O cromo trivalente foi preparado em laboratório com a dissolução de cloreto de cromo trivalente. Tanto a utilização de cromo como de tanino deveu-se a larga utilização destes compostos no processo de recurtimento. O corante IRGADERM (cor preta) foi escolhido devido a ser o corante de maior utilização neste curtume e também por este corante ter um efeito tóxico às archeas metanogênicas.

Além dos substratos de difícil degradação em análise e do cromo, foi adicionado acetato de sódio equivalente a uma DQO de 2.000 mg/L. O objetivo da adição do acetato foi fornecer substrato às archeas metanogênicas para verificar se os substratos em análise inibiam diretamente a metanogênese ou se esta etapa era inibida pelo tempo de retardo provocado pelo processo de degradação.

O teste de atividade metanogênica foi realizado conforme descrição abaixo:

1. preparou-se uma solução denominada água de diluição com as seguintes concentrações:

|  |          |
|--|----------|
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$                       | 1,5 g/L  |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$                       | 1,5 g/L  |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                         | 0,5 g/L  |
| $\text{Na}_2\text{S}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,05 g/L |
| Extrato de Levedura                            | 0,2 g/L  |

2. preparou-se 1L de solução contendo 10% de acetato (utilizar acetato de sódio);
3. adicionou-se ao digestor um volume de biomassa que correspondesse a uma concentração entre 2.000 mg/L e 5.000 mg/L de SSV;
4. adicionou-se um volume de água de diluição para elevar o volume total (lodo anaeróbio + água de diluição a 440 mL;
5. utilizou-se parte da água de diluição para transferir quantitativamente o lodo anaeróbio da proveta para o balão;
6. borbulhou-se  $\text{N}_2$  puro no balão para garantir uma atmosfera inerte (isenta de  $\text{O}_2$ ) no interior do balão;
7. quando o  $\text{N}_2$  foi retirado, fechou-se o balão rápida e convenientemente. Deixou-se em banho termostatizado, à temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , por, no mínimo, 6 horas (recomenda-se 24 horas) para adaptar a biomassa;
8. zerou-se e ajustou-se o manômetro, interface de armazenamento de dados e foram verificados possíveis vazamentos;

9. adicionou-se um volume de solução de acetato que represente 2.000 mgO<sub>2</sub>/L e registrou-se o tempo no início do teste;
10. analisou-se a composição de gás, em intervalos de 2 horas;
11. após 24 horas, no mínimo, registrou-se o número de picos por intervalos de tempo;
12. construiu-se um gráfico de produção acumulada de metano versus tempo;
13. para calcular a atividade metanogênica utilizou-se o método da maior tangente. Para isso modelou-se a curva de produção de metano, utilizando uma função polinomial mais adequada (o método será melhor explicado e discutido no capítulo 5). A partir da derivada desta função obtiveram-se os valores dos pontos tangentes à curva polinomial obtida e o maior valor da tangente foi utilizado. Dividiu-se este valor pela concentração de biomassa contida no digestor. O cálculo da atividade metanogênica pode ser equacionado pela seguinte equação:

$$AME = \left( \frac{\Delta P_{met.}}{\Delta t \times SVT} \right), \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.1})$$

*AME*: atividade metanogênica específica (mL CH<sub>4</sub>/mg SSV/h),

*DP<sub>met.</sub>*: produção acumulada de CH<sub>4</sub> (mL),

*Dt*: intervalo de tempo (h),

*SVT*: sólidos voláteis totais (mg/L).

Para avaliar a inibição da metanogênese provocada pelos compostos testados foram realizados testes de atividade metanogênica, tendo como substrato o composto testado e acetato. Com isso, foi possível avaliar diretamente se o composto inibiu a metanogênese ou se a queda na produção de metano foi devido à fase acidogênica, necessária para a produção de substrato às arqueas metanogênicas.

A inibição da metanogênese foi calculada pela redução percentual da AME. Logo, pode-se equacionar da seguinte forma:

$$Inibição = \left[ \frac{(AME - AME_{inib})}{AME} \right] \times 100, \text{ onde:} \quad (\text{eq.4.2})$$

*AME*: atividade metanogênica específica (mL CH<sub>4</sub>/mg SSV/h.L),

*AME<sub>inib.</sub>*: atividade metanogênica tendo como substrato o composto em estudo (mL CH<sub>4</sub>/mg SSV/h.L),

#### 4.1.2. Calibração dos Manômetros

Para efetuar uma medida precisa da produção de gás durante o teste de atividade metanogênica, foi realizada calibração dos manômetros, estabelecendo-se o volume de gás liberado em cada registro de pulso emitido pelo circuito elétrico para abertura da válvula solenóide promovida pela elevação do nível de água deslocada pelo biogás gerado. Os resultados obtidos foram corrigidos para as CNTP, isto é, 273 °K de temperatura e 1 atm de pressão. Desta forma, os resultados dos testes de atividade metanogênica podem ser comparados com outros testes que utilizaram o mesmo método e compostos utilizados. O método descrito a seguir é o mesmo utilizado por Monteggia (1991).

A calibração de cada manômetro foi realizada sob as seguintes condições:

1. no reator utilizado foi adicionado um volume de água igual ao volume da solução durante os testes;
2. utilizou-se um cilindro graduado para medir o volume de líquido deslocado;
3. utilizou-se uma bomba peristáltica de baixa vazão para transferir a água do reservatório para o cilindro graduado;
4. durante a calibração, foi efetuada a medição de temperatura ambiente para efetuar a correção posterior para as CNTP;

O método utilizado foi o descrito a seguir:

1. ajustou-se o nível de água nos manômetros. A pressão utilizada em altura de coluna de água foi de 20 cm.
2. ajustou-se o nível de água no nível zero da escala do cilindro graduado;
3. acionou-se a bomba peristáltica e contabilizou-se o número de pulsos realizados a cada 100 mL de volume deslocado;
4. após o deslocamento de, pelo menos, 500 mL, fez-se a média aritmética e desvio padrão para os resultados de cada manômetro.
5. o resultado médio do volume deslocado foi corrigido para as CNTP de acordo com a equação:

$$V_2 = \frac{P_1 \times V_1 \times T_2}{P_2 \times T_1}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.3})$$

$P_1$ : Pressão utilizada no teste de calibração (mm Hg);

$P_2$ : Pressão de 760 mm Hg;

$T_1$ : Temperatura ambiente registrada durante o teste de calibração (°K);

$T_2$ : Temperatura de 273,15 °K

$V_1$ : Volume médio obtido no teste de calibração (mL) e

$V_2$ : Volume corrigido nas CNTP.

6. quando for realizado o cálculo da produção de metano, utiliza-se o valor corrigido para CNTP.

Os resultados obtidos na calibração estão registrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Volume de gás deslocado por pulso em cada manômetro

| <b>REATOR</b> | <b>VOLUME DESLOCADO POR PULSO (mL)</b> |
|---------------|--|
| <b>0</b>      | 3,61                                   |
| <b>1</b>      | 3,80                                   |
| <b>2</b>      | 3,49                                   |
| <b>3</b>      | 3,75                                   |
| <b>4</b>      | 4,20                                   |
| <b>5</b>      | 3,75                                   |
| <b>6</b>      | 3,60                                   |
| <b>7</b>      | 3,58                                   |

#### 4.1.3. Curva de Composição dos Gases Gerados

Para calcular a produção de metano, determinou-se a concentração percentual do metano no biogás gerado no teste de atividade metanogênica. Assim, as curvas das composições de metano ( $CH_4$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) obtidas, foram modeladas para uma função matemática o que facilitou o cálculo de produção de metano. Conforme a significância do modelo ( $R^2$  da função matemática) optou-se pelo modelo do comportamento do  $CO_2$ . Assim, a percentagem de  $CH_4$  é:

$$\%CH_4 = 100 - f(CO_2), \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.3})$$

$f(CO_2)$ : modelo matemático representando o comportamento de  $CO_2$  na composição dos gases gerados (em %)

#### 4.1.4. Influência da Unidade de Microfiltração na Atividade Metanogênica

Para verificar a influência da unidade de microfiltração na atividade metanogênica do liquor do reator, foram realizados três testes com a unidade piloto sendo alimentada com

solução de acetato de sódio. Para avaliar um possível efeito da pressão, foram realizados três testes, sendo que o tempo de cada teste foi de uma semana. Cada teste foi realizado com pressões de operações iguais as utilizadas no experimento utilizando efluente de curtume, ou seja, 8, 6 e 4 bar.

Para avaliar a influência da unidade de microfiltração, foram tomadas amostras do liquor do reator em diversos tempos após o início dos testes. Esses tempos foram: 1 hora, 2 horas, 4 horas, 24 horas, 72 horas, 144 horas e 192 horas após o início dos testes. Com as amostras, foram realizados testes de atividade metanogênica específica acetotrófica e hidrogenotrófica, sendo utilizados como substratos, respectivamente, acetato de sódio e formiato de sódio. Assim foi possível estabelecer o efeito ao longo do tempo da unidade de microfiltração.

Para que essa avaliação fosse mais precisa, utilizou-se o número de ciclos (NC), que foi considerado como o número de volume de reator que passa pela membrana de microfiltração por hora, podendo ser expresso da seguinte forma:

$$NC = \frac{Q}{V_r \cdot x(\Delta t)}, \text{ onde:}$$

$NC$  : Número de ciclos;

$Q$  : Vazão de alimentação ( $\text{m}^3/\text{h}$ );

$V_r$  : Volume do reator ( $\text{m}^3$ );

$\Delta t$  : período de tempo (h)

## 4.2. Estação Piloto

A estação piloto construída no Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS era constituída de um tanque de armazenamento de efluente, uma bomba para alimentação, um reator anaeróbio, um conjunto de membranas de micro e ultrafiltração, de material cerâmico. O processo de tratamento seguiu os seguintes passos e o fluxograma é apresentado na figura 4.1:

1. o efluente, armazenado em um reservatório, era bombeado para o reator anaeróbio para que fosse efetuada a degradação microbiológica;
2. em seguida, o liquor do reator anaeróbio era bombeado para a operação de microfiltração a qual tinha por finalidade separar a biomassa do meio líquido e todo composto que fosse

possível, seja por tamanho molecular, seja por adsorção ou bioadsorção a esta mesma biomassa;

3. o rejeito, contendo a biomassa e os compostos rejeitados eram direcionados para o interior do reator novamente;

4. o microfiltrado foi armazenado em um reservatório a partir do qual alimentava a operação de ultrafiltração;

5. a operação de ultrafiltração objetivava separar as macromoléculas e mantê-las por um tempo maior no sistema possibilitando a sua degradação;

6. o rejeito da ultrafiltração era direcionado para o reservatório que armazenava o microfiltrado.

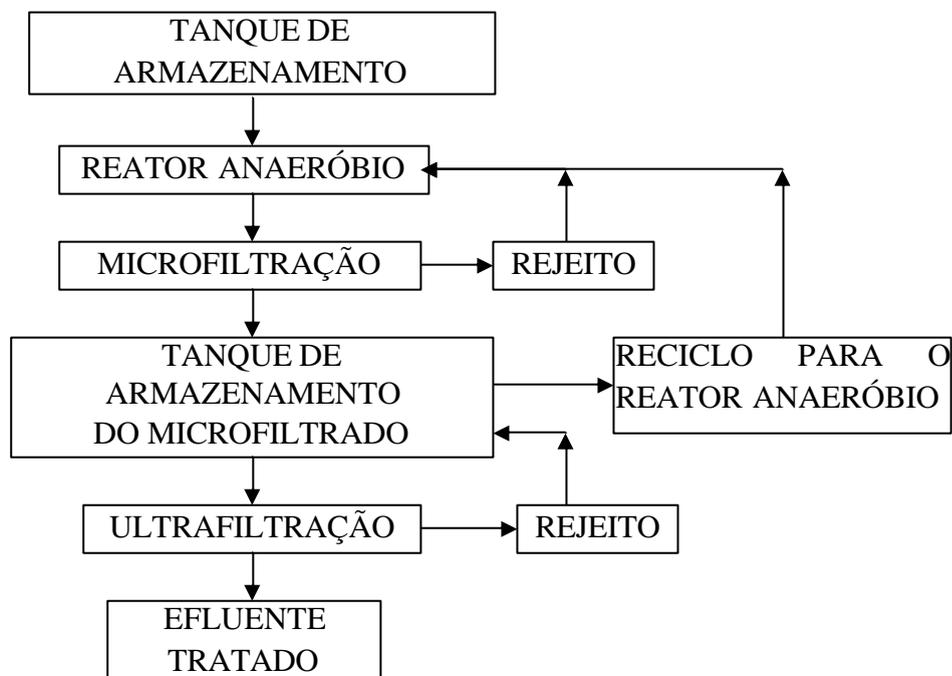


Figura 4.1.: Fluxograma do processo anaeróbio associado com membranas de micro e ultrafiltração.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram duas vistas da unidade piloto na qual o experimento foi desenvolvido.



Figura 4.2. Vista da planta piloto



Figura 4.3. Vista frontal da unidade piloto

#### 4.2.1. Condições Operacionais

O experimento foi realizado em três etapas, sendo estas diferenciadas pelas pressões utilizadas nas membranas de micro e ultrafiltração. As pressões de operações foram 8 kgf/cm<sup>2</sup>, 6 kgf/cm<sup>2</sup> e 4 kgf/cm<sup>2</sup>. A temperatura foi mantida em 35 °C através da imersão do reator em um banho termostatizado.

O controle de pH foi efetuado através de um controlador de pH modelo TH100, marca DIGIMED. Os compostos utilizados para corrigir possíveis desvios do pH foram HCl 0,1N e NaOH 0,1N. As bombas que dosavam as soluções de ácido e base eram da marca Masterflex, modelos 7518-10. A bomba responsável pela alimentação do reator anaeróbio era da marca Watson - Marlow modelo 502S. Inicialmente, a vazão de alimentação foi estabelecida para ser de 7,724 L/h e a vazão de reciclo foi estabelecida como sendo 0,5 L/h para todas as etapas do experimento. A bomba responsável pelo reciclo do microfiltrado + rejeito da ultrafiltração era da marca Masterflex, modelo 7518-10. A concentração de biomassa inicial, no interior do reator foi estabelecida como sendo de 7.500 mg/L de SSV.

#### 4.2.2. Membranas de Micro e Ultrafiltração

As especificações das unidades de micro e ultrafiltração, constituídos de membranas tubulares, fornecidas pelo fabricante, estão listadas na tabela 4.4. As membranas cerâmicas têm sua importância devido a apresentarem inércia química, ou seja, não serem atacadas por produtos químicos. Em um processo no qual são utilizados diversos produtos químicos em diferentes valores de pH, esta característica é atraente. Outra característica é que devido ao material a limpeza pode ser efetuada com condições mais críticas de pH e temperatura, além da vida útil que pode se aproximar de 10 anos.

Na figura 4.3 e 4.4. são apresentadas fotografias da superfície das membranas obtidas através de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) para as membranas de micro e ultrafiltração. As fotografias foram cedidas pelo fabricante Schumacher, da Alemanha. Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura para examinar a superfície e a parede transversal das membranas, após a limpeza química. As análises foram efetuadas considerando que após a limpeza química não haveria compostos químicos de origem orgânica, assim efetuou-se análise antes e depois de submeter amostras da membrana a uma temperatura de 550 °C, em mufla. A Microscopia Eletrônica por Varredura foi realizada através de um microscópio eletrônico modelo JSM 5.800, marca JEOL.

Tabela 4.4.: Características das unidades de micro e ultrafiltração.

|                               | <b>MICROFILTRAÇÃO</b>          | <b>ULTRAFILTRAÇÃO</b>   |
|-------------------------------|--------------------------------|---|
| <b>MATERIAL DAS MEMBRANAS</b> | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dióxido de titânio e zircônio |
| <b>DIÂMETRO DAS MEMBRANAS</b> | 0,2 $\mu\text{m}$              | 0,005 $\mu\text{m}$ (10.000 Dalton)                           |
| <b>DIÂMETRO DOS CANAIS</b>    | 7,0 mm                         | 7,0 mm  |
| <b>COMPRIMENTO</b>            | 0,5 m                          | 0,5 m   |
| <b>ÁREA DE FILTRAÇÃO</b>      | 0,011 $\text{m}^2$             | 0,011 $\text{m}^2$  |
| <b>MODELO DA BOMBA</b>        | 2NP15A                         | 2NP15A  |
| <b>POTÊNCIA DA BOMBA</b>      | 0,75 CV                        | 0,75 CV   |
| <b>VAZÃO DA BOMBA</b>         | 650 L/h                        | 650 L/h   |
| <b>MATERIAL DA CARCAÇA</b>    | INOX AISI 304                  | INOX AISI 304   |

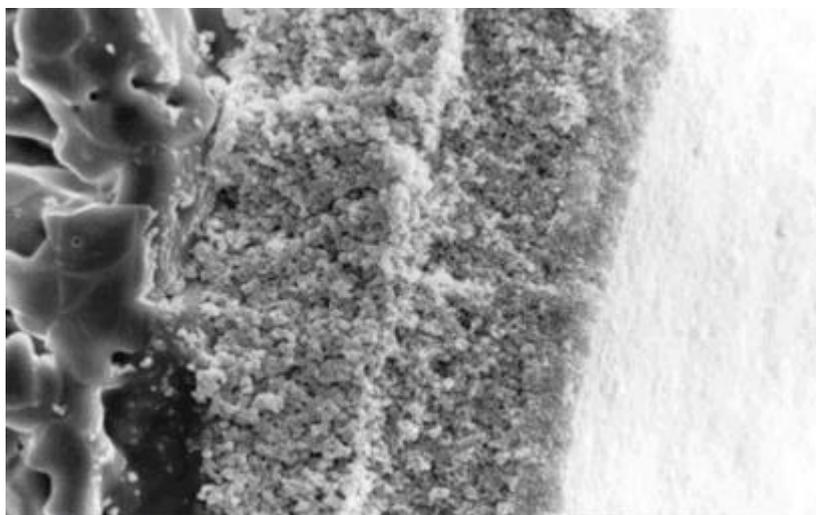


Figura 4.4.: Seção transversal da membrana de microfiltração.  
Ampliação: 1.000 X

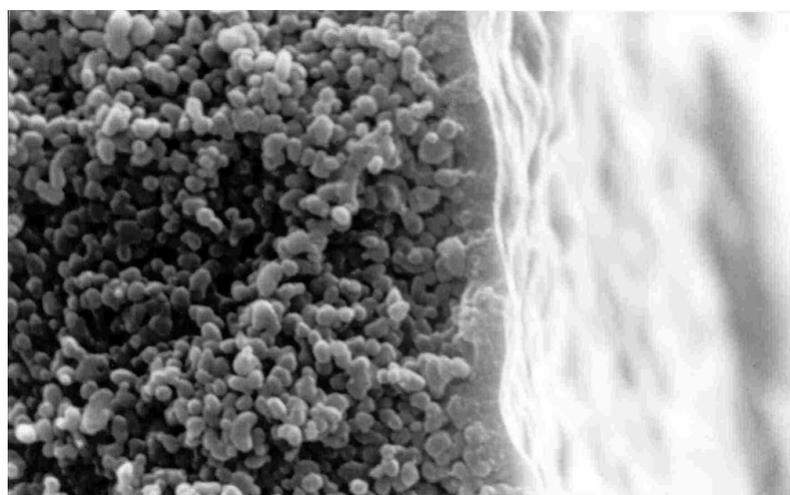


Figura 4.5.: Seção transversal da membrana de ultrafiltração.  
Ampliação: 10.000 X

### 4.2.3. Estudo do Comportamento das Membranas

#### 4.2.3.1. Eficiência.

A eficiência de retenção das membranas foi calculada através da seguinte fórmula:

$$E = \left( \frac{S_0 - S_e}{S_0} \right) \times 100, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.4})$$

$E$ : Eficiência de remoção/retenção do composto analisado (%)

$S_0$ : Concentração do parâmetro analisado na alimentação da membrana de microfiltração e ultrafiltração (mg/L);

$S_e$ : Concentração do parâmetro analisado na saída da membrana de microfiltração e ultrafiltração (mg/L);

#### 4.2.3.2. Hidrodinâmica das Membranas

Relativamente ao comportamento hidrodinâmico das membranas, foi avaliado o fluxo das membranas, índice modificado de “fouling” e a permeabilidade hidráulica das membranas.

O fluxo através das membranas para estudo da hidrodinâmica foi normalizado à temperatura de 20 °C, considerando o coeficiente de permeabilidade da membrana como constante. A normalização foi efetuada através da seguinte fórmula:

$$J_{20} = \left( \frac{h_T}{h_{20}} \right) J_T, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.5})$$

$J_{20}$  : Fluxo da membrana a temperatura de 20 °C;

$J_T$  : Fluxo da membrana a temperatura T;

$h_{20}$  : Viscosidade dinâmica da água a temperatura de 20 °C;

$h_T$  : Viscosidade dinâmica da água a temperatura T;

#### 4.2.3.2.1 Índice Modificado de “fouling” MFI

O índice modificado de “fouling” é uma medida que estabelece a condição de “fouling” de uma membrana. Este índice pode ser estabelecido no decorrer da operação da membrana, monitorando o volume de permeado produzido pelo tempo de operação da membrana. Da equação 4.6 pode-se estabelecer o índice modificado de “fouling”.

$$\frac{t}{V} = \frac{hR_m}{\Delta P \times A} + \frac{hVI}{2\Delta PA^2}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.6})$$

t: tempo de operação da membrana entre as medidas de volume de permeado (h)

V: volume de permeado acumulado ao longo do tempo (m<sup>3</sup>);

$\Delta P$  : Pressão aplicada na membrana (Pa);

R<sub>m</sub>: Resistência intrínseca da membrana (m<sup>2</sup>.s/kg);

A : Área de filtração da membrana (m<sup>2</sup>);

I : índice de “fouling”.

A parcela da equação denominada de índice modificado de “fouling” é:

$$MFI = \frac{hVI}{2\Delta PA^2} \quad (\text{eq. 4.7})$$

Graficando V x (t/V), considera-se que a tangente da parcela retilínea do gráfico é o MFI.

#### 4.2.3.2.2 Permeabilidade Hidráulica da Membrana

A permeabilidade hidráulica da membrana foi calculada através da seguinte fórmula:

$$k_i = \frac{J \times h \times R_i \times \ln\left(\frac{R_o}{R_i}\right)}{\Delta P}, \text{ onde:} \quad (\text{eq. 4.8})$$

$k_i$  : permeabilidade hidráulica da membrana (m<sup>2</sup>);

J : fluxo do permeado normalizado a 20 °C (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s);

$h$  : viscosidade dinâmica do permeado (Pa.s);

$R_i$  : Raio interno do tubo da membrana (m);

$R_o$  : Raio externo do tubo da membrana (m);

$DP$  : Pressão aplicada na membrana (Pa).

#### 4.2.4. Parâmetros de Controle

Os parâmetros de controle bem como o método analítico empregado para analisar cada um destes estão sumarizados na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de controles e técnicas analíticas utilizadas

| PARÂMETRO                | MÉTODO                         | UNIDADE                     |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| TEMPERATURA              | DIRETO, TERMÔMETRO DE MERCÚRIO | $^{\circ}\text{C}$          |
| pH                       | DIRETO, POTENCIOMÉTRICO        |                             |
| ALCALINIDADE LIVRE       | RIPLEY, TITULOMÉTRICO          | mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ |
| ALCALINIDADE TOTAL       | A.P.H.A., TITULOMÉTRICO        | mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ |
| ÁCIDOS VOLÁTEIS TOTAIS   | SILVA, TITULOMÉTRICO           | mg/L                        |
| SÓLIDOS TOTAIS           | A.P.H.A., GRAVIMÉTRICO         | mg/L                        |
| SÓLIDOS VOLÁTEIS TOTAIS  | A.P.H.A., GRAVIMÉTRICO         | mg/L                        |
| SÓLIDOS FIXOS TOTAIS     | A.P.H.A., GRAVIMÉTRICO         | mg/L                        |
| TURBIDEZ                 | A.P.H.A., NEFELOMÉTRICO        | FTU                         |
| DQO                      | A.P.H.A., REFLUXO FECHADO      | mg $\text{O}_2/\text{L}$    |
| NITROGÊNIO TOTAL KJEDHAL | A.P.H.A.,                      | mg/L                        |
| NITROGÊNIO AMONIACAL     | A.P.H.A.,                      | mg/L                        |
| TANINOS                  | ESPECTROFOTOMÉTRICO            | mg/L                        |
| CROMO TOTAL              | A.P.H.A. , ABSORÇÃO ATÔMICA    | mg/L                        |
| SÓDIO                    | A.P.H.A. , ABSORÇÃO ATÔMICA    | mg/L                        |
| COBALTO                  | A.P.H.A. , ABSORÇÃO ATÔMICA    | mg/L                        |
| MAGNÉSIO                 | A.P.H.A. , ABSORÇÃO ATÔMICA    | mg/L                        |
| CÁLCIO                   | A.P.H.A. , ABSORÇÃO ATÔMICA    | mg/L                        |
| SULFATO                  | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L                        |
| FÓSFORO                  | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) |
| CLORETO                  | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L                        |
| FLUORETO                 | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L                        |
| NITRATO                  | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L                        |
| NITRITO                  | CROMATOGRAFIA IÔNICA           | mg/L                        |
| FENOL                    | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO ACÉTICO            | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO PROPIONICO         | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO ISOBUTÍRICO        | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO BUTÍRICO           | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO ISOVALÉRICO        | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |
| ÁCIDO VALÉRICO           | CROMATOGRAFIA GASOSA           | mg/L                        |

#### 4.2.5. Desenvolvimento de Métodos Analíticos

Como primeira etapa para poder efetuar um controle mais efetivo dos parâmetros analisados, tanto nos testes de atividade metanogênica, como na planta piloto, foram desenvolvidos e otimizados métodos analíticos para taninos, ácido graxos voláteis (ácido acético, ácido propiônico, ácido iso-butírico, ácido butírico, ácido iso-valérico e ácido valérico) e fenol.

##### 4.2.5.1. Taninos

Os taninos são compostos polifenólicos complexos de grande variedade estrutural. Vários métodos têm sido desenvolvidos para análise quantitativa de taninos. Entretanto, nenhum método determina tanino em termos absolutos, mas sempre em termos relativos, seja em relação a ácido tânico ou em relação a ácido gálico, para métodos baseados em reações de oxidação-redução, ou catequina em métodos de determinação de taninos condensados, e albumina sérica bovina em métodos envolvendo precipitação.

O método mais freqüentemente utilizado na indústria curtumeira é um método gravimétrico que simplesmente fornece a relação entre os taninos tanantes e não-tanantes. Portanto, compostos como glicídios, flavonas, moléculas fenólicas simples são produtos que não curtem (Hoinacki, 1989), porém tem um efeito sobre os microrganismos envolvidos na degradação anaeróbia. Além do que, existem, em solução, taninos sem poder tanante, como é o caso para de compostos com peso molecular menor do que 500 ou maior do que 3.000. O método colorimétrico permite obter, mesmo com uma solução padrão de tanino vegetal uma informação mais completa sobre a maioria dos compostos envolvidos, visto que a maior parcela de taninos tanantes não está no efluente mas sim no couro curtido. Outra vantagem do método colorimétrico é a sensibilidade em baixas concentrações.

##### 4.2.5.1.1. Método Colorimétrico

Envolve a redução do reagente cromogênico e conseqüente formação de uma cor estável que depende, em intensidade, da quantidade de agente redutor (no caso, tanino) contido na amostra a ser analisada.

Métodos colorimétricos envolvendo processos de oxi-redução, a exemplo do método a seguir descrito, apresentam algumas limitações quanto a sua aplicação devido a presença de interferentes que possam reduzir o reagente cromogênico, tais como lignina, proteínas, compostos hidroxilados aromáticos, substâncias húmicas, bases de ácidos nucleicos, frutose e aminas.

Os reagentes e soluções utilizadas foram:

1. Reagente de Folin-Denis (ácido fosfórico 85% - 80ml, tungstato de sódio dihidratado – 100g, sulfato de lítio monohidratado – 0,2g, água qsp 1.000ml)
2. Ácido cítrico 0,8% (m/v)
3. Carbonato de sódio 8% (m/v)
4. Ácido tânico 0,1% (m/v) – solução-mãe 1
5. Tanino vegetal padrão Intan 0,1% (m/v) – solução-mãe 2

As concentrações utilizadas nas soluções-padrão para efetuar a curva padrão foram as seguintes: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 e 200 ppm

Tabela 4.6.: Volumes empregados para confeccionar as soluções-padrão de ácido tânico e tanino vegetal

| CONCENTRAÇÃO (ppm) | VOLUME DE SOLUÇÃO-MÃE 0,1% (mL) | VOLUME DE ÁCIDO CÍTRICO 0,8% (mL) | VOLUME DE ÁGUA DEIONIZADA (mL) |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1                  | 1                               | 20                                | 1000                           |
| 5                  | 1                               | 2                                 | 200                            |
| 10                 | 1                               | 1                                 | 100                            |
| 20                 | 2                               | 1                                 | 100                            |
| 30                 | 3                               | 1                                 | 100                            |
| 40                 | 4                               | 1                                 | 100                            |
| 50                 | 5                               | 1                                 | 100                            |
| 100                | 10                              | 1                                 | 100                            |
| 200                | 20                              | 1                                 | 100                            |

#### 4.2.5.1.1.1.Procedimento

O procedimento utilizado para preparar as soluções padrão é o que segue:

1. Preparou-se em balões volumétricos as soluções-padrão no dia da determinação, usando-se pipetas volumétricas para adicionar os volumes indicados na tabela 5.1. Preparou-se as amostras a serem determinadas adicionando-se 1ml de ácido cítrico 0,8% em 100 ml de cada amostra.

2. Em tubos de vidro de 20 ml com tampa-rosca, adicionou-se 1 ml de solução-padrão ou amostra, 5 ml de reagente de Folin-Denis e 4 ml de carbonato de sódio 8%. Após, tampou-se o tubo e o inverteu-o por quatro ou cinco vezes.
3. Procedeu-se às leituras após 1 hora em 734,7 nm em espectrofotômetro.

#### 4.2.5.1.1.2. Varredura e Parâmetros Utilizados

Com o objetivo de verificar o comprimento de onda no qual ocorre a máxima sensibilidade do espectrofotômetro de absorção, foi realizada uma “varredura”, que consistiu na variação de comprimento de onda enquanto se realizava a leitura das absorbâncias correspondentes, utilizando um padrão de 100 ppm. O comprimento de onda em que o equipamento apresentou a maior sensibilidade foi 734,7 nm. A fenda utilizada em todos os testes foi a de 2 nm. A figura 4.6 apresenta o gráfico gerado na varredura.

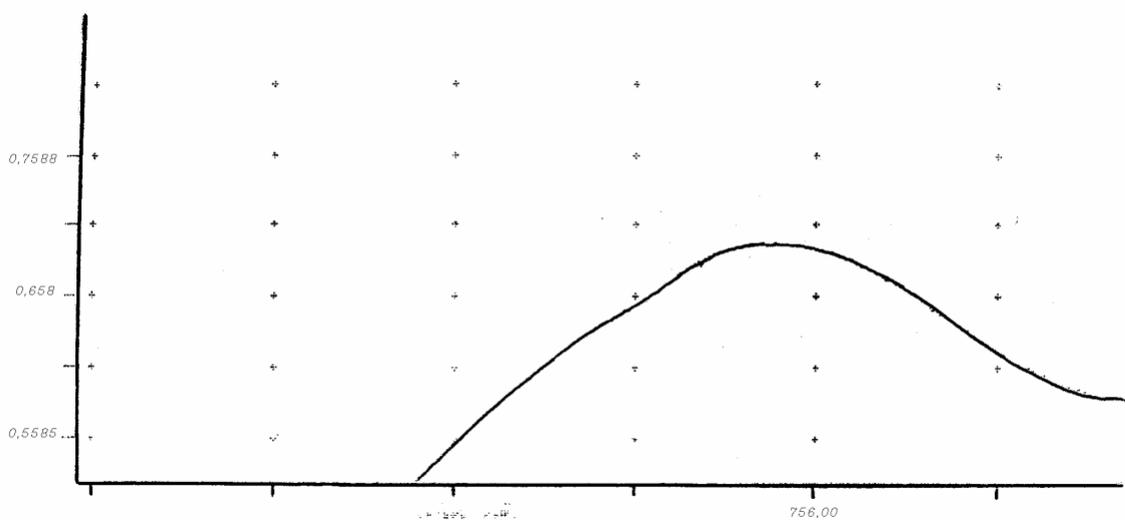


Figura 4.6.: Varredura realizada para a solução-padrão 100 ppm em ácido tânico.

#### 4.2.5.1.1.3. Curva-padrão

Com os dados obtidos através das leituras das soluções de padrões, verificou-se que o modelo linear é suficiente para estabelecer uma relação entre absorbância e concentração de ácido tânico. A representatividade do modelo linear é demonstrado pelo valor de  $R^2$  que foi de 0,997, como apresentado na figura 4.7.

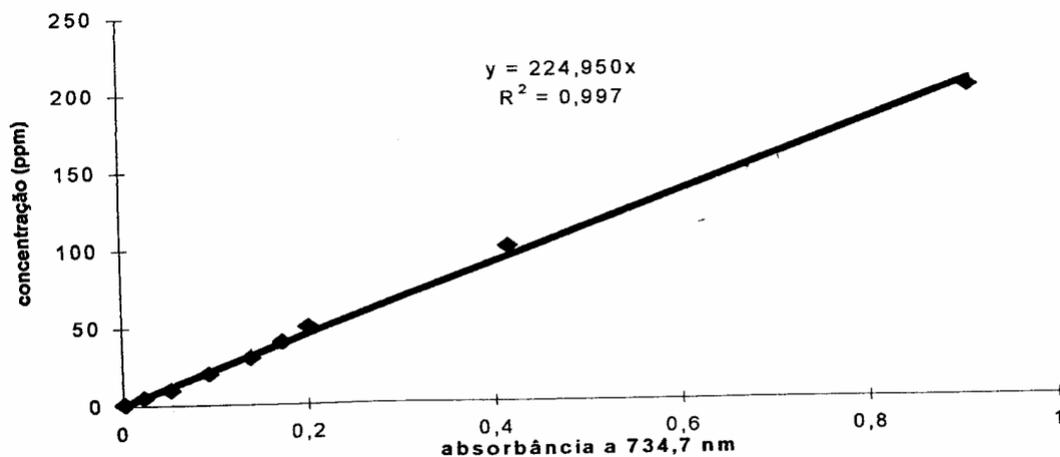


Figura 4.7.: Gráfico concentração de ácido tânico versus absorvância (a 734,7 nm)

Com relação à curva-padrão obtida a partir do padrão de tanino vegetal, também se obteve uma ótima correlação linear, conforme o coeficiente de relação ao quadrado apresentado na figura 4.8.

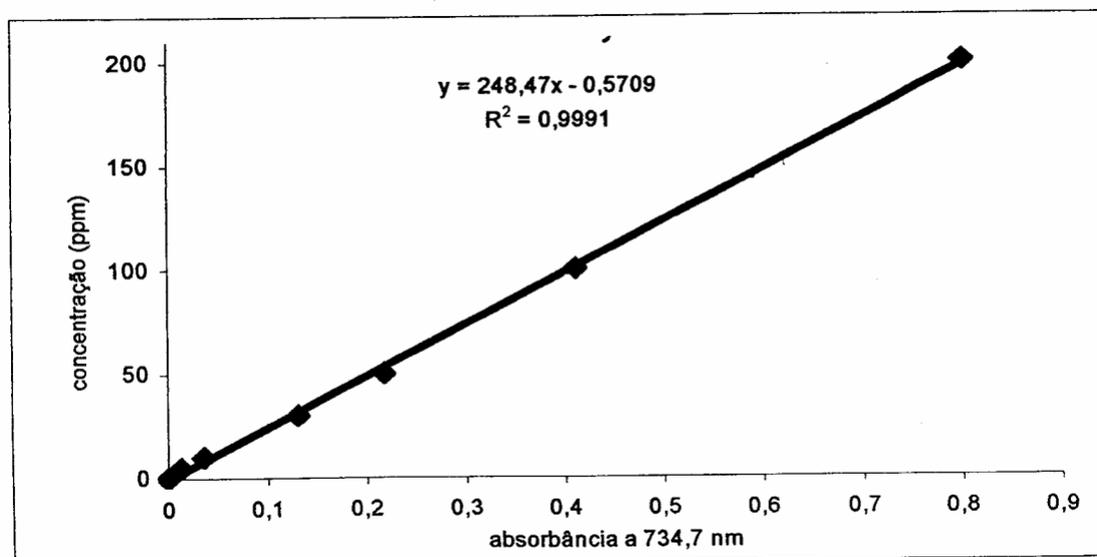


Figura 4.8.: Gráfico da concentração de tanino vegetal versus absorvância (a 734,7 nm)

#### 4.2.5.1.1.4. Validação do Método

Foram analisadas amostras de efluente de curtume de acabamento que supostamente continham, em algum grau, tanino em sua composição. Paralelamente, foram realizados

estudos de recuperação utilizando ácido tânico e tanino comercial como padrão na concentração de 50 ppm.

Os resultados de concentrações devem ser expressos em relação a ácido tânico ou em relação a tanino, pois os mesmos não devem ter necessariamente o mesmo valor. A tabela 4.7 apresenta os resultados das concentrações obtidos para duas diferentes amostras e o percentual de recuperação em tanino ou ácido tânico obtido quando se adicionou às amostras 50 ppm de padrão de tanino e ácido tânico, respectivamente.

Tabela 4.7.: Resultados de concentrações e percentuais de recuperação para tanino comercial e ácido tânico

| <b>Amostr<br/>a</b> | <b>Concentração de Tanino<br/>(ppm)</b> | <b>Concentração de Ácido<br/>Tânico (ppm)</b> | <b>Percentual de<br/>recuperação (%)</b> |
|---------------------|---|---|--|
| 1                   | -                                       | 3,6 (14)                                      | 43,4                                     |
| 2                   | 13,2 (10)                               | -   | 81,0                                     |

OBS:os valores entre parênteses são os coeficientes de variação alcançados

Os resultados apresentados na tabela 4.7 devem ser analisados separadamente. Embora os resultados possam ser expressos em relação a ácido tânico ou tanino, este último tem um significado maior quando se quer analisar a degradação deste em processos de tratamento de efluentes. O baixo percentual de recuperação de ácido tânico indica a presença de interferentes que praticamente inviabilizam a análise, pois não há confiabilidade. O razoável percentual de recuperação de taninos, aliado à maior significância em termos de estudos de degradação, justificaram a escolha por este padrão nas análises posteriores.

#### 4.2.5.2.Ácidos Graxos Voláteis

O método de análise escolhido para ácidos graxos voláteis envolve a técnica de cromatografia gasosa em que é feita a injeção da amostra acidificada (pH=2).

A eficiência da cromatografia gasosa é descrita adequadamente pelo número de pratos teóricos:

$$N = 16 \left( \frac{x}{y} \right)^2 \quad (1)$$

Na equação (1),  $x$  é o tempo de retenção do pico considerado e  $y$ , a largura do pico.

#### 4.2.5.2.1. Procedimento de Análise

Os procedimentos analíticos foram os seguintes:

1. Acidificou-se a amostra até pH 2 com ácido fórmico, para assegurar a predominância da forma livre dos ácidos graxos voláteis;
2. Filtrou-se com membrana com diâmetro de poro de 0,45 µm;
3. Injetou-se 1µl da amostra filtrada.

As condições cromatográficas empregadas para se obter uma melhor performance cromatográfica, estão descritas nas tabelas, 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 – Condições cromatográficas utilizadas anteriormente e após as modificações

|                           | <b>MÉTODO SUPELCO</b>   | <b>MÉTODO OTIMIZADO</b>   |
|---------------------------|---|---|
| Modo de Injeção           | Splitless   | Splitless   |
| Volume da Amostra         | 1 µL  | 1 µL  |
| Temperatura do Injetor    | 170 °C  | 170 °C  |
| Temperatura do Detector   | 160 °C  | 160 °C  |
| Programação               | Não   | Sim   |
| Temperatura Inicial       | 115 °C  | 85 °C   |
| Tempo Inicial             | -   | 0   |
| Velocidade de Aquecimento | -   | 15 °C/min   |
| Temperatura Final         | 115 °C  | 140 °C  |
| Tempo Final               | 0   | 0   |
| Coluna                    | 60/80 Carbopack - 0,30%<br>Carbowax 20M/0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>3 pés x 2mm (DI) | 60/80 Carbopack – 0,30%<br>Carbowax 20M/0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>3 pés x 2mm (DI) |
| Detector                  | FID   | FID   |
| Cromatógrafo              | Varian 3700   | Varian 3700   |
| Gás de Arraste            | Hélio   | Hélio   |
| Vazão do Gás de Arraste   | 40 mL/min   | 40 mL/min   |
| Vazão de Hidrogênio       | 40 mL/min   | 40 mL/min   |
| Vazão de Oxigênio         | 400 mL/min  | 400 mL/min  |

Foi necessária uma modificação nas condições de operação destas colunas para se obter uma performance analítica superior (Tabela 4.8). A melhor performance cromatográfica é caracterizada pelo maior fator de separação e maior número de pratos teóricos (Tabela 4.9).

Tabela 4.9.: Comparativo entre a eficiência da cromatografia em termos de número de pratos teóricos nas situações anterior e atual.

| ÁCIDO        | MÉTODO SUPELCO | MÉTODO OTIMIZADO |
|--------------|----------------|------------------|
| Acético      | 129            | 289              |
| Propiônico   | 72             | 1510             |
| Iso-Butírico | 482            | 3532             |
| Butírico     | 860            | 3969             |
| Iso-Valérico | 1128           | 8464             |
| Valérico     | 1081           | 10000            |

#### 4.2.5.2.2. Resultados

A análise das tabelas 4.8 e 4.9 revelam a melhor performance cromatográfica obtida na condição operacional após as modificações terem sido implementadas. Embora o fator de separação decresça em relação à situação anterior, o excepcional número de pratos teóricos para uma coluna empacotada torna maior a separação entre os picos. A análise comparativa entre os cromatogramas da figura 4.9 confirmam a melhor separação cromatográfica.

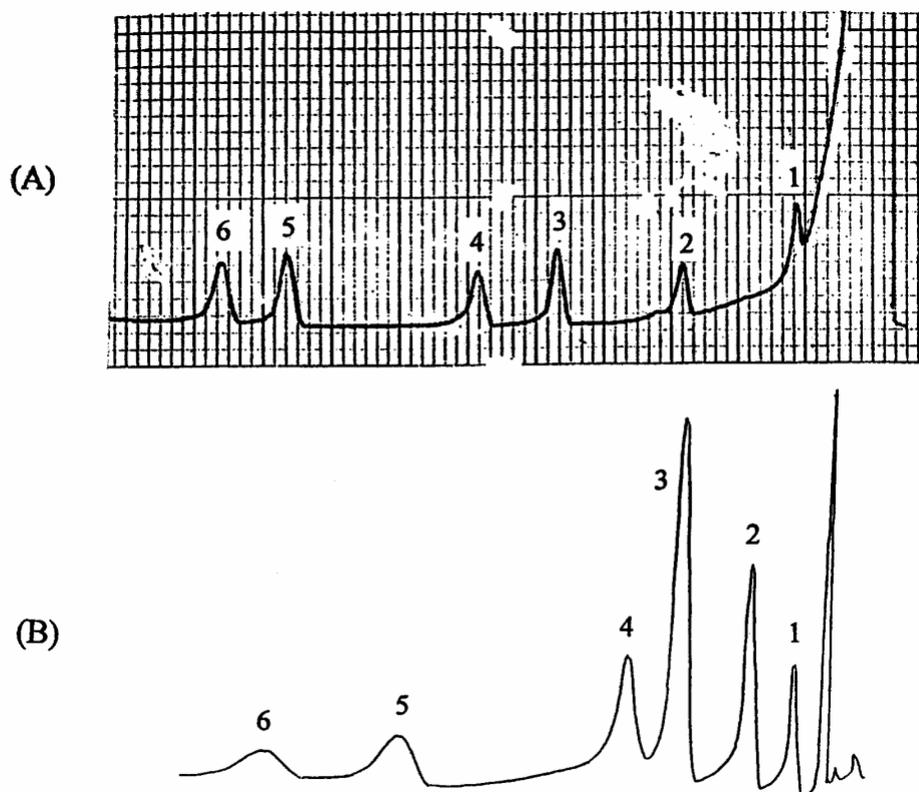


Figura 4.9. : Cromatograma das análises de ácidos graxos voláteis nas situações A (anterior) e B(após as modificações operacionais)  
 OBS: 1. Ácido acético; 2. Ácido propiônico; 3. Ácido iso-butírico; 4. Ácido butírico; 5. Ácido iso-valérico; 6. Ácido valérico

As curvas-padrão dos ácidos graxos voláteis analisados estão apresentadas na figura 4.10, bem como estão as equações das retas e sua significância estatística próxima a 1 indicam que existe uma quase perfeita correlação entre a concentração e a área dos picos.

Tabela 4.10.: Comparativo entre o fator de separação nas situações anterior e atual

| ÁCIDO                    | MÉTODO SUPELCO | MÉTODO ADAPTADO |
|--------------------------|----------------|-----------------|
| Acético/Propiônico       | 2,1            | 2,0             |
| Propiônico/Isso-Butírico | 1,8            | 1,6             |
| Isso-Butírico/Butírico   | 1,3            | 1,2             |
| Butírico/Iso-Valérico    | 2,1            | 1,5             |
| Isovalérico/valérico     | 1,2            | 1,1             |

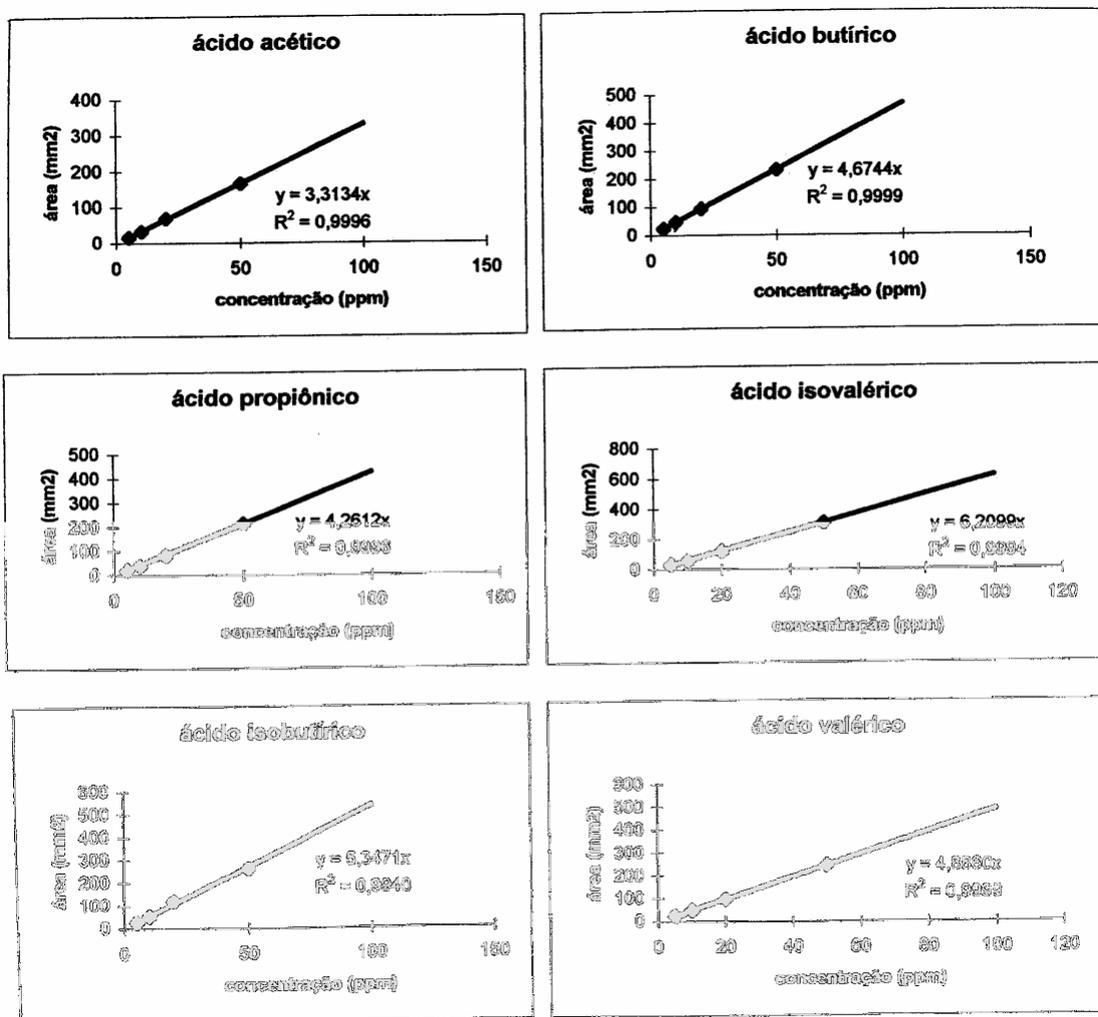


Figura 4.10.: Curvas-padrão dos ácidos graxos voláteis

#### 4.2.5.3. Fenol

Devido a importância do fenol como intermediário da degradação biológica de taninos e corantes orgânicos foi considerado como sendo um parâmetro a ser monitorado. Para isso foi implementada a metodologia de análise que possibilitasse esse monitoramento independentemente de possíveis interferentes. Para tanto, optou-se pela metodologia de cromatografia gasosa por derivatização. Como primeira etapa da marcha analítica foi a acidificação a pH menor ou igual a dois e posterior derivatização com N, O-bis-trimetilsililacetamida. Desta forma, evita-se a interferência de compostos, além da maior sensibilidade a baixas concentrações de fenol. O método colorimétrico é limitado quando se analisa fenol em águas que possuam interferentes, pois pode haver uma leitura errônea.

##### 4.2.5.3.1. Procedimento analítico

Tabela 4.11.: Condições cromatográficas empregadas na análise de fenóis

| <b>Modo de Injeção</b>    | <b>Splitless</b>   |
|---------------------------|--|
| Volume da Amostra         | 1 µL   |
| Temperatura do Injetor    | 170 °C   |
| Temperatura do Detector   | 160 °C   |
| Temperatura Inicial       | 70 °C  |
| Tempo Inicial             | -  |
| Velocidade de Aquecimento | 10   |
| Temperatura Final         | 140 °C   |
| Coluna                    | 0  |
| Cromatógrafo              | 60/80 carbopack – 0,30% Carbowax 20M/0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3 pés x 2 mm (DI) |
| Gás de Arraste            | FID  |
| Vazão de Hidrogênio       | Varian 3700  |
| Vazão de Oxigênio         | Hélio  |
|                           | 40 mL/min  |
|                           | 40 mL/min  |
|                           | 400 mL/min   |

Os procedimentos analíticos estabelecidos foram os seguintes:

1. Adicionou-se à amostra (2 mL) pré-acidificada em pH≤2, 2 mL de n-hexano para análise de resíduos;
2. Tampou-se o tubo e agitou-se durante 1 minuto;
3. Adicionou-se 0,1 mL de N, O-bis-trimetilsililacetamida;
4. Tampou-se o tubo e agitou-se por um minuto;
5. Esperou-se pelo menos 10 minutos antes de injetar a amostra;
6. Injetou-se a amostra nas condições estabelecidas na tabela 5.6.

#### 4.2.5.3.2. Resultados

A análise de fenol em uma coluna empacotada polar como a utilizada, apresenta, apesar da derivatização, problemas de cauda e baixa resolução com outros picos, no caso de uma amostra real. A excessiva largura do pico de fenol é um pouco desfavorável tanto em termos de integração da área do pico, quanto em relação à resolução no caso de uma mostra que apresente outros compostos interferentes. Um cromatograma apresentando um pico referente a um padrão 5 ppm em fenol derivatizado com BAS pode ser observado na figura 4.11.

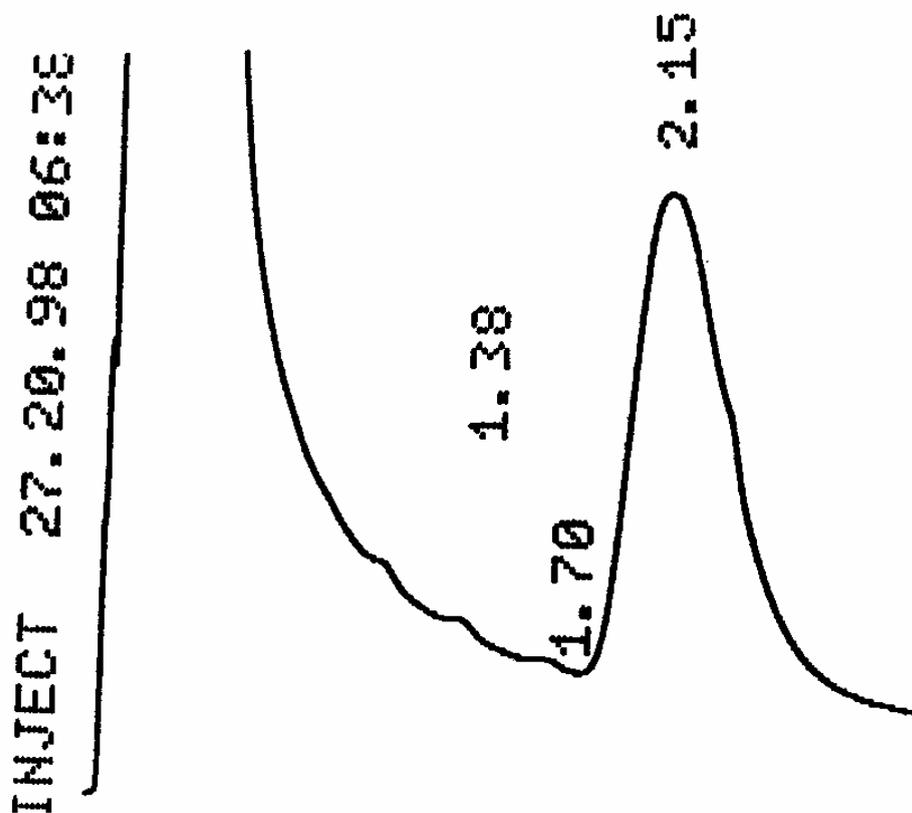


Figura 4.11.: Cromatograma de um padrão 5 ppm em fenol derivatizado

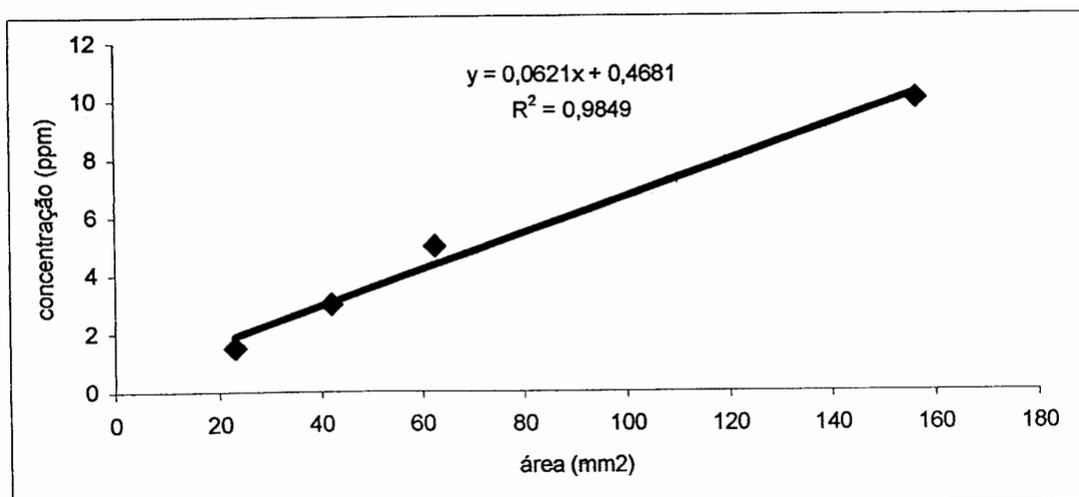


Figura 4.12.: Gráfico concentração de fenol versus área do pico

A figura 4.12 apresenta uma curva-padrão em que a concentração varia entre 1,5 a 10 ppm em fenol. O relativamente baixo coeficiente de correlação ao quadrado deve ser atribuído aos problemas de integração comentados anteriormente.

Os valores das áreas e concentrações utilizados na confecção do gráfico estão apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12.: Valores empregados de concentração (ppm) e resultados de áreas utilizados no gráfico da figura 5.7.

| Concentração (ppm) | Área (mm <sup>2</sup> ) |
|--------------------|-------------------------|
| 1,5                | 23,0617                 |
| 3                  | 41,9174                 |
| 5                  | 62,5179                 |
| 10                 | 156,5332                |

#### 4.2.5.4. Separação Cromatográfica dos Corantes

Um corante, geralmente é uma mistura de outros corantes para que seja possível realçar a cor, conferir algumas propriedades como brilho ou mesmo alguma tonalidade específica da cor.

A investigação da composição da mistura corante comercial empregada no presente trabalho foi realizada por meio de duas técnicas cromatográficas: cromatografia de adsorção empregando sílica-gel e cromatografia em papel. Para tanto foi empregado um corante preto denominado comercialmente IRGADERM, o qual era o mais utilizado no processo de tingimento do curtume REIFER. Enquanto que o mecanismo de separação da mistura na

primeira técnica é a adsorção, na segunda, o princípio é a partição entre as duas fases líquidas, em que uma fase é o eluente e a outra é uma fina camada de água que está presente no papel em contato com o ar (Christian, 1994).

Para verificar o número de componentes foram empregados diferentes solventes, quais sejam: água, acetona p. a., álcool etílico p. a. e éter p. a.. Os materiais empregados na técnica foram basicamente tiras de papel-filtro qualitativo (10 cm de largura por 20 cm de largura), solventes e uma cuba de 1000 mL. Antes de iniciar cada teste foi feita a semeadura, usando a mistura comercial na concentração em que é fornecida (30,4 % m/v), por meio de uma agulha, em três pontos distantes de 3 cm, a cerca de 3 cm da base da tira. Foi então colocado solvente até uma altura de 2 cm, para finalmente colocar suavemente a tira de papel semeada em cada um dos solventes. Foi respeitado o tempo necessário para o solvente atingir o topo da tira de papel.

As frações identificadas pelas suas cores características e empregando diferentes solventes está apresentada na tabela 4.13, em ordem crescente do fator Rf. O fator Rf é a relação entre a distância que o soluto percorre e a distância que o solvente percorre durante a cromatografia.

Tabela 4.13.: Separação das frações da mistura comercial de corantes nos diferentes solventes, em ordem crescente de eluição, por meio de cromatografia em papel

| f | água          | acetona       | álcool etílico | éter etílico  |
|---|---------------|---------------|----------------|---------------|
|   | azul          | cinza-azulado | não separa     | amarelo-fraco |
|   | violeta       | violeta       |                | preto         |
|   | amarelo-fraco |               |                |               |

Pela observação dos resultados da tabela 5.8, pôde-se constatar a presença de pelo menos três componentes na mistura comercial de corantes, cujas cores variaram conforme o solvente empregado.

#### 4.2.5.4.1. Cromatografia de Adsorção em Sílica-gel

Após a constatação do número de componentes, foram realizados testes cromatográficos em sílica-gel. Os materiais utilizados na cromatografia consistiram em uma coluna de vidro de 1 m de comprimento por 3 cm de diâmetro, dotada de uma torneira de teflon na parte inferior, 100 g de sílica-gel (para cada corrida) e solventes. Foi utilizado em cada corrida, 1 g da mistura de corantes pré-seca. O solvente da mistura foi eliminado em

banho-maria e a mistura seca foi resfriada e levada a peso constante em dessecador aplicando vácuo. A amostra a ser semeada foi moída e misturada com 3 g de sílica-gel em almofariz. A coluna foi montada colocando-se a suspensão de sílica-gel e solvente para dentro da coluna de vidro através de um funil. Durante a montagem a torneira era aberta de modo a poder se reutilizar o solvente na suspensão de sílica-gel para facilitar a transferência da mesma para o interior da coluna. Após toda a sílica ter sido transferida para dentro da coluna, deixou-se cerca de 7 cm de solvente sobrenadante. A amostra moída e misturada foi então transferida através de um funil para dentro da coluna, onde então se dissolveu com o solvente sobrenadante. Foram testados na cromatografia de adsorção em sílica-gel, os mesmos solventes empregados na cromatografia em papel.

O único solvente que apresentou uma separação satisfatória após poucos minutos do início da cromatografia foi o éter etílico. Duas frações: uma amarela-fraca e outra amarela-avermelhada separaram, deixando uma fração negra insolúvel. As amostras foram separadas para serem posteriormente analisadas por espectroscopia de absorção atômica. A fração negra foi eluída com acetona, não permitindo a visualização de alguma outra fração, pois deixou um forte rastro negro-azulado. Cada fração foi analisada qualitativamente para determinar a presença de cromo por espectroscopia de absorção atômica e, quantitativamente, por meio de evaporação do solvente em banho-maria e levando a temperatura e peso constante em dessecador, para determinar o percentual em massa de cada fração da mistura.

Tabela 4.14.: Resultados das análises qualitativa para cromo via espectroscopia de absorção atômica e percentuais de massa dos componentes da mistura de corantes

| <b>Rf</b> | <b>fração/cor</b>   | <b>Cr</b> | <b>% em massa</b> |
|-----------|---------------------|-----------|-------------------|
|           | amarela-fraca       | -         | 4,0               |
|           | amarela-avermelhada | -         | 1,1               |
|           | preta               | +         | 94,9              |

Da tabela 4.14, pode-se concluir que a fração predominante em termos de massa, a de cor preta, é a única que contém cromo na composição de seus componentes. Comparando os resultados de ambas técnicas cromatográficas utilizadas e analisando em detalhe os testes cromatográficos da cromatografia em papel, não existe nenhuma evidência da presença de mais do que um componente em cada uma das frações.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Proposta para o Cálculo da Atividade Metanogênica (AME)

Atualmente, a metodologia utilizada para o cálculo da atividade metanogênica é diversa, não possibilitando uma clara leitura de informações adicionais que poderiam ser retiradas a partir da observação destes resultados. Assim, esta metodologia visa contribuir para que tal lacuna seja sanada e, ao invés da utilização de métodos quase intuitivos, sejam utilizadas ferramentas matemáticas que tornem o método mais racional. As vantagens desta proposta são:

1. A utilização de modelos matemáticos ao invés de modelos onde prevaleça a intuição do analista;
2. A possibilidade de utilizar planilhas eletrônicas ao invés de algum programa específico de alto custo;
3. A uniformização das informações obtidas como o tempo em que ocorre o valor máximo da AME, tempo da fase LAG e não somente o valor da atividade metanogênica específica.

A metodologia do cálculo da AME inicia pela análise de gás e a modelagem da composição do gás  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . A sequência de passos para o cálculo é a seguinte:

1. Análise da composição do gás gerado ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) via cromatografia gasosa;
2. Construção da curva que representa a composição percentual de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e escolha de qual curva será utilizada;
3. Cálculo do volume produzido de  $\text{CH}_4$  a cada pulso registrado;
4. Construção do gráfico Produção Acumulada de  $\text{CH}_4$  X Tempo;
5. Modelagem da curva obtida;
6. Derivação da equação que melhor representa a curva obtida;
7. Cálculo das tangentes da curva obtida;
8. Cálculo da AME com o valor da maior tangente obtida, utilizando a seguinte equação:

9.  $AME = \left( \frac{\Delta P_{met.}}{\Delta t x SSV} \right)$ , onde  $\frac{\Delta P_{met.}}{\Delta T}$  é o maior valor da função que representa a tangente, obtida pela derivação da função polinomial;
10. Cálculo do tempo da fase LAG e do tempo em que ocorreu a AME.

### 5.1.1. Curva da Composição de Gás Gerado

Com os resultados das análises do biogás produzido efetua-se, primeiramente a correção dos valores das áreas obtidas com o gás padrão (utilizado para calibrar o cromatógrafo), os quais serão utilizados para corrigir os valores das áreas geradas pelas análises do gás gerado no teste de AME.

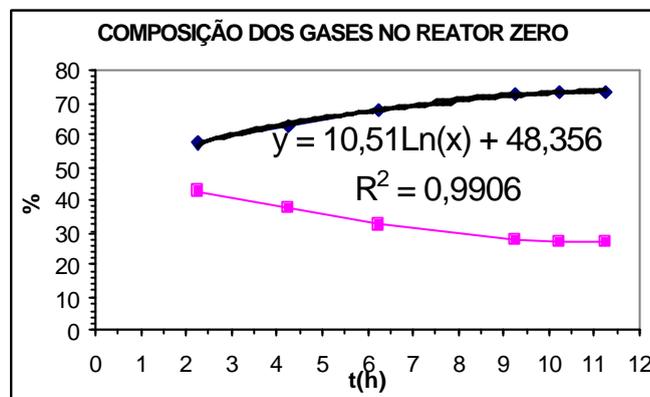


Figura 5.1. Exemplo de modelamento da composição de gás.

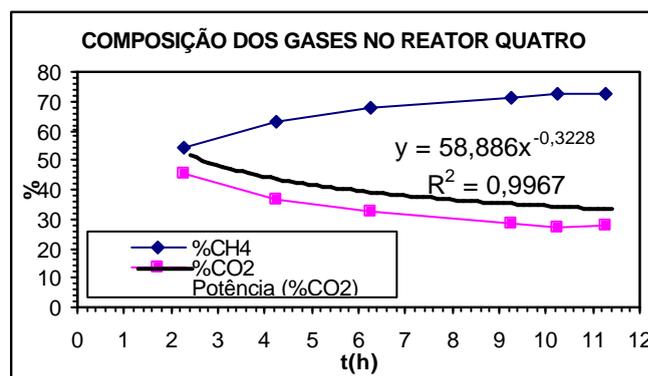


Figura 5.2. Exemplo de modelamento da composição de gás.

Na escolha da função que representará a composição dos gases ao longo do tempo de monitoramento, deve-se considerar a representatividade desta, ou seja, quanto do comportamento a função estabelecida explica. Para isso faz-se necessário a utilização do  $R^2$ .

Quanto mais próximo de 1 maior representatividade terá a função. Assim, pode-se utilizar diretamente a composição de CH<sub>4</sub> ou, indiretamente a composição de CO<sub>2</sub>. Quando se utiliza a composição de CO<sub>2</sub>, a percentagem de CH<sub>4</sub> é calculada pela diferença, ou seja,

$$\%CH_4 = 100 - f(\%CO_2), \text{ onde:}$$

f(%CO<sub>2</sub>): função matemática que representa a composição de CO<sub>2</sub>.

### 5.1.2. Modelos Polinomiais

A utilização de modelos pré-estabelecidos (funções matemáticas) para modelar o resultado de um experimento é uma tentativa de representar o comportamento dentro da distribuição normal de Gauss. Assim, é preferencialmente utilizado o modelo linear ou estabelece-se a linearização dos resultados através de técnicas como, por exemplo, uso de logaritmos, linearização de equações (método de Lineweaver-Burk, de Hanes ou de Hofstee).

No presente estudo, a modelagem proposta é baseada nos modelos polinomiais. Estes representam mais facilmente o comportamento dos resultados referentes à produção acumulada de metano, pois se ajustam na grande maioria dos casos simplesmente mudando a ordem do polinômio. Segundo Kleinbaum *et al.* (1998), o polinômio de melhor ajuste de um experimento é de uma ordem um número menor do que o número de resultados a serem modelados. Porém, o ganho com o aumento da ordem do polinômio pode não ser significativo em termos de R<sup>2</sup>, assim recomenda-se sempre utilizar o polinômio de menor ordem quanto possível. Cuidado que deve ser tomado quando de sua utilização é não considerar somente o valor de R<sup>2</sup>, mas também verificar se o modelo proposto realmente reflete o comportamento dos resultados. O motivo é que a função do modelo poderá passar pela maioria dos pontos (o que estabelece um R<sup>2</sup> elevado), porém não representar o comportamento em um ou mais intervalo de tempo. Esse comportamento será discutido com exemplos na seção 5.1.2.1.

Nas figuras 5.3 e 5.4 fica evidenciada a representatividade dos modelos polinomiais. O R<sup>2</sup> obtido é, na maioria das vezes maior que 0,99 o que torna o modelo confiável no intervalo de tempo do teste.

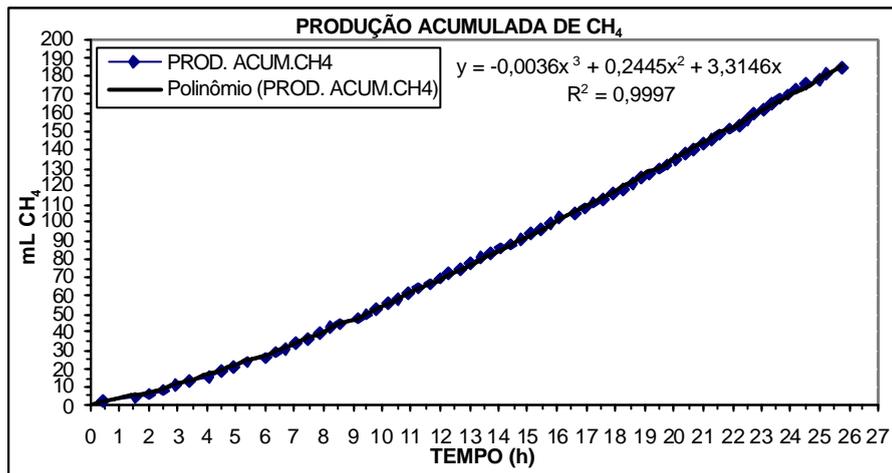


Figura 5.3.: Exemplo de modelo polinomial ajustado a produção acumulada de CH<sub>4</sub>.

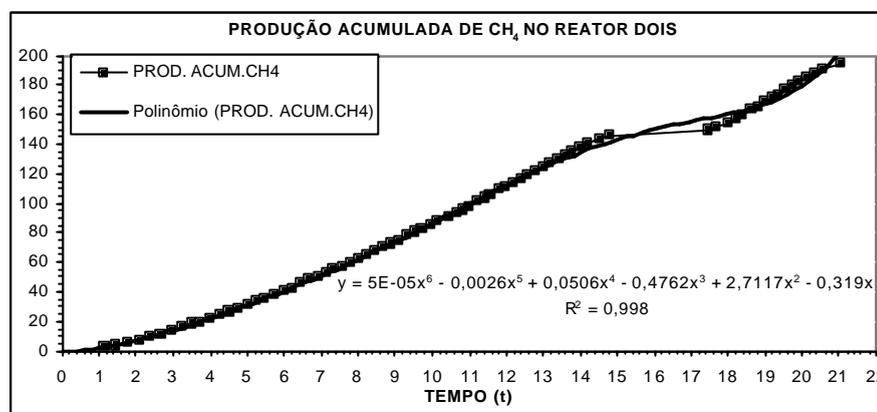


Figura 5.4.: Exemplo de modelo polinomial ajustado à produção acumulada de CH<sub>4</sub>.

#### 5.1.2.1. Comportamento dos Modelos Polinomiais.

Os modelos polinomiais podem, dentro de um determinado intervalo de tempo, não representar o comportamento observado, apesar de terem um  $R^2$  significativo. Este pseudo melhor ajuste pode induzir o analista a conclusões errôneas, comprometendo o resultado final. Na figura 5.5., a produção acumulada de metano está modelada com dois polinômios de ordens distintas. Pode-se observar que, no intervalo de tempo compreendido a partir de 13 horas após o início do teste até seu final, o polinômio de terceira ordem já não representa o comportamento dos resultados obtidos. Além disso, quando se efetua a derivada da função polinomial para calcular a tangente, tanto o valor máximo da tangente quanto o tempo em que ocorre no polinômio de terceira ordem é distinto do observado e calculado através do polinômio de quarta ordem, como mostra a figura 5.6.

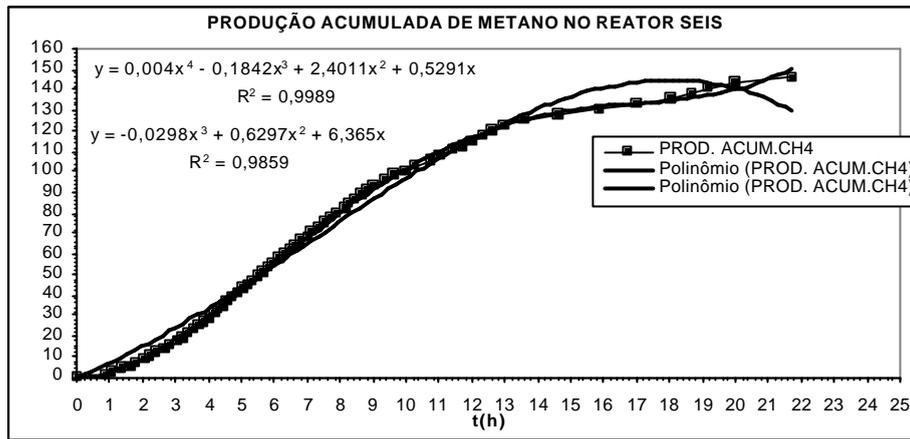


Figura 5.5.: Comparação de modelos de dois polinômios de diferentes ordens.

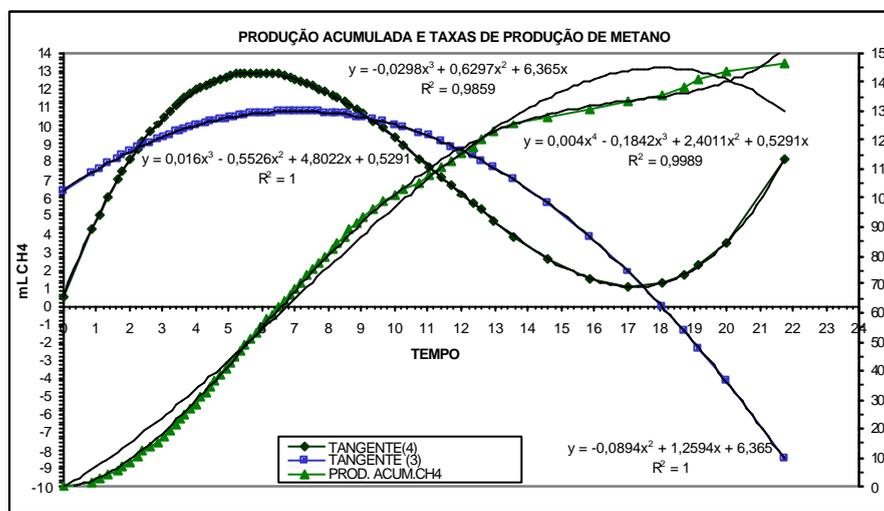


Figura 5.6.: Comparação de dois polinômios de diferentes ordens para ajuste de curvas de produção acumulada de metano e taxas de produção de metano

As derivadas das funções polinomiais de terceira e quarta ordem são as equações, na figura 5.6., cujos  $R^2=1$ . Os valores dos tempos nos quais ocorreram liberações de gás, bem como produção acumulada de metano e os valores das tangentes estão transcritos na tabela do anexo 2.

Analisando o gráfico da figura 5.6, pode-se notar que os valores máximos obtidos de taxa de produção de metano ocorrem em momentos distintos e, mais importante, com valores distintos. Tomando como base o valor de 12,914 mLCH<sub>4</sub>/h, a diferença é de 16,37%. Esta diferença pode ser significativa quando se utiliza o teste AME para selecionar e quantificar biomassa anaeróbia utilizada na inoculação de um reator.

### 5.1.3. Diferentes Formas de Cálculo da AME.

No item 5.1.2.1, foram comentados diferentes critérios utilizados para calcular a AME. Neste ítem, serão comparados os métodos de média móvel, taxa de produção instantânea, tangente da reta, tangente de uma função polinomial e o método proposto por James *et al.* (1990). A concentração de biomassa neste teste foi de 10.590 mg/L. Ao invés de serem comparadas as atividades metanogênicas, comparou-se, nas tabelas do anexo 2 e na tabela 5.1, as taxas de produção de metano como mL CH<sub>4</sub>/h o que facilita o estudo. Tal consideração decorre do fato de que a divisão da taxa de produção de metano pela concentração de biomassa pode ser com o valor escolhido pois não irá alterar o valor final da AME. No método de média móvel, foram utilizados sempre 5 pontos. Para a taxa de produção instantânea utilizou-se o intervalo de tempo necessário para produzir um pulso, ou seja, ser liberado um determinado volume de cada reator. Tais volumes estão relacionados na metodologia no item.4.1.2.

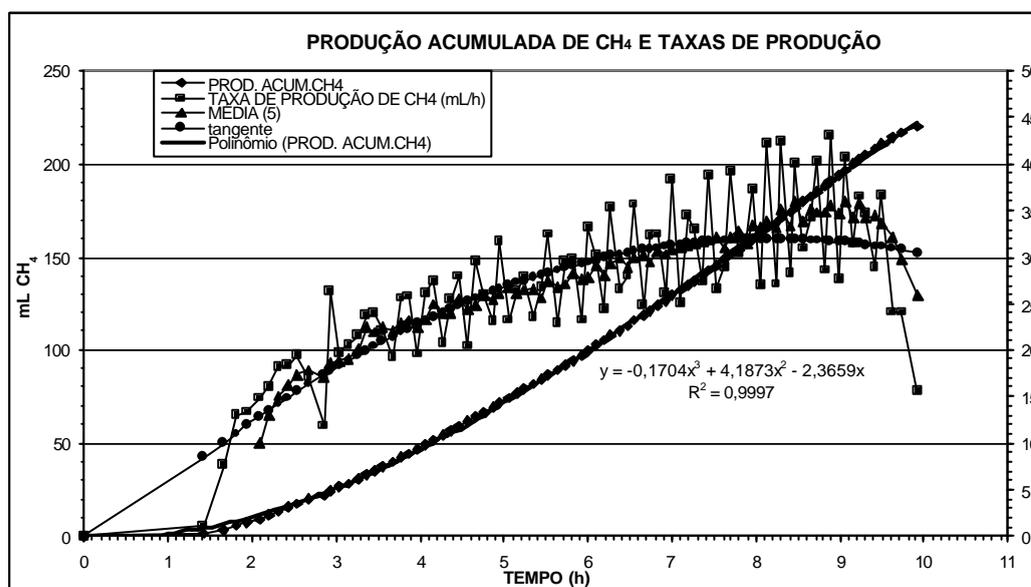


Figura 5.7.: Produção acumulada de metano e taxas de produção.

A metodologia proposta por Penna (1994), considerando pelo menos quatro pontos, está resumida na tabela 5.1.

Tabela 5.1.: Equações da reta

| PERÍODO DE TEMPO | NÚMERO DE PONTOS | EQUAÇÃO DA RETA        | TAXA DE PRODUÇÃO DE CH <sub>4</sub> (mL CH <sub>4</sub> /h) |
|------------------|------------------|------------------------|---|
| 6,0 – 6,99       | 12               | $Y = 29,447X - 76,90$  | 29,447  |
| 7,1 – 8,06       | 12               | $Y = 31,625X - 92,372$ | 31,65   |
| 8,06 – 9,06      | 13               | $Y = 33,95X - 111,08$  | 33,95   |
| 8,06 – 8,47      | 5                | $Y = 33,147X - 104,49$ | 33,147  |
| 8,47 – 9,006     | 8                | $Y = 33,99X - 111,42$  | 33,99   |

Pela metodologia de James *et al.* (1990), o intervalo de maior frequência é aquele compreendido entre 8,06 e 9,06, no qual ocorreram 13 pulsos. A média inicial é de 34,74 mL CH<sub>4</sub>/h e o intervalo compreendido pelos valores em torno de 20% da média encontrada é 28,95 mL CH<sub>4</sub>/h – 42,68 mL CH<sub>4</sub>/h. A segunda média encontrada é de 34,73 mL CH<sub>4</sub>/h.

Tabela 5.2.: Comparação de diferentes valores de AME.

| MÉTODO DE CÁLCULO DA AME      | TAXA DE PRODUÇÃO DE CH <sub>4</sub> (mL CH <sub>4</sub> /h) | AME (mL CH <sub>4</sub> /h.gSVT) |
|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Taxa de produção instantânea  | 42,92   | 4,05                             |
| Média móvel                   | 35,97   | 3,40                             |
| Equação da reta (Penna, 1994) | 33,99   | 3,21                             |
| Média (James et al., 1990)    | 34,75   | 3,28                             |
| Tangente                      | 31,93   | 3,02                             |

O método de cálculo utilizando a taxa de produção instantânea, apesar de conferir o maior valor de todos, é de difícil reprodutibilidade, além do que, sendo um único intervalo de tempo, pode-se incorrer no erro de que não seja exatamente o valor máximo alcançável. Isso devido ao aumento do intervalo de tempo quando se procede à retirada de amostra de gás. Nos tempo do teste 2,5h, 5,25h e 7,67h foram efetuadas amostragens de gás para fazer a curva de composição do gás gerado. Logo após a amostragem, como pode ser observado na tabela do anexo 2, os valores das taxas de produção de metano caíram, respectivamente, de 19,40 para 17,05 de 27,72 para 23,57 e de 39,18 para 30,45 mL CH<sub>4</sub>/h. Além disso, as oscilações naturais apresentadas na tabela também não conferem confiabilidade ao método.

Já os métodos de média móvel, equação da reta e o proposto por James *et al.* (1990) por utilizarem um maior número de pontos, diminuíram esse erro. Na média móvel a questão é: quantos pontos devem ser utilizados para calcular essa média? No caso de um teste rápido, cinco pontos são suficientes, porém se o teste for muito demorado, ou a geração de gás muito baixa esse método já está comprometido, assim como aquele proposto por James *et al.* (1990). Nada impede que um laboratório utilize um número de pontos maior ou menor para o cálculo da média móvel. Nesse caso, provavelmente os resultados seriam totalmente diferentes daqueles encontrados por outro laboratório utilizando inclusive o mesmo método, porém com

um número de pontos diferentes. O método de cálculo proposto por James *et al.* (1990) é baseado na média de maior frequência de pontos de geração de gás. Essa frequência pode ser alterada no momento da amostragem de gás, pois o pesquisador não necessariamente tem o controle desta no período que o teste está ocorrendo.

O método da equação da reta, também em algum momento depende da sensibilidade e perícia do pesquisador. Como estão apresentados na tabela 5.2, os valores das taxas de produção de metano podem ser distintos conforme o número de pontos escolhidos e também conforme o intervalo de tempo escolhido para a calcular a equação da reta. Essas diferenças tendem a serem mais acentuadas se o tempo de teste for muito grande.

Porém, o método da equação da reta pode ser uma alternativa quando o perfil da curva de produção acumulada de metano apresentar um patamar, ou seja, um período de tempo sem geração de gás, após o qual esta geração será reiniciada. Exemplo deste tipo de curva está apresentado na figura 5.8. Para alguns casos desse tipo, o método da tangente à função polinomial deve ser considerado, visto que se a função utilizada passar por todos os pontos ela ainda será válida.

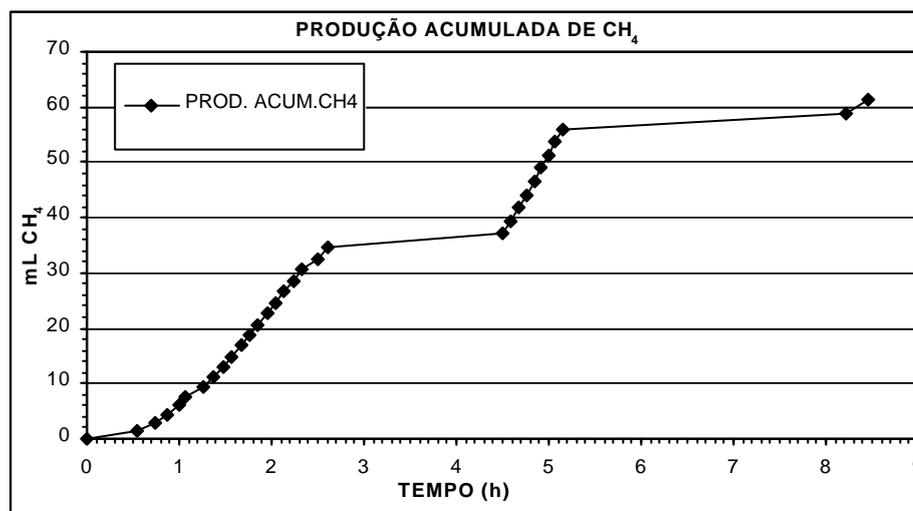


Figura 5.8.: Exemplo de curva gráfico Produção acumulada de metano x Tempo

## 5.2. Estudos de Toxicidade Utilizando Testes de Atividade Metanogênica

### 5.2.1. Toxicidade de Cromo no Teste de AME

Foram realizados testes de atividade metanogênica utilizando concentrações crescentes de cromo para uma faixa de concentração de biomassa entre 6.000 mg/L a 7.000

mg/L em termos de SVT. Os resultados apresentados na tabela 5.3 demonstram que a toxicidade do  $\text{Cr}^{+3}$  é significativa na atividade metanogênica, ou seja, o cromo atinge diretamente as arqueas metanogênicas.

O produto de solubilidade do hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) é  $6 \times 10^{-31}$ . Esse valor remete a uma concentração de cromo em pH 6,65 de, no máximo,  $0,35 \mu\text{g/L}$ . Esse valor permite inferir que: ou a toxicidade de cromo ocorre em concentrações mínimas ou o equilíbrio dinâmico após o fenômeno da adsorção (que é rápida), ou seja, o transporte para o interior da célula é constante, não podendo ser analisado sob o ponto de vista estático.

Tabela 5.3.: Resultados do teste de toxicidade do  $\text{Cr}^{+3}$  sobre a AME

| <b>CROMO (mg/l)</b> | <b>pH<sub>i</sub> - pH<sub>f</sub></b> | <b>BIOMASSA(g/l)</b> | <b>AME</b> | <b>% REDUÇÃO AME</b> | <b>mg Cr<sup>+3</sup>/gSVT</b> |
|---------------------|--|----------------------|------------|----------------------|--------------------------------|
| 0                   |  | 6,213                | 1,9        | 0                    | 0                              |
| 30                  | 6,65 – 7,72                            | 6,319                | 1,61       | 15,05                | 4,75                           |
| 50                  | 6,65 – 7,67                            | 6,121                | 1,48       | 22,11                | 8,17                           |
| 100                 | 6,65 – 7,64                            | 6,858                | 1,01       | 46,84                | 14,58                          |
| 500                 | 6,65 – 7,63                            | 6,49                 | 0          | 100                  | 77,04                          |

Para o modelo linear apresentado nas figuras 5.9 e 5.10, o resultado da AME relativa a 500 mg/L de cromo foi desprezado, pois neste caso não foi possível identificar o valor para o qual a AME era totalmente inibida. Assim, o modelo proposto para este ensaio permite inferir que para uma inibição de 50% da AME inicial, a concentração de cromo deve ser de 107,73 mg/L e, para inibir totalmente a AME, a concentração de cromo seria na ordem de 215,7 mg/L. Estes resultados são próximos àqueles citados por Hayes e Theis (1978). Possíveis desacordos com outros resultados podem ser creditados a diversos outros fatores tais como: forma de adição do cromo (pulso ou contínuo), adaptação ou não da biomassa, relação cromo/SVT ou SSV, composição no lodo das arqueas metanogênicas, base comparativa, isto é, se é monitorada a produção de metano ou a atividade metanogênica específica. Deve-se salientar, que neste estudo, foi comparada a atividade metanogênica relativa às arqueas metanogênicas acetoclásticas. Assim, os resultados apresentados e também a inibição, não contemplam a atividade metanogênica hidrogenotrófica.

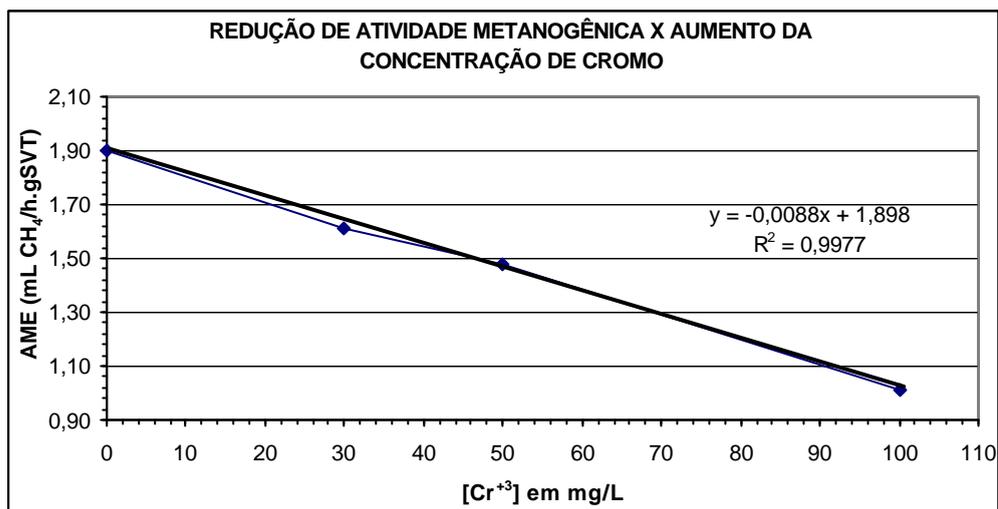


Figura 5.9.: Redução da AME a concentrações crescentes de cromo.

A redução da AME quando comparada com a relação  $[Cr^{3+}]/gSVT$  também apresentou um comportamento linear bem consistente ( $R^2 = 0,989$ ). O modelo linear permite calcular essa relação para 50% de inibição da AME e também para sua total inibição. Para 50% de inibição o valor calculado é  $16,03 \text{ mgCr}^{3+}/gSVT$  o qual coincide com o relatado por Lin (1993) que encontrou  $16,7 \text{ mgCr}^{3+}/gSSV$ . Para inibir totalmente a AME, nas condições de teste, a relação obtida pelo modelo é de  $31,82 \text{ mgCr}^{3+}/gSVT$ .

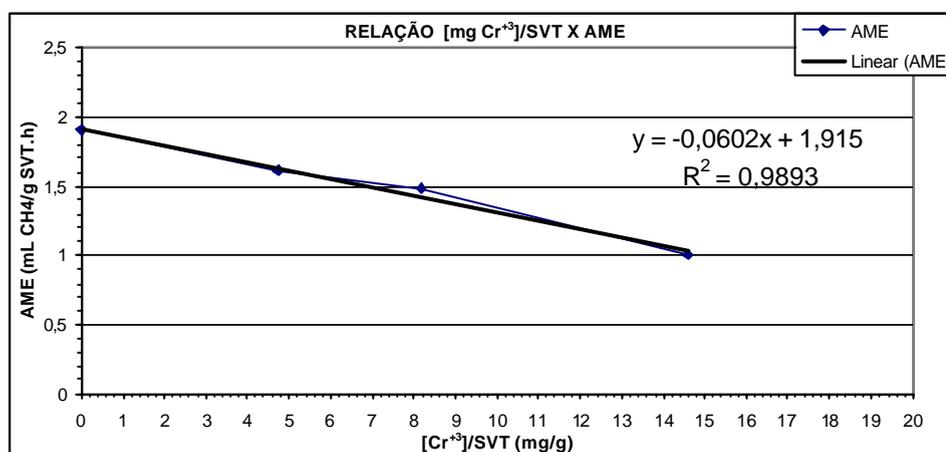


Figura 5.10.: Redução da AME frente a relações crescentes de  $[Cr^{3+}]/SVT$

Desta forma, estes resultados são indicadores da eficiência que se pode esperar de efluentes contendo cromo, quando tratados através de processos anaeróbios. Mais do que a concentração de cromo no afluente ao reator anaeróbio, deve-se monitorar a concentração de cromo no interior deste reator bem como a relação  $[Cr]/SVT$  ou  $[Cr]/SSV$ , pois sendo este metal conservativo poderá fazer com que o processo anaeróbio entre em colapso. Assim sendo, o monitoramento desta relação permite avaliar a substituição da biomassa do reator ou

o cálculo da quantidade desta que se deve adicionar ao reator quando da partida deste, considerando-se uma futura relação [Cr]/SVT ou [Cr]/SSV.

### 5.2.2. Toxicidade dos Corantes no Teste de AME

Os testes de verificação da toxicidade de corantes às arqueas metanogênicas foram realizados com corante negro (marca comercial IRGADERM) devido a ser este corante o mais largamente utilizado no curtume que cedeu o efluente para a parte experimental. Tais testes foram precedidos de uma análise de partição do corante negro para estabelecer se havia outros corantes combinados, se o complexo organo-metálico formado com o cromo estava com o corante negro ou outra fração constituinte da mistura.

O corante utilizado para os testes de atividade metanogênica acetoclástica foi um corante preto azóico, complexo orgâno-metálico 1:1, sendo o elemento metálico o cromo. Os testes de AME para verificar a toxicidade do corante preto, foram realizados em duas faixas de concentração de biomassa, de 4.500 mg/L a 5.000 mg/L e de 6.200 mg/L a 7.500 mg/L. Assim, foi possível verificar se a relação concentração de corante/concentração de biomassa (CC/SVT) é importante para minimizar efeitos tóxicos, às arqueas metanogênicas pela redução da atividade metanogênica específica (acetoclástica). Os resultados médios dos testes de atividade metanogênica acetoclástica realizados com o corante IRGADERM estão sumarizados na tabela 5.4.

Tabela 5.4.: Resultados dos testes de AME com corante IRGADERM

| <b>CONC. CORANTE</b>                                     | <b>SVT</b> | <b>CC/SVT</b> | <b>AME</b>                | <b>REDUÇÃO DA AME</b> |
|--|------------|---------------|---------------------------|-----------------------|
| (mg/L)   | (g/L)      | (mg/g)        | mLCH <sub>4</sub> /gSVT.h | (%)                   |
| 0  | 3614       | 0             | 3,55                      | 0                     |
| <b>CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA ENTRE 4.500 E 5.000 mg/L</b> |            |               |                           |                       |
| 100  | 4,703      | 21,26         | 2,59                      | 27,04                 |
| 200  | 4,811      | 41,57         | 2,54                      | 28,45                 |
| 300  | 5,051      | 59,40         | 2,24                      | 37,01                 |
| 400  | 4,586      | 87,22         | 1,88                      | 47,04                 |
| 500  | 5,000      | 100,00        | 1,66                      | 53,30                 |
| <b>CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA ENTRE 6.200 E 7.500 mg/L</b> |            |               |                           |                       |
| 100  | 6,977      | 14,33         | 2,30                      | 35,21                 |
| 200  | 6,975      | 28,83         | 2,27                      | 36,20                 |
| 300  | 6,638      | 45,2          | 2,01                      | 43,52                 |
| 400  | 7,056      | 59,07         | 1,92                      | 45,92                 |
| 500  | 7,160      | 69,83         | 1,76                      | 50,42                 |

Analisando os resultados médios, verificou-se uma forte correlação entre o aumento da concentração de biomassa e os valores da AME e da % redução desta. Pela tabela 5.5 pode-se verificar que o aumento da concentração de corante está fortemente relacionado à redução da atividade metanogênica.

Tabela 5.5.: Correlação entre concentração de corante, AME e % redução da AME

| SVT DE 4.500 mg/L a 5.000 mg/L |        |                  |
|--------------------------------|--------|------------------|
| CONCENTRAÇÃO DE CORANTE        | AME    | % REDUÇÃO DA AME |
|                                | -0,98  | 0,98             |
| SVT DE 6.200 mg/L a 7.500 mg/L |        |                  |
| CONCENTRAÇÃO DE CORANTE        | AME    | % REDUÇÃO DA AME |
|                                | -0,979 | 0,979            |

Pelos gráficos das figuras 5.11 e 5.12, pode-se verificar que o comportamento da AME frente a concentrações crescentes de corante obedece, satisfatoriamente, um modelo linear. Assim, pode-se estabelecer que, utilizando-se os modelos obtidos, a concentração de corante necessária para reduzir em 50% a atividade metanogênica na faixa de concentração de biomassa entre 4.500 mg/L e 5.000 mg/L é de 460,77mg/L e na faixa de 6.200 mg/L a 7.500 mg/L é de 493,49 mg/L de corante.

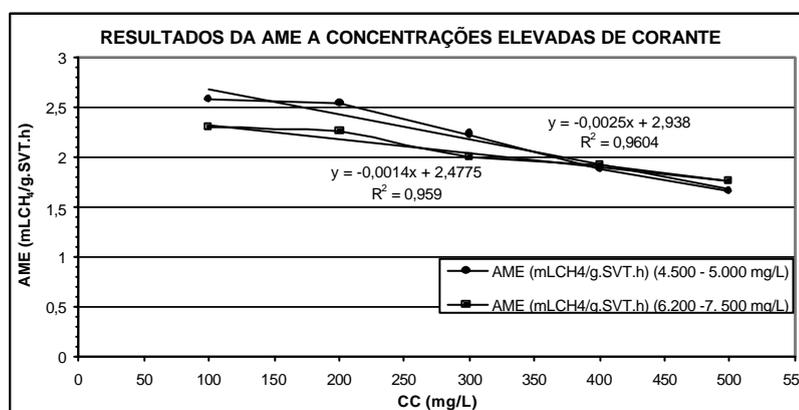


Figura 5.11.: Redução da AME em concentração crescente de corante

As concentrações máximas que podem ser encontradas em um efluente de curtume de acabamento, considerando um balanço de massa, é da ordem de 200 mg/L. Assim, pode-se inferir que o composto corante IRGADERM a esta concentração provoca uma redução da atividade metanogênica acetoclástica de 31,46% e de 38,23% utilizando os modelos obtidos para as faixas de SVT.

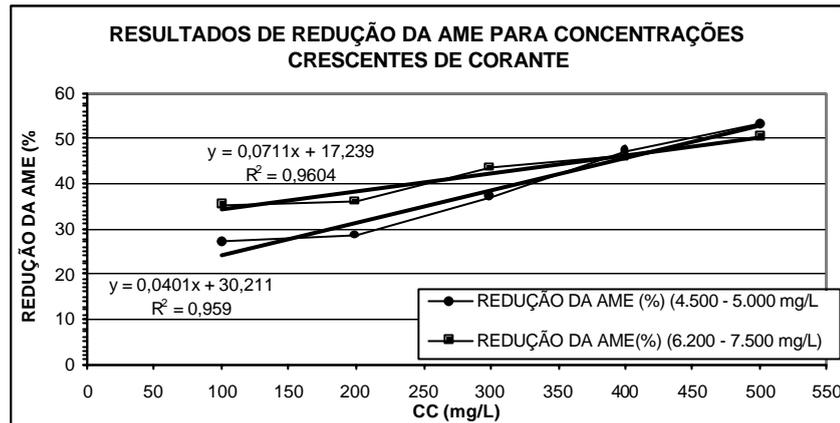


Figura 5.12.: Redução percentual da AME em concentração crescente de corante.

Com a concentração de corante de 200 mg/L, foram obtidas reduções da AME de 28,45% e de 36,2% para concentrações de SVT de 4.500 mg/L – 5.000 mg/L e de 6.200 mg/L – 7.500 mg/L, respectivamente. Tais resultados podem parecer incoerentes, visto que uma maior concentração de biomassa leva a crer que haverá um menor efeito tóxico. Dois fatores podem estar colaborando para esses resultados: primeiro é a não adaptação da biomassa e, o segundo, é o efeito da difusão do substrato (acetato) que em concentrações mais elevadas de biomassa pode ser diminuído, mesmo que a relação A/M seja mantida constante (Monteggia, 1991).

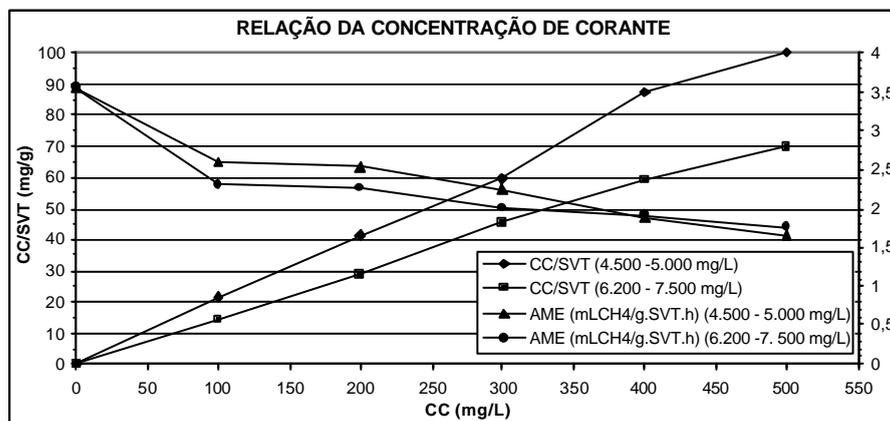


Figura 5.13.: Gráfico da concentração de corante versus relação CC/SVT e AME

Tal comportamento pode ser verificado na figura 5.13 onde a redução da AME é muito similar nas duas faixas de SVT avaliadas para as mesmas concentrações de corante, embora as relações CC/SVT sejam diferentes. Nas concentrações de 400 e 500 mg/L, como é apresentado na tabela 5.4, a redução da AME foi maior nos testes da faixa de SVT de 6.200 mg/L – 7.500 mg/L.

O coeficiente de correlação entre CC/SVT e AME foi de -0,98 e -0,979 o que indica que quanto maior a relação CC/SVT, menor a atividade metanogênica. Cabe salientar que a correlação não está vinculada aos efeitos de difusão mas sim com os valores obtidos dentro da faixa das concentrações de SVT consideradas. Flores *et al.* (1997) testando os efeitos tóxicos de três corantes MO1 (Mordant orange 1), MY1 (Mordant Yellow 1) e MY12 (Mordant Yellow 12), encontrou, para reduzir em 50% a atividade metanogênica acetoclástica, respectivamente, as seguintes concentrações: 0,04 mM (22,48 mg/L), 0,064 mM (18,08 mg/L) e 0,25 mM (69,75 mg/L). Assim, pode-se inferir que o corante utilizado neste curtume foi significativamente menos tóxico à atividade metanogênica acetoclástica do que os corantes citados, utilizados na indústria têxtil.

### 5.2.3. Toxicidade dos Taninos nos Testes de AME

Os testes de AME utilizando taninos foram efetuados com concentrações variando entre 50mg/L e 300 mg/L de taninos para a faixa de concentração de SVT entre 4.500 mg/L e 5.000 mg/L e 100mg/L e 400 mg/L de taninos para a faixa de concentração de SVT entre 6.200 mg/L e 7.500 mg/L. As médias dos resultados obtidos estão tabelados na tabela 5.6.

Tabela 5.6.: Resultados médios dos testes de AME com taninos

| <b>CONC. TANINO<br/>(mg/L)</b>                           | <b>SVT<br/>(g/L)</b> | <b>CC/SVT<br/>(mg/g)</b> | <b>AME<br/>mLCH<sub>4</sub>/gSVT.h</b> | <b>REDUÇÃO DA<br/>AME(%)</b> |
|--|----------------------|--------------------------|--|------------------------------|
| 0  | 3,614                | 0                        | 3,55                                   | 0                            |
| <b>CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA ENTRE 4.500 E 5.000 mg/L</b> |                      |                          |  |                              |
| 50   | 4,5695               | 10,94                    | 2,01                                   | 43,52                        |
| 100  | 5,0065               | 19,97                    | 2,06                                   | 42,11                        |
| 200  | 5,0330               | 39,74                    | 1,80                                   | 49,30                        |
| 300  | 4,997                | 60,04                    | 1,86                                   | 47,61                        |
| <b>CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA ENTRE 6.200 E 7.500 mg/L</b> |                      |                          |  |                              |
| 100  | 6,711                | 14,90                    | 0,72                                   | 79,86                        |
| 200  | 6,8055               | 29,39                    | 0,95                                   | 73,38                        |
| 300  | 7,0645               | 42,47                    | 1,28                                   | 63,94                        |
| 400  | 7,3850               | 54,16                    | 0,96                                   | 73,10                        |

Ao contrário dos testes efetuados com corantes azóicos, os testes com taninos não apresentaram a linearidade esperada. Isso é perceptível pelos gráficos das figuras 5.14 e 5.15.

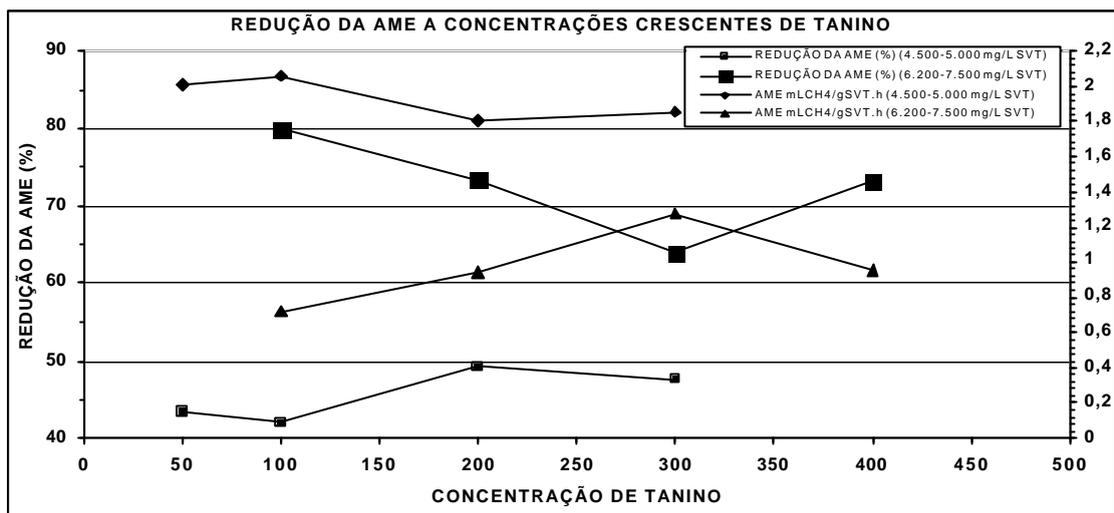


Figura 5.14.: Resultados dos testes de AME com concentrações crescentes de tanino.

Como observado pela figura 5.14, a AME teve uma redução significativa para concentrações de tanino a partir de 50 mg/L, porém não houve um incremento significativo com o aumento desta concentração. Para concentrações de biomassa entre 6.200 mg/L e 7.500 mg/L de SVT o comportamento foi similar com a diferença de que a % de redução da AME foi mais significativa, na faixa de 60% a 80%. Os coeficientes de correlações entre o aumento da concentração de tanino e os valores e a redução percentual da AME obtidos não apresentaram a significância esperada como mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.7.: Correlação entre concentração de tanino, AME e % redução da AME

| SVT DE 4.500 mg/L a 5.000 mg/L |       |                  |
|--------------------------------|-------|------------------|
| CONCENTRAÇÃO DE TANINO         | AME   | % REDUÇÃO DA AME |
|                                | -0,77 | 0,77             |
| SVT DE 6.200 mg/L a 7.500 mg/L |       |                  |
| CONCENTRAÇÃO DE TANINO         | AME   | % REDUÇÃO DA AME |
|                                | -0,58 | 0,58             |

Tal efeito pode ser creditado a dois fatores: primeiro o composto de tanino utilizado foi de acácia e a difusão de acetato. Os compostos orgânicos não são comercializados puros, mas sim uma mistura onde coexistem taninos de peso molecular entre 500 e até 50.000, além de taninos solúveis e insolúveis. Dessa forma, pode-se obter, então, uma baixa correlação entre a concentração de taninos e os efeitos tóxicos destes. Porém, fica evidente a toxicidade dos taninos mesmo quando uma baixa concentração é utilizada, o que foi também encontrado por Field *et al.* (1989), quando testou produtos derivados da autooxidação de taninos. Os resultados obtidos foram mais representativos que aqueles registrados por Field e Lettinga

(1987) com ácido galotânico (50% de redução da AME para 700 mg/L de ácido galotânico), devido a ser um teste realizado com as substâncias utilizadas para fins industriais.

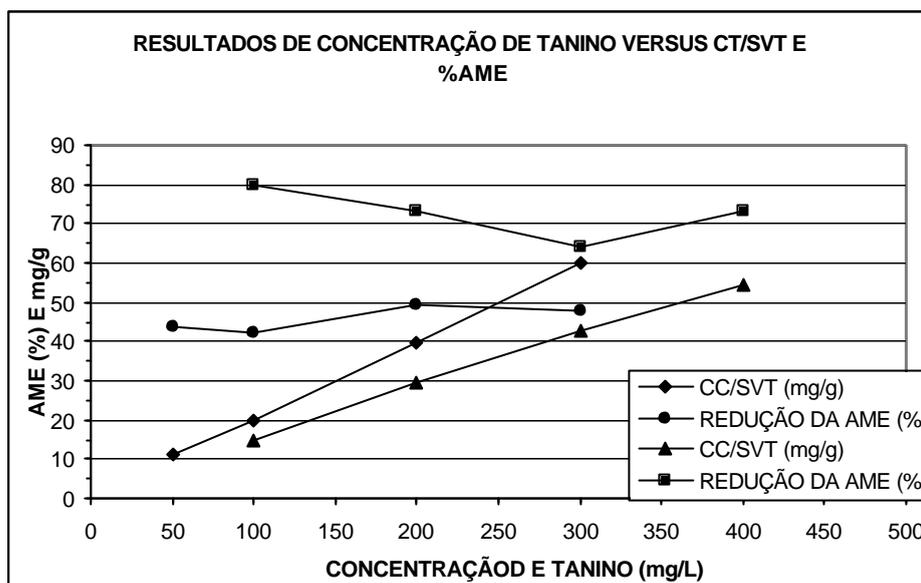


Figura 5.15.: Relação entre CT/SVT e redução da AME

Também não houve uma forte correlação, como era de se esperar, entre a relação concentração de tanino/concentração de biomassa. As correlações obtidas foram 0,77 para a faixa de biomassa entre 4.500-5.000 mg/L de SVT e de -0,58 para a faixa de 6.200 e 7.500 mg/L de SVT. O valor negativo para a segunda faixa é devido ao elevado valor de inibição obtido com 100 mg/L de tanino (79%) e para outras concentrações um valor de redução inferior a este.

#### 5.2.4. Influência da Unidade de Microfiltração na Atividade Metanogênica Específica

A influência da unidade de microfiltração foi estudada para verificar o efeito do estresse mecânico sobre a atividade metanogênica. Segundo Harada (1994) esta relação não ocorre, pois observou aumento da atividade no início do experimento, estabilizando posteriormente em 50% do valor máximo obtido. Já Brockman e Seyfried, (1996), afirmam que o estresse mecânico influencia negativamente, tanto na atividade de microrganismos anaeróbios como na atividade de microrganismos aeróbios. Kim *et al* (2001) observaram uma redução significativa no tamanho dos flocos de lodos ativados com conseqüente redução na atividade microbiana.

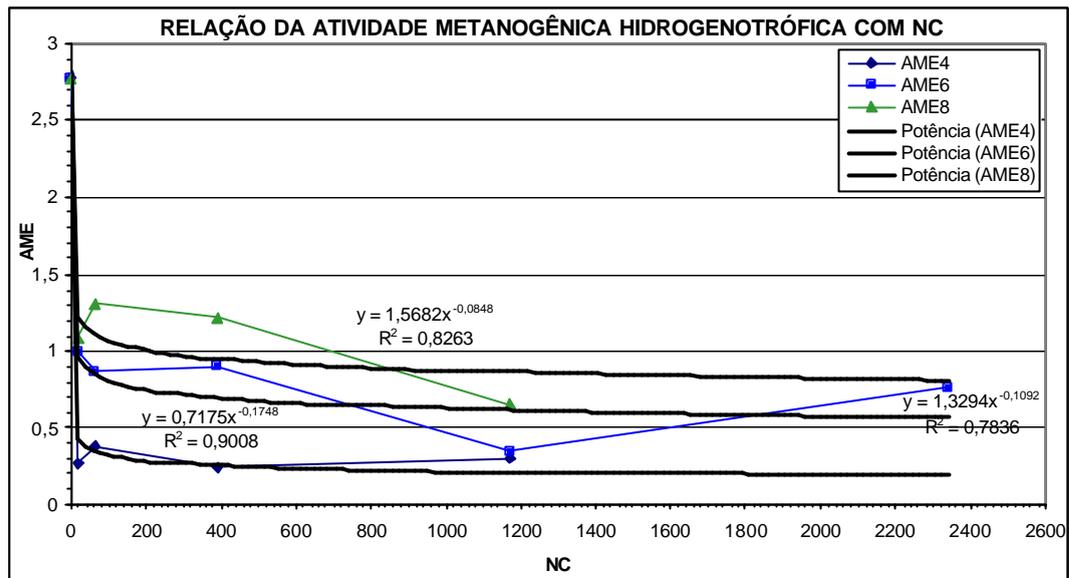


Figura 5.16.:Comportamento da atividade metanogênica hidrogenotrófica

Nos testes realizados utilizando-se acetato de sódio e formiato de sódio para estudar o comportamento da atividade metanogênica acetotrófica e hidrogenotrófica, houve uma redução significativa da atividade metanogênica inicial.

A atividade metanogênica hidrogenotrófica foi afetada drasticamente, com o que foi possível estabelecer que o efeito provocado pelo estresse mecânico no bombeamento do lodo pode ocasionar uma ruptura dos grânulos e com isso afetar a estreita relação que deve existir entre as bactérias produtoras e consumidoras de hidrogênio. Considerando um ciclo como sendo o volume do reator que passa pela membrana e, conseqüentemente, pela unidade de bombeamento nota-se que, segundo os resultados apresentados na figura 5.16 é evidente que a maior redução da atividade ocorre nos primeiros ciclos, ou seja, nos primeiros momentos da operação da unidade de microfiltração. O mesmo comportamento é verificado nos testes com acetato de sódio, como mostra a figura 5.17.

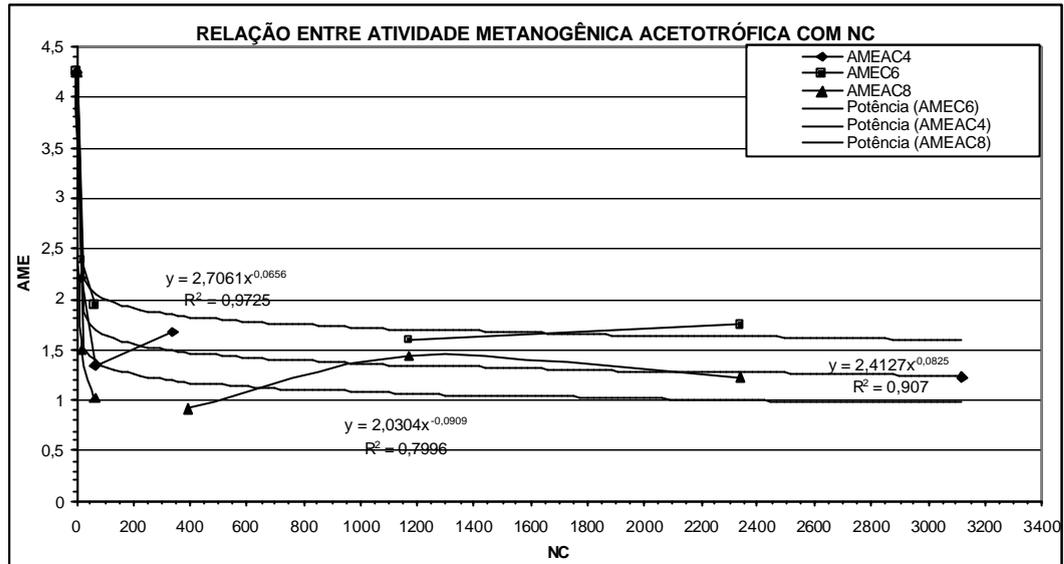


Figura 5.17.:Comportamento da atividade metanogênica acetotrófica.

Utilizando-se os modelos obtidos através dos resultados, pode-se calcular que a atividade metanogênica tem uma redução de 50% em até 2,415 horas após o início da operação de bombeamento para a atividade metanogênica acetotrófica e até 0,25 horas para atividade metanogênica hidrogenotrófica. Esta redução estabiliza-se entre 70% a 80% de redução para a atividade acetotrófica e 80% a 90% para a atividade hidrogenotrófica. Dessa forma, fica evidente que a associação sintrófica que deve existir entre as bactérias produtoras de metano hidrogenotróficas é mais sensível ao estresse mecânico do que as bactérias acetotróficas. Essa redução é provocada, segundo Brockam e Seyfried (1996) pela redução dos grânulos devido a ação de bombeamento, o que provoca uma tensão de cisalhamento elevada, partindo o floco ou grânulo e, com isso, interferindo na transferência de massa entre as espécies de microrganismos envolvidos na cadeia metanogênica.

A tensão de cisalhamento provocado no líquido pela ação de bombeamento foi calculada através da seguinte fórmula:

$$t_w = m \left( \frac{8V}{d} \right), \text{ onde:}$$

$t_w$ : Tensão de cisalhamento (kg/m.s<sup>2</sup>)

$m$ : viscosidade dinâmica (kg/m.s)

$V$ : velocidade de escoamento (m/s);

$d$ : diâmetro da secção de escoamento da membrana (m)

O número de Reynolds é calculado utilizando a seguinte equação

$$Re = \frac{r \cdot v \cdot D}{m}, \text{ onde:}$$

**r**: massa específica da água (kg/m<sup>3</sup>)

**v**: velocidade de escoamento (m/s)

**D**: diâmetro da seção de escoamento

**m**: viscosidade dinâmica (kg/m.s)

O número de Reynolds calculado para a membrana com diâmetro de 7mm, vazão de alimentação de 650 L/h e temperatura de 36 °C é de 44.554,83 o que caracteriza um regime turbulento na seção de escoamento do rejeito da membrana. Esse valor para Re, implica em uma tensão de cisalhamento de 4,3677 kg/m.s<sup>2</sup>. Esses valores induzem à destruição do grânulo, seja por ação mecânica na unidade de bombeamento (espaço entre o estator e o rotor da bomba), seja por atrito no interior da própria membrana. Assim, deve-se considerar que em reatores anaeróbios associados com membranas, a característica do regime de escoamento, bem como da unidade de bombeamento devem ser muito bem avaliadas. Bombas com rotor aberto, pressão necessária e vazão suficiente para que o regime seja turbulento devem ser priorizadas. O regime turbulento irá facilitar a transferência de massa, impedindo a formação de um depósito de compostos sobre as paredes da membrana. Porém a tensão de cisalhamento deve ser a mínima necessária para que o regime turbulento seja alcançado. Para o experimento em questão, considerando-se a velocidade de 1m/s (dentro da faixa recomendada para que não ocorra deposição de sólidos em bombeamento), a vazão de alimentação seria de 138,55L/h para um Re = 8.535,73 (regime turbulento) o que provocaria uma tensão de cisalhamento de 0,93107 kg/m.s<sup>2</sup>, razoável e que diminuiria a ação de cisalhamento sobre os grânulos.

Outra consequência da diminuição da atividade metanogênica pela unidade de microfiltração está na avaliação da redução desta atividade devido à presença de compostos inibitórios, discutido nos itens 5.2.1., 5.2.2 e 5.2.3 que deve ser considerada sobre a atividade metanogênica após a ação da unidade de microfiltração.

### 5.3. Remoção de Metais

A remoção dos metais considerando-se a biosorção desses e conseqüente ação de rejeição pela ação de microfiltração foi analisada. O metal de maior interesse e que apresentou maior remoção foi o cromo. Segundo Theis e Hayes (1980), o cromo é fortemente fixado pela biomassa o que explica a excelente remoção deste metal pela microfiltração, visto que o tamanho molecular deste não seria suficiente para explicar tal rejeição.

A retenção de cromo no processo anaeróbio auxiliado com membranas ocorreu devido à retenção de biomassa, principalmente pela microfiltração. O cromo, no processo de curtimento, é utilizado na forma trivalente, o que faz com que, nos valores de pH em que o reator anaeróbio foi operado, este metal seja praticamente insolúvel. Em ambientes com potencial de oxi-redução redutor (como em reatores anaeróbios), o  $\text{Cr}^{3+}$  não é oxidado a  $\text{Cr}^{6+}$ , permanecendo na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , em sua maior parte, em valores de pH ao redor de 7,0. Desta forma, pode-se estabelecer que o principal mecanismo de retenção de cromo foi pela adsorção na biomassa, visto que o diâmetro de poro da membrana de microfiltração e de ultrafiltração é muito maior do que o tamanho de uma molécula de hidróxido de cromo III ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Nas três etapas estudadas, a eficiência de remoção de cromo foi superior a 95%, alcançando valores superiores a 99% em muitas determinações. Estas eficiências em muitos casos possibilitaram que fossem alcançados valores inferiores àqueles exigidos pelos órgãos ambientais para cromo total (0,5 mg/L).

Tabela 5.8: Valores médios de cromo e percentagem de remoção

| VALORES MÉDIOS DE CROMO |                    |                |                    |                |                    |                |
|-------------------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
|                         | 1ª Etapa<br>(mg/L) | REDUÇÃO<br>(%) | 2ª Etapa<br>(mg/L) | REDUÇÃO<br>(%) | 3ª Etapa<br>(mg/L) | REDUÇÃO<br>(%) |
| ALIMENTAÇÃO             | 44,49              |                | 30,44              |                | 39,80              |                |
| MICROFILTRAÇÃO          | 2,31               | 94,81          | 0,63               | 97,93          | 0,80               | 97,98          |
| REJEITO                 | 2,85               |                | 0,66               |                | 1,51               |                |
| ULTRAFILTRAÇÃO          | 2,16               | 6,49           | 0,36               | 42,86          | 0,82               | -2,50          |
| REDUÇÃO TOTAL(%)        |                    | 95,14          |                    | 98,82          |                    | 95,42          |

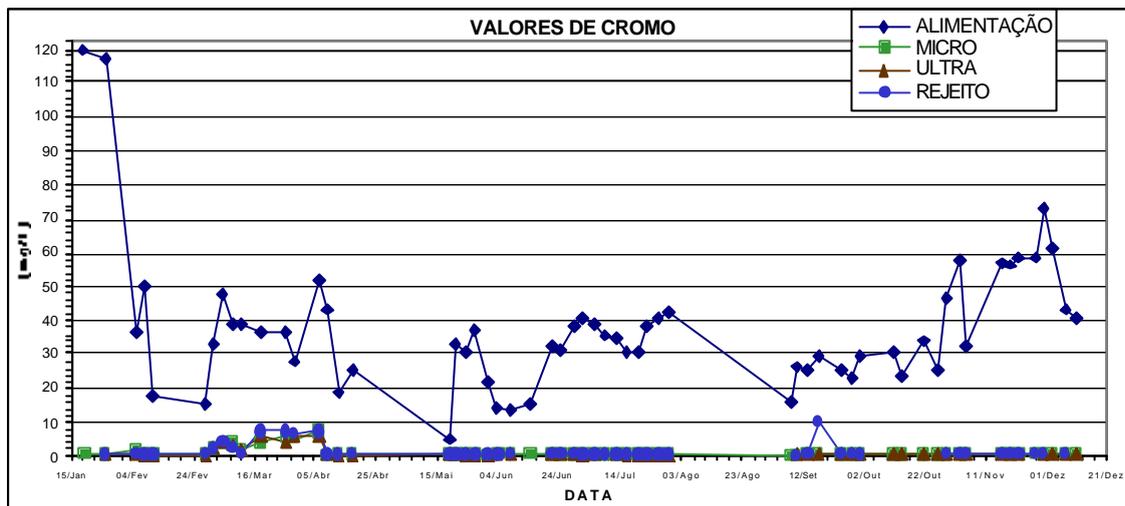


Figura 5.18.: Gráfico de valores de cromo

Com a conseqüente rejeição do cromo estabelece-se uma concentração interna no reator, deste composto, crescente ao longo do tempo e aumentando assim a relação cromo/biomassa até alcançar quantidades que possam ser significativamente tóxicas.

Na figura 5.19 é apresentado o comportamento da acumulação de cromo no reator. Nota-se que a acumulação é crescente ao longo do tempo. Na primeira etapa, houve uma tendência de a acumulação aproximar a um valor constante. Porém, o comportamento verificado na primeira etapa deveu-se à baixa carga de cromo afluyente ao reator ocasionada pela reduzida taxa de filtração verificada naquele período, o que foi corroborado através de testes de correlações, nos quais verificou-se que a acumulação de cromo foi fortemente influenciada pela concentração deste na alimentação do reator anaeróbio e pela carga de cromo (concentração na alimentação x vazão de alimentação).

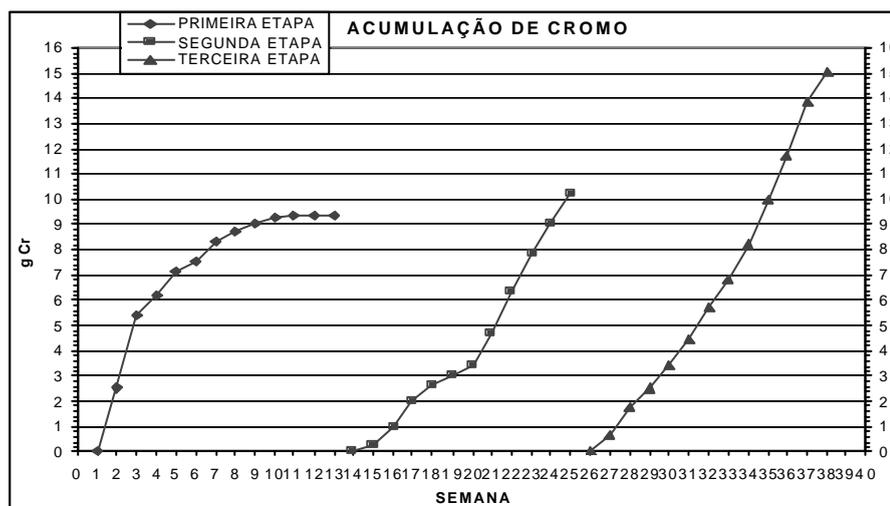


Figura 5.19.: Cromo acumulado no interior do reator

Tabela:5.9.:Correlação entre acumulação de cromo, vazão e concentração de cromo.

| CORRELAÇÃO ENTRE ACUMULAÇÃO DE CROMO, VAZÃO, CONCENTRAÇÃO E CARGA DE CROMO NA ALIMENTAÇÃO |                |               |                |
|---|----------------|---------------|----------------|
|   | PRIMEIRA ETAPA | SEGUNDA ETAPA | TERCEIRA ETAPA |
|   | ACUMULAÇÃO     | ACUMULAÇÃO    | ACUMULAÇÃO     |
| Q   | 0,43           | 0,36          | -0,27          |
| [Cr <sup>+3</sup> ]   | 0,92           | 0,81          | 0,97           |
| Q x [Cr <sup>+3</sup> ]   | 0,96           | 0,98          | 0,98           |

Na três etapas de estudo, foi verificado que a remoção de cromo foi significativa. A inibição do cromo sobre a atividade metanogênica comentada no item 5.2.1., permitiu obter um modelo que prediz, considerando a relação cromo/biomassa, qual o percentual de inibição da metanogênese. Como o fator de inibição que se manifesta mais rapidamente, dentre todos os estudados é aquele ocasionado pelo estresse mecânico, o modelo obtido será utilizado considerando a atividade metanogênica última (entendida como aquela que resiste à ação de cisalhamento sobre os grânulos).

Assim, para uma inibição de 50% da atividade metanogênica, é necessário uma relação Cromo:SVT de 16,03 e para 100% uma relação de 31,82. Tais valores são alcançados para 50% de inibição, na 2<sup>a</sup>, 7<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> semana para a primeira, segunda e terceira etapa e para 100% de inibição, na 11<sup>a</sup> e 9<sup>a</sup> semana na segunda e terceira etapa como é apresentado na figura 5.20.

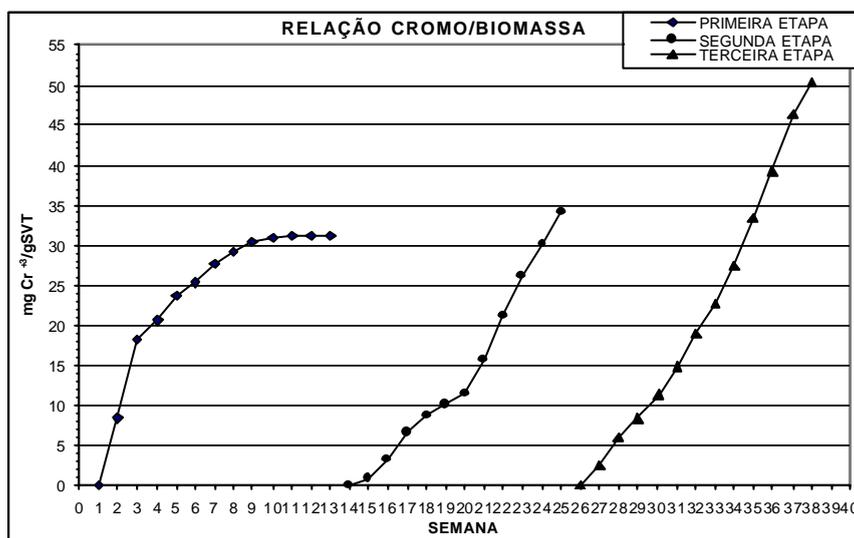


Figura 5.20.: Relação cromo/biomassa.

Com estes resultados pode-se concluir que o cromo, assim como o estresse mecânico, influenciou majoritariamente a metanogênese e foram, de forma associada, os principais fatores para a baixa produção de gás no processo. Porém, a remoção de matéria

orgânica, determinada como DQO, ocorreu devido à retenção dos compostos por meio físico (adsorção pela biomassa e retenção pelas membranas) e também por degradação microbiológica, seja via metanogênese, seja via bactérias redutoras de sulfato.

#### 5.4. Remoção de DQO

Relativamente à remoção de DQO, a unidade composta pelo reator anaeróbio mais a membrana de microfiltração não apresentou diferenças significativas, em seus valores médios, durante as três etapas do experimento. A remoção de DQO no reator anaeróbio e microfiltração deve-se à degradação microbiológica e retenção de substâncias por adsorção na biomassa, pois o diâmetro de poro da membrana de microfiltração não é suficientemente pequeno para reter fisicamente os compostos tanantes. A remoção de DQO filtrada deve-se, à atividade microbiana, bem como, possivelmente, à ocorrência de adsorção de corantes e taninos pela biomassa. Através da atividade microbiana também ocorre redução de DQO relacionada com a atividade das bactérias redutoras de sulfato. Estas bactérias podem remover a DQO, pois competem com as arqueas metanogênicas pelo substrato, seja na rota acetotrófica ou hidrogenotrófica. Também foi demonstrado que podem degradar compostos orgânicos mais complexos do que o acetato (Postgate, 1994), promovendo assim a geração de ácidos orgânicos no meio.

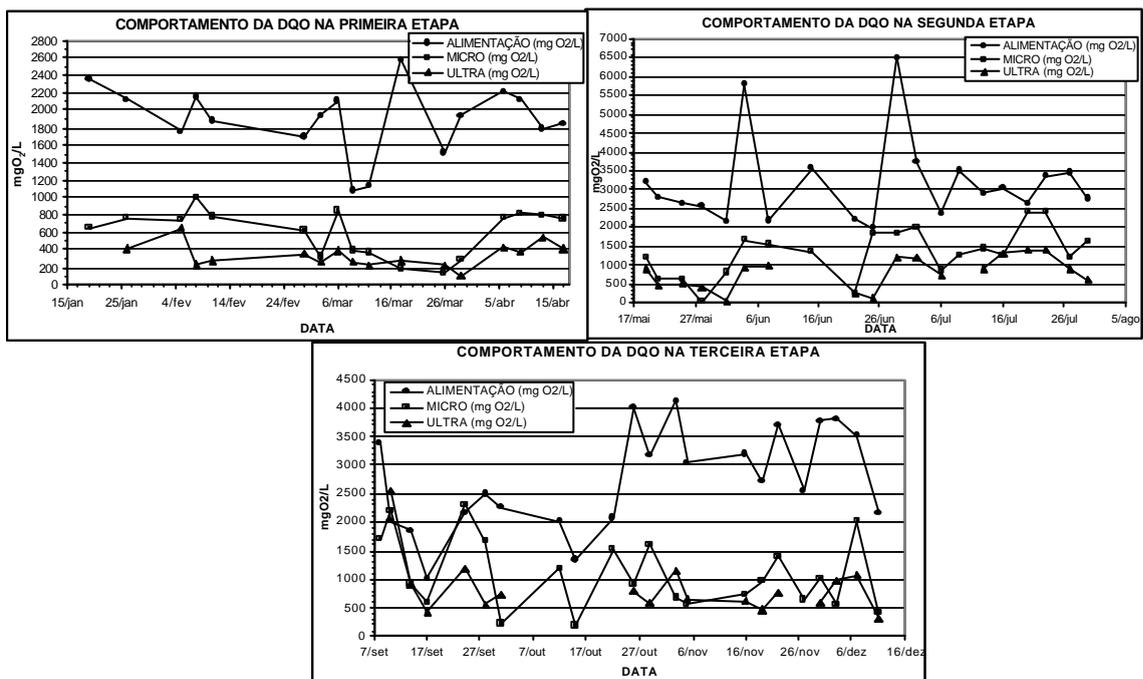


Figura 5.21.: Comportamento da DQO ao longo do tempo.

Na figura 5.21 nota-se que os menores valores de saída de DQO ocorreram na primeira etapa, tanto no conjunto reator anaeróbio-microfiltração como na operação de ultrafiltração. Tal comportamento está associado, possivelmente, aos tamanhos das moléculas e concentração dos compostos utilizados no processo industrial, presentes no efluente.

Tabela 5.10.: Valores médios de DQO ao longo do tempo.

| VALORES MÉDIOS DE DQO |                |             |               |             |                |             |
|-----------------------|----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|-------------|
|                       | PRIMEIRA ETAPA | REDUÇÃO (%) | SEGUNDA ETAPA | REDUÇÃO (%) | TERCEIRA ETAPA | REDUÇÃO (%) |
| ALIMENTAÇÃO (DQOT)    | 1895,92        |             | 3163,55       |             | 2749,27        |             |
| ALIMENTAÇÃO (DQOF)    | 1100,58        |             | 1888,55       |             | 1206           |             |
| MICROFILTRAÇÃO        | 604,24         | 68,13/45,10 | 1318,5        | 58,32/30,18 | 1094,90        | 60,17/9,21  |
| REJEITO               | 510,48         |             | 1451,79       |             | 1416,20        |             |
| ULTRAFILTRAÇÃO        | 342,62         | 43,30       | 752,84        | 42,90       | 848,00         | 22,55       |
| REDUÇÃO TOTAL(%)      |                | 81,93       |               | 76,20       |                | 69,15       |

Pela tabela 5.10 pode-se verificar que a remoção de DQO foi similar em todas as etapas, embora em níveis decrescentes de remoção. Tais aspectos podem ser creditados à atividade microbiana, já que não houve uma forte correlação entre remoção de DQO total e DQO filtrada com os parâmetros Sólidos Totais, Sólidos Voláteis totais, Taninos e Corantes. Já na operação de ultrafiltração, a redução de DQO pode ser creditada a retenção de macromoléculas tanantes devido à baixa concentração de corante presente no microfiltrado e sua pequena dimensão das moléculas quando comparado com o diâmetro do poro da unidade de ultrafiltração.

A produção de biogás foi rapidamente inibida durante o processo. Em 96 horas de funcionamento, praticamente não foi mais possível medir a vazão de produção de biogás. Quando confrontado os resultados da tabela 5.11 com o tempo de operação pode-se inferir que a maior causa desta redução da produção é o efeito da unidade de microfiltração. Isso é corroborado pelos resultados sobre o efeito da microfiltração na atividade metanogênica.

Tabela 5.11.: Produção de biogás.

| t (h) | Q gás (mL/h) |          |          |
|-------|--------------|----------|----------|
|       | 1ª ETAPA     | 2ª ETAPA | 3ª ETAPA |
| 0     | 33           | 36       | 32       |
| 48    | 15,25        | 14,75    | 16,25    |
| 72    | 2            | 2,125    | 2,29     |
| 96    | 0,625        | 0,5      | 0,42     |

No mesmo tempo dos registros de produção de biogás, ficou comprovado que a microfiltração diminui a atividade metanogênica em até 80%, enquanto que a relação mgCr/gSVT é menor que 5, ou seja, no máximo ocasiona uma redução de 15%, utilizando o modelo obtido através de testes de atividade metanogênica.

## 5.5. Remoção de Corantes

A remoção de corantes no experimento, ocorreu, majoritariamente no conjunto reator anaeróbio-microfiltração. Tal remoção não necessariamente reflete uma redução na DQO, visto que o processo anaeróbio tem uma característica de cindir as moléculas de corantes, transformando-as em compostos, que podem não ser degradados eficientemente via anaeróbia (Flores *et al.*, 1997), porém cessa a sua propriedade de conferir cor ao material ao qual o corante está associado. Flores *et al.* (1997), estabelece que quando se utiliza propionato, butirato ou etanol como cosubstrato ocorre um incremento na taxa de redução de corantes azóicos devido ao fato de que esses compostos são doadores de elétrons. Como sais orgânicos são comumente utilizados no processo de curtimento, recurtimento e de acabamento, o efluente de curtume possui na sua composição os co-substratos necessários para promover a redução de compostos azóicos em outros compostos intermediários como por exemplo, a anilina.

A figura 5.22 apresenta o comportamento da remoção percentual de corante no conjunto reator anaeróbio-microfiltração. Nota-se que salvo em cinco determinações, todas as outras estão acima de 70% de remoção. Além da transformação de corantes em compostos intermediários ou serem totalmente degradados, outro mecanismo é também a adsorção física pela biomassa, já que na estrutura do corante existem grupos auxócromos que possibilitam este fenômeno. A concentração média presente na alimentação para as três etapas estudadas foram, para a primeira etapa 258,96 mg/L +105,62, para a segunda etapa, 213,6 mg/L + 116,13 e para a terceira etapa 276,6 mg/L +- 70,95. A partir da análise destes valores, quando é aplicado o modelo de inibição obtido para corantes no item 5.2.2 ( $Y = 0,0401X + 30,211$ ) pode-se afirmar que a maior influência dos corantes na atividade metanogênica ocorreu na terceira etapa com 41,30% de inibição média.

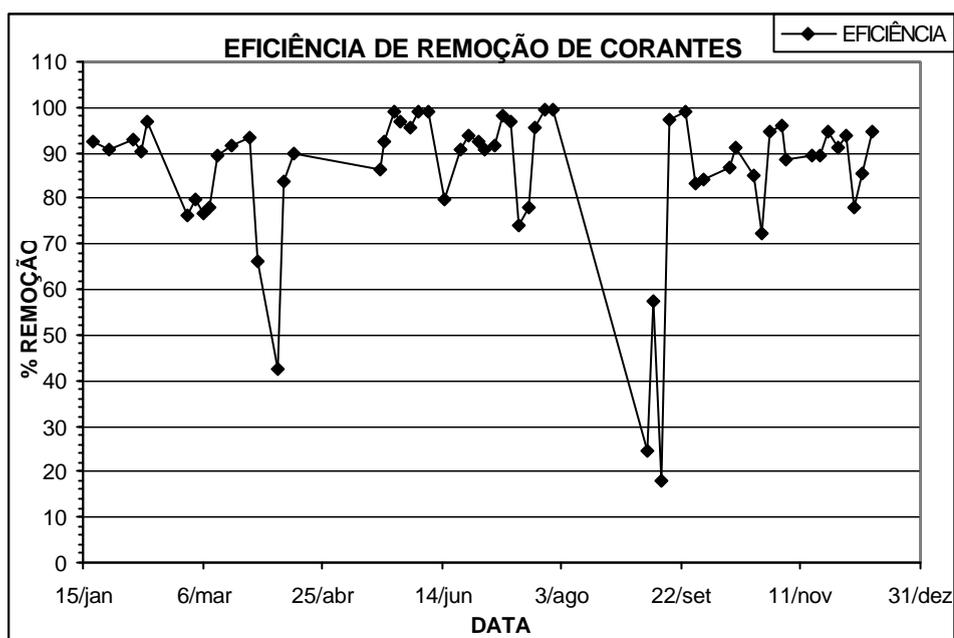


Figura 5.22: Remoção percentual de corante na primeira etapa.

Já na primeira e segunda etapa esta inibição média foi de 40,6% e 38,77% respectivamente. Quando se considera a relação corante:biomassa, obtêm-se valores de inibição esperada de 38%, 32% e 40%, para a primeira, segunda e terceira etapa, respectivamente. Conclui-se que para as concentrações de corantes encontradas, a concentração de biomassa no reator poderia ser mais elevada o que diminuiria o efeito inibitório destes compostos.

## 5.6. Remoção de Taninos

A remoção de taninos na primeira etapa foi a mais significativa das três etapas estudadas segundo dados médios apresentados na tabela 5.12.

Tabela 5.12.: Valores médios de taninos

| VALORES MÉDIOS DE TANINOS (mg/L) |                      |             |                      |             |                      |             |
|----------------------------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
|                                  | 1 <sup>a</sup> Etapa | REDUÇÃO (%) | 2 <sup>a</sup> Etapa | REDUÇÃO (%) | 3 <sup>a</sup> Etapa | REDUÇÃO (%) |
| ALIMENTAÇÃO                      | 135,25               |             | 124,28               |             | 75,26                |             |
| MICROFILTRAÇÃO                   | 32,02                | 76,32%      | 78,23                | 37,05%      | 60,07                | 20,20       |
| REJEITO                          | 38,55                |             | 83,25                |             | 58,05                |             |
| ULTRAFILTRAÇÃO                   | 15,97                | 50,12%      | 32,55                | 58,39%      | 43,58                | 27,45       |
| REDUÇÃO TOTAL(%)                 |                      | 88,20%      |                      | 73,81%      |                      | 42,10       |

A remoção de taninos ocorre por três mecanismos, ou seja, biodegradação no reator anaeróbio, adsorção de tanantes na biomassa devido a sua ação tanante que propicia uma ligação química entre estes e as proteínas dos microrganismos e retenção física, na operação de ultrafiltração. A importância da retenção física de taninos pela operação de ultrafiltração é importante pois propicia um maior tempo de permanência destas moléculas de lenta degradação, possibilitando um maior tempo para que sejam transformadas biologicamente. A figura 5.23 apresenta a performance do sistema quanto à eficiência de remoção em termos percentuais.

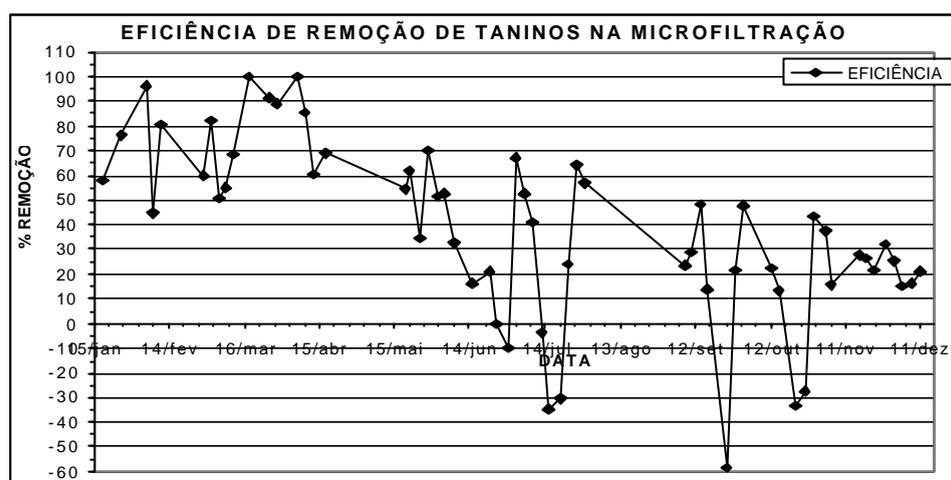


Figura 5.23.: Eficiência de remoção de taninos na microfiltração.

Nota-se que, no decorrer das três etapas, há uma tendência a redução da eficiência de remoção de taninos no conjunto reator anaeróbio-microfiltração. Tal fato pode ser creditado a composição destes compostos tanantes. Os taninos são compostos fenólicos cujos pesos moleculares são superiores a 500. Portanto, em uma mistura de taninos utilizados no processo de curtimento, pode-se encontrar os mais variados. Se no efluente existir uma percentagem muito elevada de taninos com baixo peso molecular, pode-se encontrar uma baixa eficiência na remoção destes, pois passariam através dos poros. Já, na ultrafiltração, com exceção da primeira etapa, sua performance na remoção de taninos foi superior ao conjunto reator anaeróbio-microfiltração, apesar da baixa eficiência de toda a estação piloto. Porém, a comparação entre as etapas é prejudicada devido à complexidade da mistura de taninos e sua variabilidade no decorrer do tempo.

Relativamente aos efeitos tóxicos, a concentração média de taninos na alimentação (tabela 5.12), quando associadas com os resultados dos ensaios de atividade metanogênica, indicam uma redução de 80% da AME, porém, não foi obtido modelo com  $R^2$  significativo, o que inviabiliza uma afirmação mais precisa. No entanto, quando estas concentrações são

comparadas com aquelas utilizadas por diversos autores (item 3.8.4.1.), nota-se que estão abaixo das concentrações encontradas para reduzir em 50% a metanogênese (Sheridan *et al.*, 1979).

## 5.7. pH e Alcalinidade

O monitoramento do pH durante as três etapas do experimento apresentou valores crescentes desde a alimentação até a saída do ultrafiltrado, tendo este comportamento uniforme na sua variação, como é apresentado na figura 5.24. Foram obtidos valores superiores a 8,0 no ultrafiltrado e no rejeito da operação de ultrafiltração.

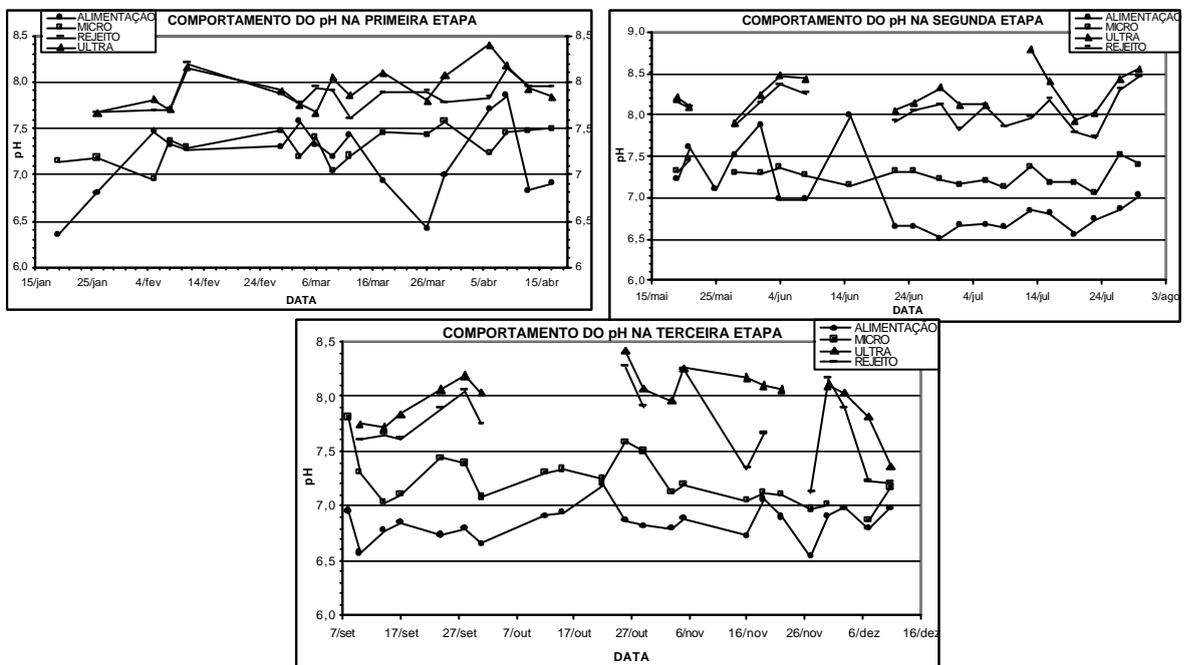
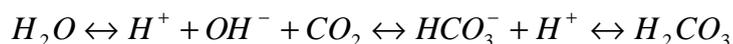


Figura 5.24.: Comportamento do pH durante o experimento.

Tal comportamento deve-se, em parte, ao aumento de alcalinidade devido à ação microbológica no reator anaeróbio e também à ação de compressão e descompressão nas unidades de microfiltração e ultrafiltração.

A compressão e descompressão que as alimentações das unidades de micro e ultrafiltração estão sujeitas podem provocar uma alteração no equilíbrio das espécies químicas envolvidas na alcalinidade ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). O efeito da compressão pode alterar o equilíbrio do sistema carbônico, solubilizando maior quantidade de  $\text{CO}_2$  o que é explicado pela Lei de Henry. Quando ocorre a descompressão, o  $\text{CO}_2$  é liberado, provocando uma

alteração das espécies e o surgimento da OH<sup>-</sup> livre, o que explica os valores de pH maiores que 8,0 encontrados principalmente no ultrafiltrado.



Quando ocorre a descompressão, o CO<sub>2</sub> evolui e a hidroxila pode então combinar-se com os íons Na<sup>+</sup>, formando uma base forte no meio. A concentração média de Na<sup>+</sup> encontrada na alimentação permite que ocorra a formação de hidróxido de sódio até 0,01 N. Esta concentração é suficiente para aumentar o pH do microfiltrado e ultrafiltrado até 11. Obviamente como o efluente, seja bruto, seja do microfiltrado ou ultrafiltrado não é uma substância pura, outros fatores influenciam no pH final, tais como a própria presença de ácidos orgânicos e a presença de CO<sub>2</sub> que irão competir pelo Na<sup>+</sup>, neutralizando parte da potencial formação de hidróxido de sódio.

Este comportamento é benéfico ao processo visto que parte do rejeito da ultrafiltração juntamente com o microfiltrado é recirculado ao reator anaeróbio, propiciando uma neutralização no pH do processo anaeróbio.

## 5.8. Remoção de Sólidos

A redução média de sólidos totais, obtida em todo o processo variou entre 42,03% e 63,23%, nas três etapas estudadas. A relativa pequena remoção deveu-se ao fato de que efluentes de curtume apresentam uma significativa concentração de sólidos dissolvidos, sejam fixos ou voláteis, devido ao uso de diversos sais no decorrer do processo, seja de curtimento ou de acabamento.

Tabela 5.13.: Valores médios de sólidos totais

| <b>VALORES MÉDIOS DE SÓLIDOS TOTAIS (mg/L)</b> |                         |                |                         |                |                         |                |
|--|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
|  | 1 <sup>a</sup><br>Etapa | REDUÇÃO<br>(%) | 2 <sup>a</sup><br>Etapa | REDUÇÃO<br>(%) | 3 <sup>a</sup><br>Etapa | REDUÇÃO<br>(%) |
| ALIMENTAÇÃO                                    | 1.943,64                |                | 2.168,00                |                | 2.972,41                |                |
| MICROFILTRAÇÃO                                 | 1.085,88                | 44,13          | 1.473,05                | 32,05          | 1.963,50                | 34             |
| REJEITO  | 1.127,50                |                | 1.616,42                |                | 1.720,14                |                |
| ULTRAFILTRAÇÃO                                 | 714,69                  | 34,20          | 1.256,67                | 14,70          | 1.331,43                | 32             |
| REDUÇÃO<br>TOTAL(%)                            |                         | 63,23          |                         | 42,03          |                         | 55,21          |

Já a remoção de sólidos suspensos pode ser creditada como sendo de 100%. Assim, a retenção de biomassa, expressa como sólidos suspensos voláteis, foi considerada como 100%.

Essa elevada eficiência é obtida porque o diâmetro do poro das membranas utilizadas na análise de sólidos suspensos é de 0,45  $\mu\text{m}$ , enquanto que o diâmetro do poro na membrana utilizada na operação de microfiltração foi de 0,2  $\mu\text{m}$ . Isso significa uma diferença que as membranas para análise podem conter somente sólidos que sejam 2,25 vezes maior do que a membrana cerâmica utilizada. Logo, os sólidos totais referente a eficiência da unidade de ultrafiltração é relativo somente aos sólidos dissolvido totais.

Quando a análise dos resultados é realizada relativamente aos sólidos voláteis, percebe-se um incremento na eficiência de remoção, conforme os valores apresentados na tabela 5.14. A eficiência média na operação de microfiltração foi praticamente uniforme, em todas as etapas. Isto pode ser creditado à função da microfiltração no processo, que era justamente reter a biomassa. Juntamente com a biomassa, foi retido o cromo, substâncias corantes e agentes tanantes aderidos a biomassa.

Tabela 5.14.: Valores médios de sólidos voláteis.

| VALORES MÉDIOS DE SÓLIDOS VOLÁTEIS (mg/L) |          |             |          |             |          |             |
|---|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
|   | 1ª Etapa | REDUÇÃO (%) | 2ª Etapa | REDUÇÃO (%) | 3ª Etapa | REDUÇÃO (%) |
| ALIMENTAÇÃO                               | 1.065,65 |             | 1.113,25 |             | 1.382,5  |             |
| MICROFILTRAÇÃO                            | 439,65   | 58,74       | 462,15   | 58,50       | 577,1    | 58,26       |
| REJEITO                                   | 337,75   |             | 469,74   |             | 723,18   |             |
| ULTRAFILTRAÇÃO                            | 266,69   | 39,34       | 335,00   | 27,50       | 469,53   | 18,64       |
| REDUÇÃO TOTAL(%)                          |          | 74,50       |          | 69,91       |          | 66,04       |

A operação de ultrafiltração retém compostos com tamanhos entre 0,005  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ .

Desta forma, compostos com tamanhos moleculares menores que 0,005  $\mu\text{m}$  não foram retidos pela membrana de ultrafiltração. Estes compostos são compostos orgânicos como ácidos e tanantes de baixo peso molecular que não se fixaram a biomassa.

A eficiência da remoção dos sólidos fixos é menor quando comparada com os sólidos voláteis. Tal comportamento é explicado pela dificuldade de fixação desses sólidos, com exceção do cromo, pela biomassa na etapa de microfiltração.

Tabela 5.15.: Valores médios de sólidos fixos.

| VALORES MÉDIOS DE SÓLIDOS FIXOS |          |             |          |             |          |             |
|---------------------------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
|                                 | 1ª Etapa | REDUÇÃO (%) | 2ª Etapa | REDUÇÃO (%) | 3ª Etapa | REDUÇÃO (%) |
| ALIMENTAÇÃO                     | 877,00   |             | 1.054,80 |             | 1.590,05 |             |
| MICROFILTRAÇÃO                  | 646,24   | 26,31%      | 1.010,99 | 4,15%       | 1.479,90 | 6,93%       |
| REJEITO                         | 789,75   |             | 1.076,80 |             | 1.593,00 |             |
| ULTRAFILTRAÇÃO                  | 448,06   | 30,67%      | 863,00   | 14,64%      | 1.175,20 | 20,60%      |
| REDUÇÃO TOTAL(%)                |          | 48,91%      |          | 18,18%      |          | 26,09%      |

Esse comportamento é observado na tabela 5.15, onde as menores médias estão na etapa de microfiltração.

A eficiência na ultrafiltração é devida ao efeito de auxiliar de filtração que podem ter os compostos orgânicos retidos, como as substâncias tanantes. Esse efeito pode permitir que os sólidos fixos possam ser retidos por essa camada (também responsável pelo “fouling”).

## 5.9 Comportamento Hidrodinâmico das Unidades de Micro e Ultrafiltração.

O comportamento hidrodinâmico das membranas de micro e ultrafiltração foi estudado com o objetivo de estabelecer parâmetros operacionais para o tratamento de efluentes de curtume de acabamento considerando-se os possíveis efeitos de “fouling” que os insumos utilizados, principalmente corantes e taninos, podem acarretar.

### 5.9.1. Unidade de Microfiltração.

Os valores médios do fluxo de permeado da membrana de microfiltração foram praticamente os mesmos nas três etapas, com exceção do período após a limpeza química da primeira etapa independentemente da pressão aplicada, como é apresentado na tabela 5.16.

Tabela 5.16.: Valores médios de fluxo de permeado na microfiltração

|                 |              | FLUXO  |         |               |         |
|-----------------|--------------|--------|---------|---------------|---------|
| ETAPA           |              | J REAL |         | J NORMALIZADO |         |
|                 |              | MÉDIA  | DPADRÃO | MÉDIA         | DPADRÃO |
| <b>PRIMEIRA</b> | INÍCIO       | 156,64 | 23,73   | 121,40        | 33,46   |
|                 | APÓS LIMPEZA | 73,48  | 23,98   | 56,18         | 18,98   |
| <b>SEGUNDA</b>  |              | 163,10 | 35,06   | 123,32        | 26,23   |
| <b>TERCEIRA</b> | INÍCIO       | 158,62 | 6,33    | 119,21        | 4,76    |
|                 | APÓS LIMPEZA | 157,32 | 12,25   | 118,23        | 9,21    |

Na figura 5.25, pode-se verificar que o próprio comportamento do fluxo de permeado, com valores normalizados, independentemente do fluxo inicial (com água deionizada) e da pressão aplicada, tende a um valor médio. Tal similaridade também ocorre nos valores de permeabilidade hidráulica e resistência da membrana.

As permeabilidades das membranas de micro e ultrafiltração caem bruscamente, quando são comparados os valores de permeabilidades obtidos com água deionizada e àqueles obtidos durante os períodos de operação. O comportamento ao longo do período de operação

pode ser observado nos gráficos do anexo 9. Na microfiltração, essa queda da permeabilidade é ocasionada, principalmente, pela deposição de biomassa, ou seja, o fenômeno que governa é a concentração de polarização. Efeitos provocados pelo “fouling” irreversível não são muito significativos na operação de microfiltração devido ao tamanho molecular dos compostos utilizados no processo industrial dos curtumes de acabamento e ao tipo de material da própria membrana (cerâmica). Esse comportamento é creditado primeiro pelo diâmetro de poro (0,2 µm) que possibilita a retenção física de compostos acima de 400.000 D. Isto significa que é cerca de 20 vezes menor do que o diâmetro médio das células (4 µm) e assim a microfiltração é responsável pela retenção total de biomassa. A existência de compostos com peso molecular tão elevado em efluente de curtume de acabamento é praticamente nula, assim, a camada gel formada na superfície da membrana é baseada na própria biomassa e compostos aderidos a biomassa, como taninos, corantes e o íon cromo.

Tabela 5.17.: Valores médios de permeabilidade da membrana de MF

|                 |              | PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS DE MF E UF ( $K_i \times 10^{-16}$ ) |         |               |                |         |               |
|-----------------|--------------|---|---------|---------------|----------------|---------|---------------|
|                 |              | MICROFILTRAÇÃO  |         |               | ULTRAFILTRAÇÃO |         |               |
| ETAPA           |              | MÉDIA   | DPADRAO | VALOR INICIAL | MÉDIA          | DPADRAO | VALOR INICIAL |
| <b>PRIMEIRA</b> | INÍCIO       | 0,67  | 0,19    | 3,74          | 0,21           | 0,06    | 2,473         |
|                 | APÓS LIMPEZA | 0,31  | 0,11    | 3,937         | 0,25           | 0,40    | 1,747         |
| <b>SEGUNDA</b>  | INÍCIO       | 0,68  | 0,15    | 3,416         | 0,36           | 0,12    | 1,512         |
|                 | APÓS LIMPEZA |   |         |               | 0,51           | 0,26    | 1,674         |
| <b>TERCEIRA</b> | INÍCIO       | 0,66  | 0,03    | 4,383         | 0,29           | 0,21    | 1,49          |
|                 | APÓS LIMPEZA | 0,65  | 0,05    | 5,166         | 0,27           | 0,14    | 1,182         |

Outro fator, observado por Choo e Lee (1998), é quanto à redução do diâmetro médio dos grânulos de biomassa anaeróbia. Essa redução, ocasionada pelo cisalhamento provocado pelo número de Reynolds excessivamente elevado, ocorre nos primeiros ciclos de bombeamento, interferindo inclusive na atividade metanogênica, como comentado no item 5.2.4. Estes autores observaram que, quanto menor o diâmetro do grânulo, maior foi a redução no fluxo de permeado e a redução de fluxo obedeceu um modelo exponencial, o que corrobora os comportamentos observados. Já na operação de ultrafiltração, a queda da permeabilidade pode ser creditada à adsorção dos compostos orgânicos, principalmente substâncias tanantes, em toda a espessura da membrana.

A correlação calculada entre a resistência ao fluxo, formada ao longo do tempo de operação e o fluxo de permeado na unidade de microfiltração, não apresentou valores consideráveis. Na primeira etapa foi de -0,79 e -0,67 para antes e após a limpeza química. Na segunda etapa a correlação foi de -0,75. Isso pode indicar que outros fatores afetaram o fluxo, na primeira e segunda etapa que não o surgimento das resistências relativas a camada gel e

“fouling”, além da intrínseca à membrana. Na terceira etapa, as correlações encontradas foram  $-0,99$  e  $-0,96$ . Essa diferença de comportamento entre as etapas pode ser explicada pela grande heterogeneidade de compostos no efluente de curtume de acabamento e a dificuldade de manter uma composição constante ao longo da operação. Concomitantemente a redução de fluxo, ocorre um aumento significativo na resistência ao fluxo também nos primeiros momentos da operação.

O fluxo da unidade de microfiltração teve a maior redução nos primeiros momentos de operação (primeiro dia de operação). Considerando todas as etapas, a menor redução percentual ocorreu na segunda etapa (73% na segunda etapa), porém, nas outras etapas a redução inicial foi de 80% e 87% na primeira etapa e 83,6% e 84,6% na terceira etapa. O fluxo de permeado se estabiliza dentro de uma faixa de valores, como mostra os gráficos da figura 5.17.

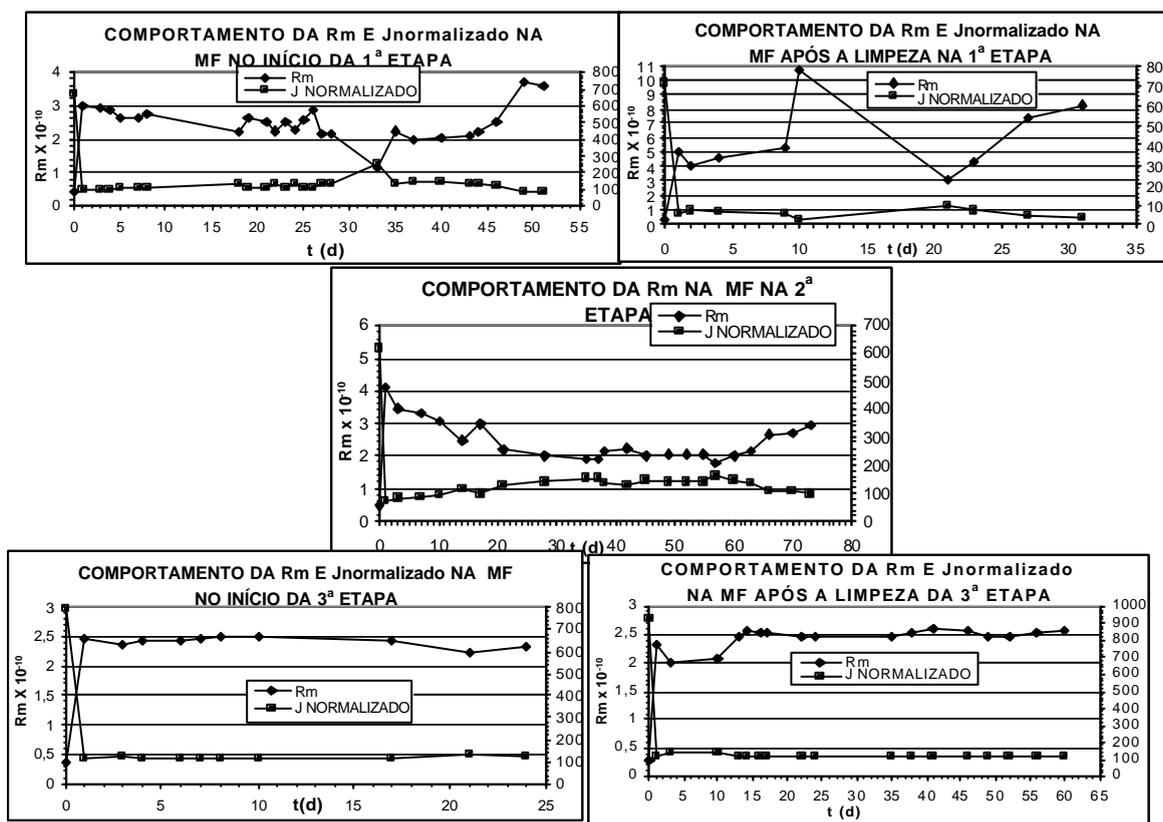


Figura 5.25.: Comportamento da  $R_m$  e  $J$  normalizado na unidade de microfiltração.

Apesar da limpeza química ser efetuada dentro das recomendações técnicas, na superfície da membrana, bem como na seção transversal desta, restava material orgânico depositado. Assim, eram esperados valores menores para a permeabilidade inicial, após cada limpeza. No entanto, observa-se um comportamento contrário (ver valores iniciais na tabela

5.17) o que implica em dizer que algo ocorreu na unidade de microfiltração. Analisando-se a figura 5.26, encontram-se poros com abertura de até  $0,5 \mu\text{m}$ , valor bem maior do que a média de  $0,2 \mu\text{m}$  o que pode explicar este aumento de permeabilidade na membrana de microfiltração, ou seja, a existência de compostos inorgânicos podem ter ocasionado um efeito de abrasão, desgastando a superfície da membrana e abrindo os poros. Estes compostos inorgânicos podem ser originados pela presença de cálcio, juntamente com íons sulfatos, hidroxilas, carbonatos formando sulfato de cálcio, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, que são altamente insolúveis. Somado a velocidade de escoamento ( $4,69 \text{ m/s}$ ) o efeito de abrasão é factível.

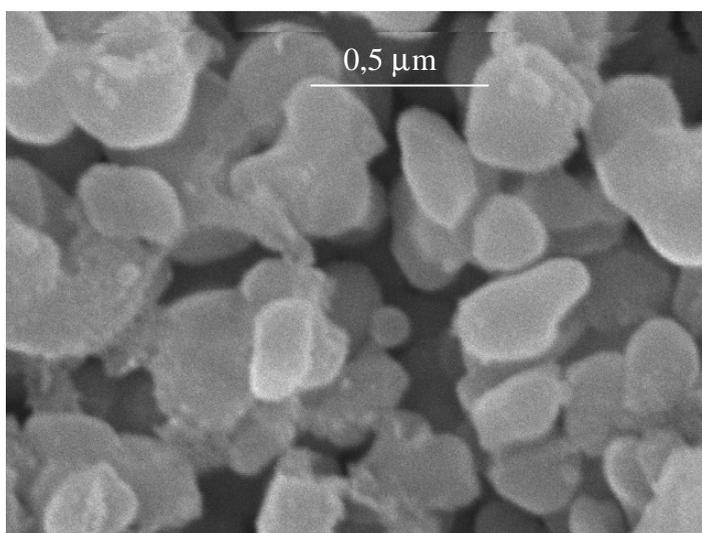


Figura 5.26.: Vista de topo da membrana de microfiltração  
Largura =  $4 \mu\text{m}$ , Ampliação 33.000 X

Os compostos que ficam aderidos a membrana, tanto na superfície desta como na sua seção transversal, como mostra a figura 5.27 seria o causador do “fouling” irreversível e possibilitaria a redução de fluxo inicial bem como o estabelecimento de uma forma segura da resistência devido a este fenômeno. A figura 5.27b apresenta uma camada de material orgânico depositado sobre a sua superfície, com uma espessura de  $2,9456 \mu\text{m}$ . Na figura 5.27a, percebe-se que este material está adsorvido sobre toda a seção transversal da membrana, modificando inclusive a visualização da seção quando se compara com uma foto da membrana antes de ser utilizada como é apresentada na figura 4.3.

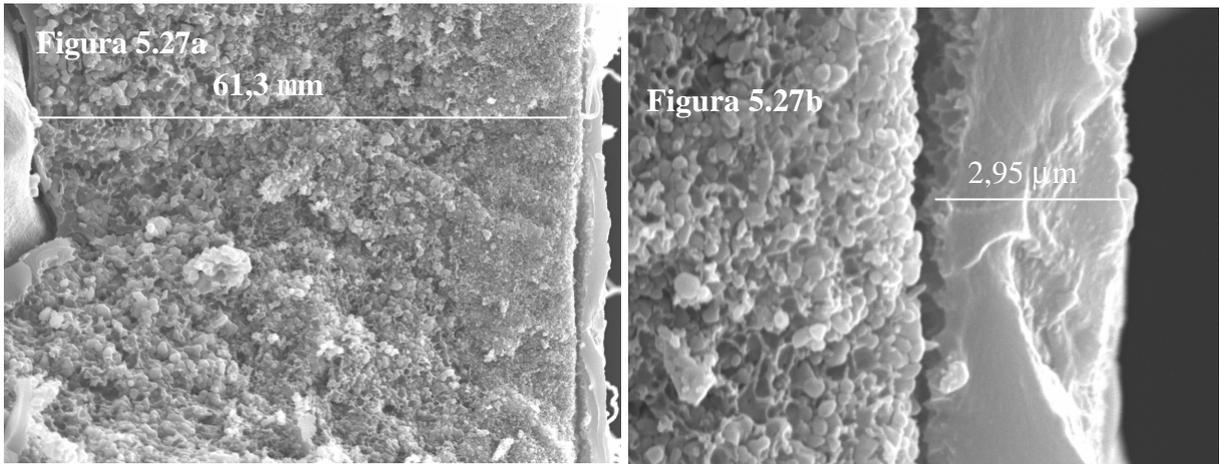


Figura 5.27.: Vista da seção transversal da membrana de microfiltração após a limpeza química

Figura 5.27a: Ampliação de 1.900 X . Figura 5.27b: Ampliação de 15.000 X

Essa adsorção ocorre em toda a estrutura da membrana o que diminui grandemente a permeabilidade desta. Este fenômeno, associado ao efeito da biomassa, reduz significativamente a permeabilidade da membrana nos primeiros momentos de operação, porém atinge um valor médio e estabiliza-se em torno deste, o que possibilita concluir que essa adsorção é total e completa em toda a espessura da membrana. Assim, após alcançar este valor, a adsorção dos compostos na membrana não aumenta o efeito do “fouling” adsortivo com conseqüente queda da permeabilidade

Já na unidade de ultrafiltração, a diminuição da permeabilidade da membrana, ocorre preponderantemente devido ao efeito do “fouling” ocasionado pela adsorção dos compostos.

Assim, tanto o “fouling” reversível, quanto o irreversível, é ocasionado pela adsorção de compostos orgânicos, principalmente substâncias tanantes, na membrana. A figura 5.28 apresenta fotos da membrana de ultrafiltração após a limpeza química, onde se verifica como ocorre essa adsorção em toda a estrutura.

Como na membrana de ultrafiltração já não existe mais biomassa, todo o processo que ocasiona a diminuição da permeabilidade é dominado pelo “fouling” adsortivo devido a presença de compostos tanantes. Minhalma e Pinho (2001), estudaram a influência de diversos compostos tanantes e concluíram que o composto mais hidrofóbico (ácido elágico) foi o mais retido, isto é, aquele que apresentou uma maior capacidade de adsorção junto a membrana, independentemente do diâmetro de poro utilizado. Tal fato corrobora a análise realizada visto que no permeado da microfiltração não há concentração significativa de outro composto com peso molecular suficientemente elevado para provocar este fenômeno.

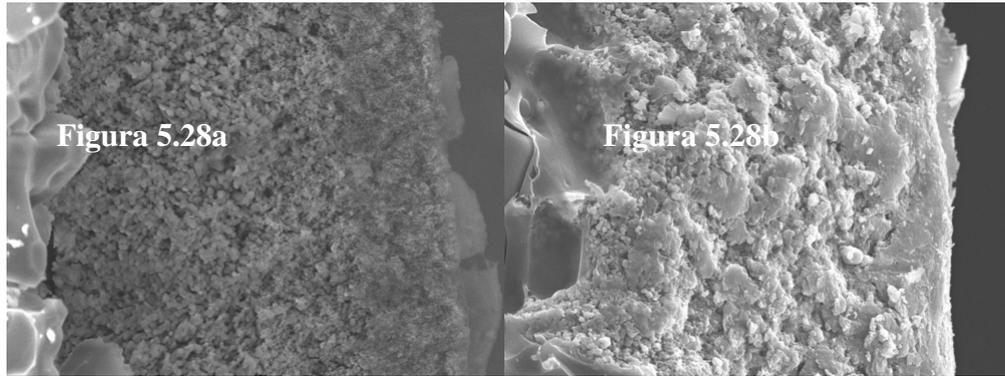


Figura 5.28.: Vista da seção transversal da membrana de ultrafiltração. Figura 5.28a e 5.28b: Ampliação de 1.600 X.

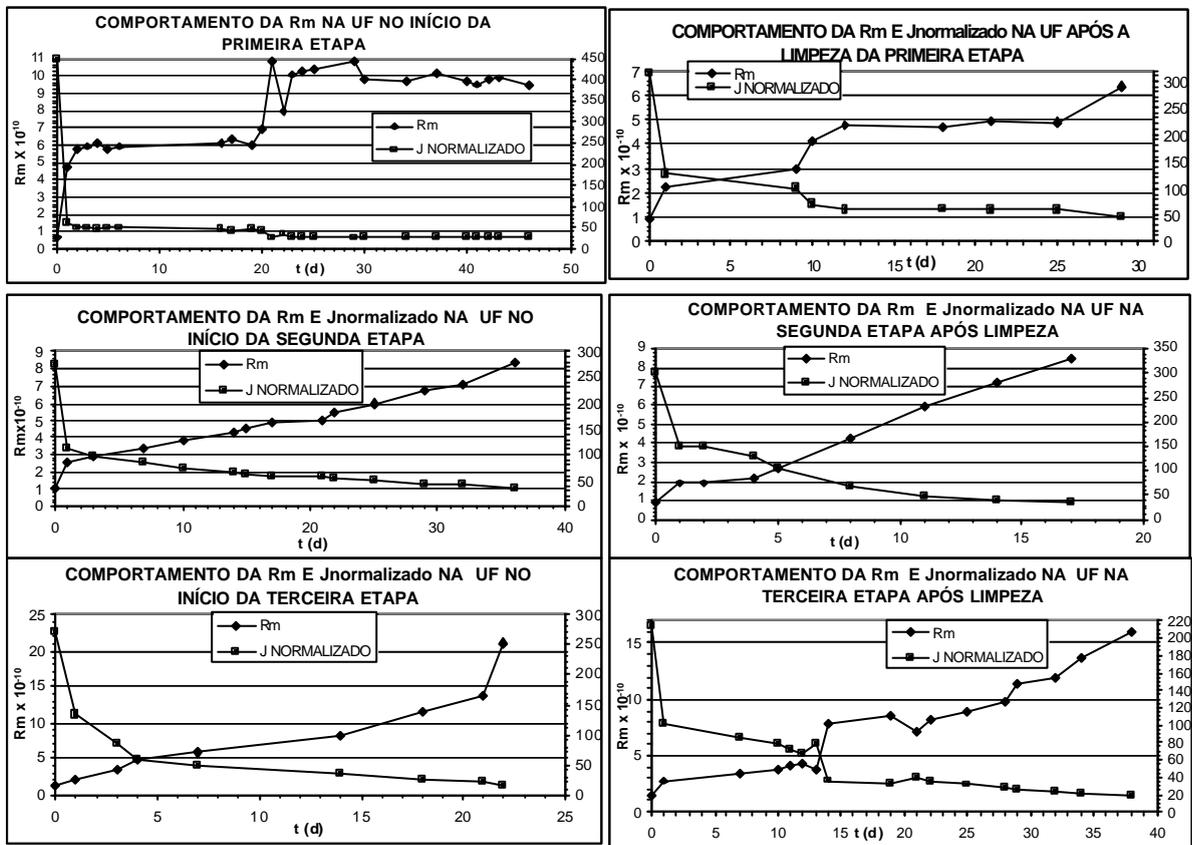


Figura 5.29.: Comportamento da  $R_m$  e  $J$  normalizado na unidade de ultrafiltração

O fluxo de permeado da unidade de ultrafiltração obedece a um comportamento diferente daquele observado na unidade de microfiltração. Enquanto nesta o fluxo cai abruptamente em um primeiro momento para permanecer oscilando em torno de valor médio, a queda inicial do fluxo de permeado da ultrafiltração situou-se entre 50% e 60%, excetuando-se a primeira etapa onde ocorreu uma queda inicial de 86,25% porém, a queda de fluxo é contínua, alcançando um máximo de 94,95%. Essa queda contínua no fluxo é bem

correlacionada com a resistência formada no período de operação. A correlação foi de -0,69 e -0,95 na primeira etapa, -0,94 na segunda etapa e -0,80 e -0,92 na terceira etapa. A hipótese de que essa resistência ao fluxo seja devido a adsorção na membrana, é corroborada pela análise da membrana, utilizando MEV.

A correlação entre a resistência formada no decorrer dos períodos de operação da unidade de ultrafiltração e o fluxo de permeado, apresentou valores que corroboram a influência de poucos compostos para a formação da resistência ao fluxo além da intrínseca da membrana.

### 5.9.2 Índice Modificado de “fouling” (MFI)

O índice modificado de “fouling” é baseado na formação da torta sobre a superfície da membrana. Assim este índice é variável ao longo do tempo, principalmente na formação da torta. Porém, seu valor tende a um patamar quando a influência da pressão é nula sobre a torta, ou seja, a torta é incompressível. Os valores calculados, durante o experimento, permitem observar uma variabilidade durante as etapas e também entre as etapas. A tabela 5.18 apresenta os valores de MFI obtidos.

Tabela 5.18.: Valores de MFI

| MFI            |          |          |          |
|----------------|----------|----------|----------|
| ULTRAFILTRAÇÃO |          |          |          |
|                | 1ª ETAPA | 2ª ETAPA | 3ª ETAPA |
| INÍCIO         | 3.131    | 1261,5   | 5.548,40 |
| APÓS LIMPEZA   | 1.038,80 | 3.218,60 | 4.181    |
| MICROFILTRAÇÃO |          |          |          |
|                | 1ª ETAPA | 2ª ETAPA | 3ª ETAPA |
| INÍCIO         | 70,39    | -22,88   | 253,62   |
| APÓS LIMPEZA   | 1.057,10 |          | 82       |

Os resultados apresentados indicam que o MFI da ultrafiltração é bem superior ao da microfiltração. Isso é esperado, pois há uma maior interação entre os compostos orgânicos e a membrana de ultrafiltração, ocasionado pela retenção física mais efetiva desses compostos que provoca um efeito adsortivo significativo. Esse efeito é denominado de “fouling” adsortivo. A figura 5. 30 apresenta o comportamento do MFI ao longo do tempo de operação.

Observa-se que, após uma queda acentuada nos primeiros momentos de operação, ocasionada pelo efeito de bloqueamento dos poros, isto é, pela deposição inicial de material, seja de compostos, seja de biomassa, os valores de MFI tende a um valor médio algumas

vezes não observado. Esses efeitos podem ser devido à ação de pressão sobre a torta, que é compressível, e também pela variabilidade da concentração de sólidos e de compostos presentes no efluente. A existência de sólidos suspensos pode minimizar o efeito das substâncias coloidais, pois estas não são significantes devido ao tamanho de poro da membrana de microfiltração que possibilita a retenção somente daquelas que estão aderidas à biomassa.

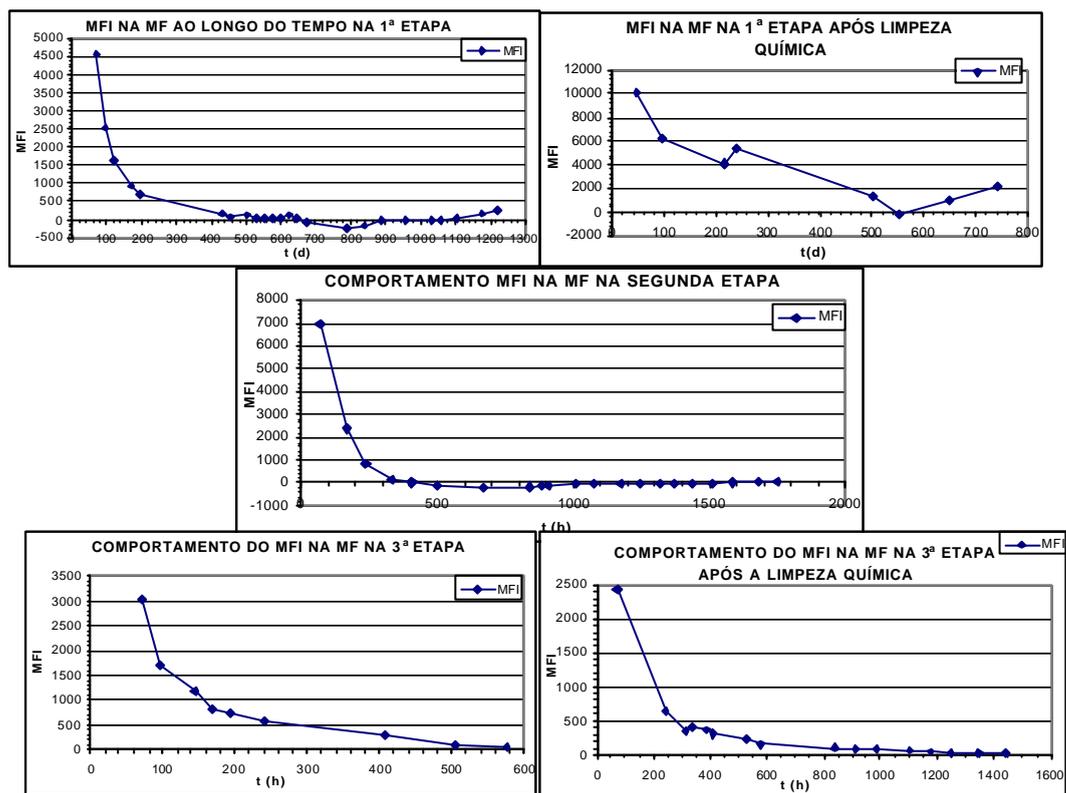


Figura 5.30.: Comportamento do MFI na microfiltração ao longo do tempo.

Já na operação de ultrafiltração, não há a presença de sólidos suspensos. Assim o efeito da pressão e de substâncias coloidais pode ser mais observado e significativo, como mostra a figura 5.31.

Embora a tendência seja a mesma daquela observada na operação de microfiltração, a variabilidade do MFI é mais acentuada devido ao efeito da pressão e das substâncias coloidais, principalmente os taninos. A correlação entre o aumento dos valores de MFI ao longo do período de operação na terceira etapa e a concentração de taninos no permeado, apresenta um valor de 0,63. Isto representa uma influência da concentração de taninos sobre o MFI, porém não é a única a explicar tal comportamento.

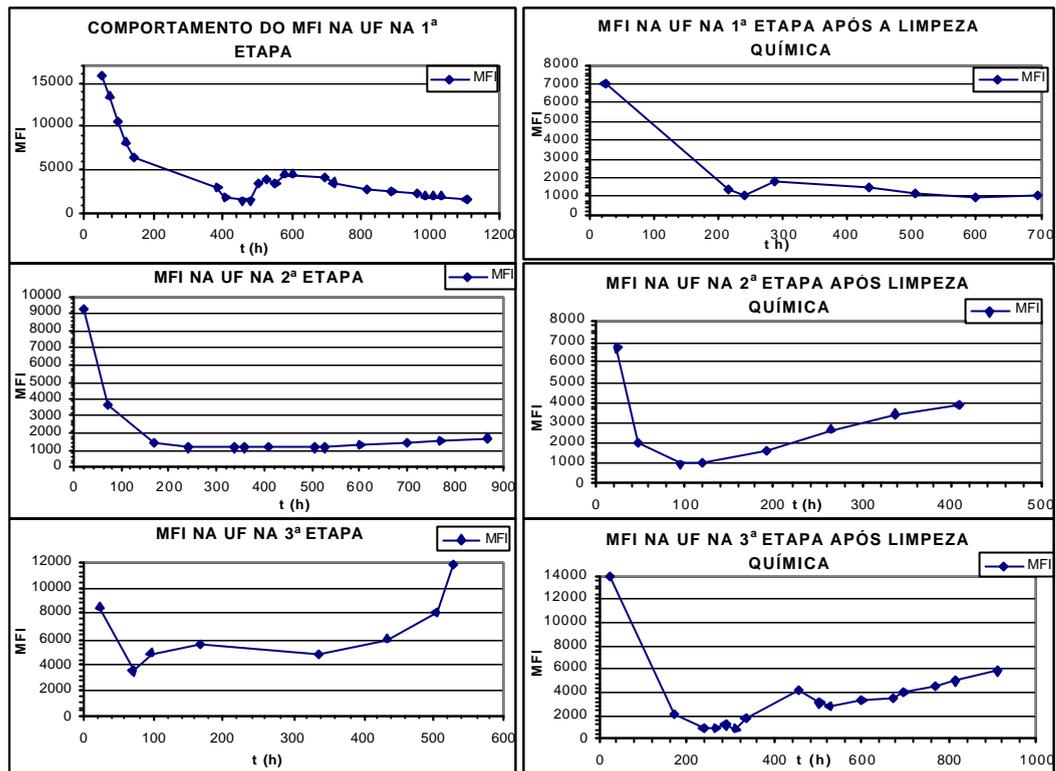


Figura 5.31.: Comportamento do MFI na ultrafiltração ao longo do tempo.

Um efeito que não é representado quando se utilizam métodos analíticos não específicos, para alguns compostos, é o do peso molecular. Sabe-se que os taninos utilizados em processos de curtimento não são substâncias puras, mas sim uma diversidade de compostos com uma faixa de peso molecular bem ampla. Esta faixa pode ir a mais de 10.000 D e a faixa de peso molecular com características tanantes é de 500 a 3.000. Desta forma, a análise de taninos ao não transmitir informações mais específicas não permite estabelecer conclusões mais seguras. O efeito da pressão pode causar uma compressão na torta formada, aumentando assim o efeito de “fouling”. A variação da pressão pode também resultar em variações na compressibilidade da torta, provocando uma variação no MFI como é apresentado na figura 5.31.

## 6.CONCLUSÕES

No decorrer deste experimento, foram abordados diversos tópicos referentes ao entendimento do tratamento de efluentes de curtumes de acabamento associados com membranas de micro e ultrafiltração. Métodos analíticos foram desenvolvidos e otimizados. Um novo método de cálculo da atividade metanogênica foi proposto e a performance de um reator anaeróbio de mistura completa associado a um sistema de membranas foi avaliada, com as implicações decorrentes da escolha de tal processo.

Os testes de toxicidade utilizando atividade metanogênica possibilitaram estabelecer, com segurança, as concentrações máximas que são admissíveis no reator anaeróbio, bem como a relação entre concentração do composto:concentração de biomassa na qual o processo entra em colapso. Desta forma, foi possível estabelecer que, para o cromo, independentemente da concentração de biomassa utilizada, para a relação  $[\text{Cr}^{3+}]/\text{SVT}$  de 16,7 ocorre redução de 50% na atividade metanogênica acetoclástica e, quando esta relação atinge 31,82, cessa a atividade metanogênica acetoclástica. A determinação desta relação, bem como a análise do acúmulo de cromo reveste-se de grande importância, pois pode-se estabelecer, antecipadamente, quando deve-se efetuar o descarte da biomassa ou parte da biomassa, evitando um possível colapso no reator ocasionado pela toxicidade do cromo.

Para o corante IRGADERM, a concentração responsável pela redução de 50% a atividade metanogênica é 460,77 mg/L para a faixa de concentração de biomassa de 4.500 mg/L a 5.000 mg/L de SVT e de 493,49 mg/L para a faixa de 6.200 mg/L a 7.500 mg/L de SVT. Como a concentração máxima de corante em efluente industrial de curtume de acabamento equalizado pode atingir até 200 mg/L, conclui-se que o efeito dos corantes utilizados nos processos de curtumes de acabamento é bem menor do que aquele observado em corantes utilizados na indústria têxtil (baseado nos valores encontrados na revisão bibliográfica).

O efeito de toxicidade dos taninos mostrou ser bem acentuado, inclusive em baixas concentrações. Para a faixa de concentração de biomassa entre 4.500 mg/L e 5.000 mg/L de SVT, praticamente não houve diferença na redução da atividade metanogênica, ficando esta

entre 43,52% e 49,3%. Já para a faixa de biomassa entre 6.200 mg/L e 7.500 mg/L a redução da atividade metanogênica ficou entre 63,94% e 79,86%. Não houve correlação linear entre concentração de taninos e concentração de biomassa, indicando que um efeito relativo à transferência de massa poderia estar influenciando.

Relativamente à influência da unidade de microfiltração na atividade metanogênica pode-se concluir que há um efeito muito significativo. A atividade metanogênica acetotrófica apresentou redução de 50% em 2,415 horas de operação. Já a atividade metanogênica hidrogenotrófica teve uma redução de 50% em apenas 0,25 horas de operação. Este efeito mais significativo pode ser creditado à necessidade da transferência de hidrogênio entre as espécies que se estabelecem em associação sintrófica.

A performance do reator anaeróbio associado a membrana de microfiltração apresentou elevadas eficiências de remoção em alguns parâmetros. A maior remoção de cromo ocorreu neste sistema apresentando reduções médias de 94,81%, 97,93% e 97,98%, respectivamente, para a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> etapas. A remoção global para as três etapas foi de 95,14%, 98,82 e 95,42%. A remoção mais significativa ocorreu na unidade de microfiltração, devido à interação entre este metal e a biomassa, ou seja, a remoção ocorria pela biosorção com conseqüente retenção da biomassa pela unidade de microfiltração. O acúmulo de cromo no reator foi significativo, alcançando, inclusive, as relações responsáveis pela toxicidade máxima observadas nos ensaios de atividade metanogênica.

A remoção de DQO também foi mais significativa na unidade do reator anaeróbio mais microfiltração, porém a redução percentual ficou abaixo da esperada, situando-se em 68,13%, 58,32% e 60,17%, respectivamente, para a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> etapas. Já as reduções totais médias, para as três etapas estudadas, foram 81,93%, 76,20% e 69,15%. A variação da remoção de DQO, principalmente na unidade de ultrafiltração, pode ser creditada ao tamanho molecular variável que influenciou na retenção desses compostos na ultrafiltração.

A baixa produção de gás, influenciada pela inibição das arqueas metanogênicas provocada pela ação de compostos tanantes, pelo cromo e pela ação da unidade de microfiltração faz com que este fator seja descartado da análise do processo.

A remoção de corantes ocorreu, praticamente, na primeira etapa com valores de redução percentuais na faixa de 80% a 90%. Essa redução possivelmente ocorreu pela redução desses compostos a outros intermediários, porém sem a capacidade de conferir cor.

Da mesma forma a remoção de tanino foi muito variável possivelmente devido a variabilidade de compostos e o peso molecular destes.

A remoção de sólidos suspensos na unidade de microfiltração pode ser considerada como sendo de 100% devido ao tamanho médio dos poros da membrana (0,2 µm) ser 55,55%

menor do que o diâmetro de poro das membranas utilizadas na determinação de sólidos suspensos ( $0,45 \mu\text{m}$ ). A remoção de sólidos totais ficou entre 42% e 63%. Esta baixa remoção deve ser creditada à significativa presença de sólidos dissolvidos, devido às elevadas concentrações de sais orgânicos e inorgânicos, além dos próprios compostos orgânicos com baixo peso molecular.

A análise do desempenho das membranas mostrou que esses dispositivos apresentaram comportamentos hidrodinâmicos distintos relativamente ao fluxo de permeado. Na unidade de microfiltração, a redução de fluxo, considerando o fluxo inicial com água deionizada, esteve na faixa de 73% a 87%, estabilizando-se em valores médios, normalizados, de  $120 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ , com exceção da segunda etapa cuja redução no fluxo foi de 73%, atingindo um valor médio de  $56,18 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ . Na unidade de ultrafiltração, o fluxo de permeado foi reduzido entre 50% e 60% no início dos períodos de operação. Porém, posteriormente, a redução continuava, alcançando reduções de 94,95%.

A resistência das membranas também apresentou uma redução significativa, como era esperado, pois pelo próprio comportamento do fluxo de permeado e pela formação da torta na superfície da membrana, a consequência seria um aumento na resistência da membrana. As correlações calculadas entre resistência e fluxo foram de  $-0,79$  e  $-0,67$  na primeira etapa,  $-0,75$  na segunda etapa e de  $-0,99$  e  $-0,96$  na terceira etapa. A correlação entre resistência e fluxo na unidade de ultrafiltração foi mais consistente, apresentado valores de  $-0,69$  e  $-0,95$  na primeira etapa,  $-0,94$  na segunda etapa e para a terceira etapa foi de  $-0,80$  e  $-0,92$ .

As consequências diretas do emprego dos processos de membranas são o acréscimo significativo na qualidade final do efluente, bem como maior regularidade na composição do efluente pela diminuição da DQO e  $\text{DBO}_5$ . Isto se refletirá na concepção de projeto de sistemas de tratamento, possibilitando outras alternativas após o tratamento anaeróbio, os quais são aspectos fundamentais na proteção dos recursos hídricos e potencial reuso dos efluentes tratados.

Assim, pode-se utilizar um processo anaeróbio associado com membranas para tratar este tipo de efluentes, porém deve-se considerar:

- I. O efeito da unidade de microfiltração sobre a atividade metanogênica;
- II. A pequena, quase nula, produção de biogás, ou seja, não se pode contabilizar neste caso a produção de gás como uma vantagem;
- III. A elevada remoção de cromo observada e a conseqüente fixação deste na biomassa, podendo resultar em um lodo classe I;
- IV. A possibilidade de reuso do efluente no próprio processo produtivo, principalmente nas operações de lavagem e de remolho.

V. O efeito de “fouling” nas membranas;

A redução de fluxo imediato deve ser considerada quando se calcula a área necessária para membrana.

## 7. RECOMENDAÇÕES

No decorrer do experimento e na análise dos resultados foram observados comportamentos que levaram a propor estudos mais aprofundados sobre alguns aspectos. São eles:

- a) Estudo de outra configuração de reator, com biomassa aderida a um meio suporte, para que seja diminuída a ação da unidade de microfiltração. Também a melhor resposta da biomassa aderida a um meio suporte relativamente a compostos tóxicos, referenciada na literatura, permite estudos nesta direção.
- b) Estudos do efeito de unidades de microfiltração sobre a atividade metanogênica, considerando: diferentes tipos de bombas, diferentes números de Reynolds, diferentes velocidades de escoamento, diferentes materiais e configurações de membranas, desde que sejam adequadas as características da biomassa.
- c) Estudo com concentrações mais elevadas de biomassa no reator para que seja possível avaliar o comportamento frente a cargas maiores de compostos tóxicos e ao próprio comportamento hidrodinâmico das membranas a esses valores de biomassa.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCASHIAN, J.V.; SMETS, B.F.; KIM, Byung-Joon. 2000. Aerobic biodegradation of nitroglycerin in a sequencing batch reactor. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 72, n. 4, p. 499-509, Jul./Aug.

AHMADUN, F. 1994. Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.560-566.

AHRING, B.K. *et al.* 2001. Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 10, p.2446-2452.

AITKEN, M.D. 1993. Batch biological treatment of inhibitory substrates. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v.119, n.5, p. 855-870.

ALATIQUI, L.M.; DADKHAH, A.A.; JABR, N.M. 1990. Dynamics and multivariable control analysis for anaerobic digestion. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 43, p. B81-B91.

ALEXANDRA DE, M. *et al.* 1994. Metabolism of aniline under different anaerobic electron-accepting and nutritional conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 13, p. 233-239.

ALEXIOU, I. E. *et al.* 2001. The effects of sustainable waste management policies on anaerobic digestion of organic solid waste. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

ALEXIOU, I.E.; OSADA, Y. 2001. Sustainable waste management and energy-from waste options. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

ALIANE, A. *et al.* 2001. Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water-soluble macroligand. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 2320-2326.

ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. [197\_] **Tannerie et pollution**. Lyon: Centre Technique du Cuir. p.301.

ALPHENAAR, P.A.; PÉREZ, M.C.; LETTINGA, G. 1993. The influence of substrate transport limitation on porosity and methanogenic activity of anaerobic sludge granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 39, p. 276-280.

ALVES, A. M. B.; PINHO, M. N. 2000. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. **Desalination**, Amsterdam, v. 130, p. 147-154.

ALVES, M.M. *et al.* 2001. Effect of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part 1: Biofilm growth and activity. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 255-263.

AMANULLAH, A. *et al.* 1993. Biological models of mixing performance in bioreactors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOREACTOR AND BIOPROCESS FLUID DYNAMICS, 3., 1993. **Proceedings**. Oxford : Information Press. p.381-400.

AMY, G.; CHO, J. 1999. Interactions between natural organic matter (nom) and membranes: rejection and fouling. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 9, p. 131-139.

ANDERSON, G.K.; SAW, C.B. 1984. State of the art anaerobic digestion for industrial applications in the united kingdom. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984, Purdue University. **Proceedings**, Boston: Butterworth. p.783-793.

ANDERSON, G. K. *et al.* 1986. Fate of COD in an anaerobic system treating high sulphate bearing wastewater. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON

INNOVATIVE BIOLOGICAL TREATMENT OF TOXIC WASTEWATERS, 1986, Arlington. **Biotechnology for degradation of toxic chemicals in hazardous wastes.** Park Ridge: Noyes Data Corp. 25p.

ANDERSON, G.K.; SAW, C.B.; FERNANDES, M.I.A.P. 1986. Applications of porous membranes for biomass retention in biological wastewater treatment processes. **Process Biochemistry**, London, v.21, p.174-182.

ANDERSON, G.K.; YANG, G. 1992. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 64, n. 1, p. 53-59, Jan./Feb.

ANDREOZZI, R. *et al.* 2000. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 620-628.

ANDREWS, J. F.; GRAEF, S. P. 1970. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process. In: NATIONAL MEETING OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 159., 1970, Texas. Washington: American Chemical Society. 63p.

ASPÉ, E. *et al.* 2001. Ammonia inhibition in the anaerobics treatment of fishery effluents. **Water Environment Research**, Alexandria, v.73, n.2, p.154-164, Mar./Apr.

AZBAR, N.; URSILLO, P.; SPEECE, R. E. 2001. Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 3, p. 817-829.

BABU, P. R.; GAIKAR, V. G. 2001. Membrane characteristics as determinant in fouling of UF membranes. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 24, p. 23-34.

BACHIN, P. *et al.* 2002. A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 57, p. 77-91.

BAE, B., AUTENRIETH, R. L., BONNER, J. S. 1995. Kinetics of multiple phenolic compounds degradation with a mixed culture in a continuous-flow reactor. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 67, n. 2, p. 215-223, Mar./Apr.

BAIER, U.; BINZEGGER, J. 2001. Criteria for implementation of decentralized co-digestion of animal processing wastes. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

BAILEY, A.D.; HANSFORD, G.S.; DOLD, P.L. 1993. The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration. **Water Research**, Oxford, v.28, n.2, p. 291-295.

BAILEY, D.G. *et al.* 1984. Anaerobic treatment of tannery waste. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworth. p.673-682.

BAKKER, A.; SMITH, J.M.; MYERS, K.J. 1994. How to disperse gases in liquids. **Chemical Engineering**, New York, p. 98-104.

BALICE, V. *et al.* 1988. The fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatments. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5., 1988, Bologna. **Anaerobic digestion 1988**. Oxford: Pergamon. p. 275-279.

BANERJEE, S. 1987. Interrelationship between biodegradability, toxicity and structure of chlorophenols. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON QSAR IN ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY, 2., 1986., Ontario. **QSAR in environmental toxicology**. Dordrecht: D. Reidel. p.17-23.

BARTH, E.F. *et al.* 1965. Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment processes. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v.37, p.86-96.

BASTONE, D. J. *et al.* 2001. Anaerobic Digestion Model N° 1 (ADM 1). In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

BEAL, L. L.; FURTADO, J. L. F.; MONTEGGIA, L. O. 2000. The effects of tannery products on methanogenic activity. In: AQUA ENVIRO TECHNOLOGY TRANSFER. **Proceedings**. Leeds : Terence Dalton Publishers. v.2, p.551-563.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O. 2001a. The effects of azo dyes used in tannery on methanogenic activity. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.2, p.139-141.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O. 2001b. Anaerobic treatment of tannery wastewater assisted by cross-flow and micro and ultrafiltration. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.2, p.345-347.

BEAL, L.L. 1995. **Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curtume**. Porto Alegre. 183f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BEAL, L.L.; MONTEGGIA, L.O. 2003. Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento auxiliado com membranas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 95-100, jan./mar.

BECKER, Klaus-Peter. 1983. The membrane anaerobic reactor system (MARS) for efficient treatment of ultrahigh polluted industrial wastewaters. In: EUROPEAN SYMPOSIUM, 1983, Noordwijkerhout. **Proceedings**. p. 294-295

BEER, D. *et al.* 1992. The effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion. **Water Research**, Oxford, v. 26, n. 10, p. 1329-1336.

BELL, J. P.; TSEZOS, M. 1987. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 59, n. 4, p.191-198.

BEN AIM, R. M.; SEMMENS, M. J. 2002. Membrane bioreactors for wastewater treatment and reuse: a success story. **Water Science and Technology**, Oxford, v.47, n. 1, p. 1-5.

BHATTACHARYYA, D. *et al.* 1975. Membrane ultrafiltration: waste treatment application for water reuse. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30., 1975, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann arbor Science. p.120-131.

BHATTACHARYYA, D.; GARRISON, K.A.; GRIEVES, R.B. 1976. Membrane ultrafiltration of nitrotoluenes from industrial wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 31., 1976, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.139-149.

BHATTACHARYYA, S. K.; PARKIN, G. F. 1989. The effect of ammonia on methane fermentation processes. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v.61, n.1, p.55-59.

BIAN, R. *et al.* 1999. Removal of humic substances by UF and NF membrane systems. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 9, p. 121-129.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N. 1960. **Transport phenomena**. New York: Wiley. 780p.

BISOONI, J. J.; WITZMANN, S. W.; STEDINGER, J. R. 1998. A simple method for determination of volatile acid concentration with corrections for ionic strength. **Water Environment Research**, Oxford, v. 70, n. 7, p. 1303-1306, Nov./Dec.

BOERLAGE, S. F. E. *et al.* 1998. Monitoring particulate fouling in membrane systems. **Desalination**, Amsterdam, v. 118, p. 131-142.

BOERLAGE, S. F. E. *et al.* 2002. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 197, p. 1-21.

BOONE, D. R. *et al.* 1987. Effects of hydrogen pressure during growth and effects of pregrowth with hydrogen on acetate degradation by methanosarcina species. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 35, n. 1, p. 83-87, Jan.

BOONE, D. R.; BRYANT, M. P. 1980. Propionate-degrading bacterium, *Syntrophobactre wolinii* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystems. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 40, p. 626-632.

BOTHA, G. R.; SANDERSON, R. D.; BUCKLEY, C. A. 1992. Brief historical review of membrane development and membrane applications in wastewater treatment in southern Africa. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 1-4.

BOUCIF, N. *et al.* 2001. Direct molecular hydrogen sulphide scrubbing with hollow fibre membranes. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 9, p. 135-142.

BOURGEOUS, K. N.; DARBY, J. L.; TCHOBANOGLIOUS, G. 2001. Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 1 p. 77-90.

BOWEN, W. R.; SHARIF, A. O. 1998. Hydrodynamic and colloidal interactions effects on the rejection of a particle larger than a pore in microfiltration and ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 53, n. 5, p. 879-890.

BRINCK, J. *et al.* 2000. Influence of pH on the adsorptive of ultrafiltration membranes by fatty acid. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v.164, p.187-194.

BRINDLE, K. 1998. UK researchers focus on low-cost membrane bioreactors for wastewater. **Water & Wastewater International**, Houston, p. 42-48, Aug.

BRINDLE, K.; STEPHENSON, T.; SEMMENS, M. J. 1999. Pilot- Plant treatment of a high-strength brewery wastewater using a membrane-aeration bioreactor. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 71, n. 6, p. 1197-1204, Sept./Oct.

BRYANT, M. P. 1979. Microbial methane production-theoretical aspects. **Journal of Animal Science**, Champaign, v. 48, n. 1, p. 193-201.

BRYANT, M.P. *et al.* 1971. Nutrient requirements of methanogenic bacteria. **Advances in Chemistry Series**, Washington, v. 105, p. 23-40.

BUCKLEY, C. A. 1992. Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 203-209.

BUCKLEY, J. A.; GEORGIANNA, D. T. 2001. Analysis of statistical outliers with application to whole effluent toxicity testing. **Water Environment Research**, Oxford, v.73, n. 5, p. 575-583, Sept./Oct.

BUISSON, H. *et al.* 1998. The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 9, p. 89-95.

CADI, Z. *et al.* 1994. Performance of a membrane-equipped methanogenic reactor in a two-phase anaerobic digestion system. In: MICROBIOLOGICAL aspects. p. 256-259.

CALLANDER, I. J.; BARFORD, J. P. 1983. Precipitation, chelation, and the availability metals as nutrients in anaerobic digestion. I. Methodology. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v.25, p. 1947-1957.

CAMPOS, J. R.; FORESTI, E.; CAMACHO, R. D. P. 1986. Wastewater anaerobic treatment of food processing industries: two study cases. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers**. São Paulo: Cetesb. Não paginado.

CAPRI, M. G.; MARAIS, G. V. R. 1975. pH adjustment in anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v. 9, p. 307-313.

CARROLL, T. *et al.* 2000. The fouling of microfiltration membranes by nom after coagulation treatment. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 11, p. 2861-2868.

CARTER, J. L. *et al.* 1985. Effects of alkalinity and hardness on anaerobic digestion of landfill leachate. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.621-630.

CARTWRIGHT, P.S. 1989. The application of membrane separation technologies to industrial processes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 43., 1988, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.415-423.

CARTWRIGHT, P.S. 1990. The opportunities for membrane technologies in pollution control applications. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 44., 1989, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.343-351.

CARUCCI, A. *et al.* 1999. Treatment of tannery wastewater in sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 253-259.

CARVALHO, J. L.; PEREIRA, A. C. B.; VIEIRA, S. M. M. 1993. Determinação da atividade metanogênica específica para acompanhamento de processos anaeróbios de tratamento de efluentes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES. v.2, p.721-731.

CASSANO, A. *et al.* 2001. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes a review. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 181, p. 111-126.

CERVANTES, F. J. *et al.* 2000. Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous uasb reactor with quinone as redox mediators. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 6., 2000, Recife. **Anais**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco. v.1, p.221-224.

CHANG, In-Soung; JUDD, S. J. 2001. Comment on "Ultrafiltration behaviour of extracellular and metabolic products in activated sludge system with uf separation process". **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 14, p. 3512-3513.

CHAO, A.C.; MACHEMEHL, J.L.; GALARRANGA, E. 1980. Ultrafiltration treatment of seafood processing wastewaters. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 35., 1980, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.560-570.

CHAO, A.C.; TZOU, L.; GREEN, D. 1985. Modeling of ultrafiltration for treating fishery wastewaters. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworth. p.555-563.

CHERNICHARO, C. A.; AROEIRA, R. M. 1994. Metodologia para avaliação da alcalinidade em processos anaeróbios. **Bio**, Rio de Janeiro, p. 31-36.

CHERYAN, Munir. 1986. **Ultrafiltration handbook**. Lancaster : Technomic.

CHERYAN, Munir. 1998. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic. 527p.

CHIANG, C.; DAGUE, R. R. 1992. Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors. **Water Environment Research**, Oxford, v. 64, n. 2, p. 141-149.

CHIRWA, E. N.; WANG, YI-TIN. 2000. Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 8, p. 2376-2384.

CHOO, K.; LEE, C. 1996. Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 173-179.

CHOO, K.; LEE, C. 1996. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 11, p. 3387-3397.

CHOATE, W.T.; HOULDSWORTH, D.; BUTLER, G.A. 1982. Membrane-enhanced anaerobic digesters. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 37., 1982, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.661-665.

CHUNG, K .T *et al.* 1982. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. **Critical Reviews in Microbiology**, Boca Raton, v. 18, p. 175-190.

CHYNOWETH, D. P.; MAH, R. A. 1971. Volatile acid formation in sludge digestion. In: POHLAND, F. G. (Ed.). **Anaerobic biological treatment processes**. Washington: American Chemical Society. p.41-54. (Advances in Chemistry Series, 105).

CILLIE, G. G. *et al.* 1969. Anaerobic digestion – IV. The application of the process in waste purification. **Water Research**, Oxford, v. 3, p. 623-643.

CLARK, W. M. *et al.* 1991. Protein adsorption and fouling in ceramic ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 55, p. 21-38.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. 1998. **Examination of water and wastewater**. 20<sup>th</sup> ed. Washington : United Book Press.

CODINA, J. C. *et al.* 1998. The inhibition of methanogenic activity from anaerobic domestic sludges as a simple toxicity bioassay. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 1338-1342.

COEN, F. *et al.* 1998. Model-based characterisation of hydraulic, kinetic and influent properties of an industrial wwtp. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 12, p. 317-326.

COHEN, A. Tho-phase digestion of liquid and solid wastes. In: ANAEROBIC DIGESTION, 3. p. 123-138.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; O'KEEFFE, R.B. 1994. Anaerobic digestion of high sulphate-containing wastewater from the industrial production of citric acid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.160-169.

CORPSTEIN, R. R.; FASANO, J. B.; MYERS, K. J. 1994. The high-efficiency road to liquid-solid agitation. **Chemical Engineering**, New York, p. 138-144, Oct.

COWLING, S. J.; GARDNER, M. J.; HUNT, D. T. E. 1992. Removal of heavy metals from sewage by sulphide precipitation: thermodynamic calculations and tests on a pilot-scale anaerobic reactor. **Environmental Technology**, London, v.13, p. 281-291.

CUI, Z. F. 1993. Experimental investigation on enhancement of crossflow ultrafiltration with air spargin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFECTIVE MEMBRANE PROCESSES, 3., 1993, Bath. **New perspectives**. London: Mechanical Engineering Publications. p.237-245.

DAHM, K.; HANUS, D.; SEMMENS, M. 2000. **Membrane technology**: an innovative alternative in wastewater treatment. Alexandria: Water Environment Research Foundation.

DALTRO FILHO, J. 1992. A tecnologia da digestão anaeróbia para o tratamento de despejos líquidos. **Revista DAE**, São Paulo, v.52, n. 163, p. 1/4, jan./fev.

DANGCING, P. *et al.* 1994. Effects of the seed sludge on the performance of UASB reactors for treatment of toxic wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 60, p.171-176.

DE BEER, D. *et al.* 1992 The effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion. **Water Research**, Oxford, v. 26, n. 10, p. 1329-1336.

DE BAERE, L. A. *et al.* 1984. Influence of high NaCl and NH<sub>4</sub>Cl salt levels on methanogenic associations. **Water Research**, Oxford, v. 18, n. 5, p. 543-548.

DE SOUZA, M. E. 1984. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, São Paulo, v. 44, n. 137, p. 88-94, jun..

DE SOUZA, M. E. 1984 Influência simultânea de elevadas concentrações de metais pesados e cianetos na digestão anaeróbia de lodos de esgoto. **Revista DAE**, São Paulo, v. 44, n. 138, p. 221-233, set.

DELEUZE, O. 2001. Anaerobic digestion ina sustainable perspective. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

DELGENES, J. P. *et al.* 1998. Combined biodegradation of carbon, nitrogen and phosphorus from wastewaters. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 5, p. 429-433.

DIELS, L. *et al.* 1993. Immobilization of bacteria in composite membranes and development of tubular membrane reactors for heavy metal recuperation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFECTIVE MEMBRANE PROCESSES, 3., 1993, Bath. **New perspectives**. London: Mechanical Engineering Publications. p.275-293.

EASTMAN, J.A.; FERGUSON, J.F. 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 53, n. 3, p. 352-365.

EBERT, Rosane. 1992. **Um estudo dos parâmetros cinéticos com alguns reatores anaeróbicos de alta taxa**. 170f. Dissertação (Mestre em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos.

EBERT, R.; CHAUDHRY, F. H. 1993. Estimação linear e não-linear de parâmetros cinéticos para alguns reatores de alta taxa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. **Anais** São Paulo: ABES. v. 2, p. 414-421.

ECKENFELDER, W. W., Jr. 2000. **Industrial water pollution control**. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill. 584p.

EGLI, T. 1988. (An)aerobic breakdown of chelating agents used in household detergents. **Microbiological Sciences**, Oxford, v. 5, n. 2, p. 36-41.

EHLINGER, F. *et al.* 1992 Treatment of lees vinasses of red wine by methanogenic fermentation in presence of tannins and sulphides. **Water Science Res.**, Oxford, v. 25, n. 7, p. 275-284.

EIS, B.; RANTALA, P. 1983. Development of dynamic for anaerobic wastewater treatment processes. In: SYMPOSIUM ANAEROBIC WASTE WATER TREATMENT. **Proceedings**. Noordwijkerhout. p.58-71.

ELEFSINIOTIS, P.; OLDHAM, W. K. 1994 Effect of HRT on acidogenic digestion of primary sludge. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 120, n. 3, p. 645-660.

EL-MAMOUNI, R.; LEDUC, R.; GUIOT, S. R. 1997. Chemical versus microbial assistance of the anaerobic granulation process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings**. v. 2, p. 597-600.

ELMALEH, S.; ABDELMOUMNI, L. 1997 Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 131, p. 261-274.

ELMALEH, S.; ABDELMOUMNI, L. 1998. Experimental test to evaluate performance of an anaerobic reactor provided with an external membrane unit. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 8/9, p. 385-392.

ENGLER, J.; WIESNER, M. R. 2000. Particle fouling of a rotating membrane disk. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 557-565.

ENNIK-MAARSEN, K. A. *et al.* 1998. Influence of monochlorophenols on methanogenic activity in granular sludge. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 10, p. 2977-2982.

FAIBISH, R. S.; COHEN, Y. 2001. Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 191, p. 27-40.

FANG, H. H. P.; ZHOU, G. 2000 Degradation of phenol and p-cresol in reactors. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 5/6, p. 237-244.

FANG, H. H. P.; CHUI, H. K. 1993 Maximum COD loading capacity in UASB reactors at 37 °C. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 119, n. 1, p. 103-119.

FARZA, M. *et al.* 1997. Nonlinear observers for parameter estimation in bioprocesses. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 52, n. 23, p.4251-4267.

FEDORAK, P. M.; KINDZIERSKI, W. B.; HRUDEY, S. E. 1990. Effects of anilines and hydantoin on the methanogenic degradation of selected phenols. **Water Research**, Oxford, v. 24, n. 7, p. 921-925.

FERNANDES, M. I. A P. 1986. **Application of porous membranes for biomass retention in a two-phase anaerobic process.** Tese (Doutorado) - The University of Newcastle Upon Tyne.

FIELD, J. A. *et al.* 2000. Role of quinines in the biodegradation of priority pollutants: a review. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 42, n. 5/6, p. 215-222.

FIELD, J.A.; KORTEKAAS, S.; LETTINGA, G. 1989 The effect of autoxidation on the methanogenic toxicity and anaerobic biodegradability of pyrogallol. **Biological Wastes**, Barking, v. 30, p. 111-121.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G. 1986. The phenol-protein of methanogenic toxicity. In: EUROPEAN WATER POLLUTION CONTROL ASSOCIATION. **Water treatment.** Amsterdam. p. 712-714.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G. 1987. The Methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hidrozable tannin. **Water Research**, Oxford, v. 21, n. 3, p.367-374.

FONTENOT, E. J. *et al.* 2001. Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinones dyes under methanogenic conditions. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings.** Antwerpen: IWA Publishing. pt.1, p.215-220.

FOX, P.; SUIDAN, M.T. 1991. A fed-batch technique to evaluate biodegradation rates of inhibitory compounds with anaerobic biofilms attached to granular activated carbon. **Water Science and Technology**, Oxford, v.23, p. 1337-1346.

FRIPIAT, J. L. *et al.* A strategy for the evaluation of methane production from different types of substrate biomass. In: BIOMETHANE, production and uses. [S.l.]: Roger Bowskill. p.95-108.

GANDER, M. A.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. 2000. Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. **Water Science and Technology**, London, v. 41, n. 1, p. 205-211.

GAO, Yan. 1989. **Anaerobic digestion of high strength wastewater containing high levels of sulphate**. Tese (PhD) - University of Newcastle Upon Tyne.

GARRISON, C. M. 1983. How to design and scale mixing pilor-plants. **Chemical Engineering**, New York, p. 63-70, Feb.

GAUDY, A. F. *et al.* 1988. Pratical methodology for predicting critical operating range of biological systems treating inhibitory substrates. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 60, n. 1, p. 77-85.

GEAUGEY, V. 1997. Ceramic membrane bioreactors for wastewater treatment: a review. In: INTERNATIONAL MEETING ON MEMBRANE BIOREACTORS FOR WASTEWATER TREATMENT, 1., 1997.

GIJZEN, H. J. 2001. Anaerobic digestion for substainable development: a natural approach. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

GHOSH, S. *et al.* 1982 Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. In: SYMPOSIUM ENERGY FROM BIOMASS AND WASTE, 6., Illinois. **Proceedings**. Illinois. p.323-337

GRADY, C.P.L. 1990. Biodegradation of toxicity organics: status and potential. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 116, n. 5, p. 805 -828.

GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. 1999. **Biological wastewater treatment**. 2<sup>nd</sup> ed. New York : Marcel Dekker.

GRAVELAND, A. 1998. Particle and micro-organism removal in conventional and advanced treatment technology. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p.125-134.

GOUDAR, C.T. *et al.* 2000. Substrate inhibitions kinetics of phenol biodegradation. **Water Research**, Oxford, v. 72, n.1 p. 50-55, Jan./Feb.

GOULD, M.S.; GENETELLI, E.J. 1977. Heavy metals distribution in anaerobically digested sludges. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30, 1975, Purdue University. **Proceedings**, Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.689-699.

GUENTHER, William B. 1975. **Chemical equilibrium**: a practical introduction for the physical and life science. New York : Plenum.

GUJER, W.; ZEHNDER, A.J.B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 15, p. 127-167.

GUTHRIE, M. A. *et al.* 1984. Pentachlorophenol biodegradation – III Anaerobic. **Water Research**, Oxford, v. 18, n. 4, p. 451-461.

HAN, K.; LEVENSPIEL, O. 1988. Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 32, p. 430-437.

HARADA, H *et al.* 1994. Application of anaerobic-uf membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town : RSA Litho. p.540-549.

HARPER, S.R.; SUIDAN, M.T. 1991. Anaerobic treatment kinetics: discussers' report. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 8, p.61-78.

HATTINGH, W.H. *et al.* 1967. Biological changes during the adaptation of an anaerobic digester to a synthetic substrate. **Water Research**, Oxford, v. 1, p. 255-277.

HAYES, T D.; THEIS, T L. 1978. The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 50, p. 61-72.

HEALY, J. B.; YOUNG, J. C. 1979. Anaerobic biodegradation of eleven aromatic compounds to methane. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 38, n.1, p. 84-89.

HEIDEMANN, E. 1993. **Fundamentals of leather manufacture**. Darmstadt: Roetherdruck.

HENZE, M.; HARREMOËS, P. 1983. Anaerobic treatment of wastewaters in fixed film reactors - a literature review. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 15, p. 1-101.

HERAN, M.; ELMALEH, S. 2001. Microfiltration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 188, p. 181-188.

HICKEY, R. F. *et al.* 1991. Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 207-255.

HILL, G. A.; ROBINSON, C. W. 1989. Minimum tank volumes for CFST bioreactors in series. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 67, p. 818-824.

HILTON, B. L., OLESZKIEWICZ, J.A. 1987a. A comparison of anaerobic reactors operating with and without the addition of sulfates. **Water Pollution Research Journal Canada**, Toronto, v. 22, n. 3, p. 444-452.

HILTON, B. L.; OLESZKIEWICZ, J.A. 1988. Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion. **Journal of the Environmental Engineering Division. American Society of Civil Engineers**, New York, v. 114, p. 1377-1391.

HILTON, B. L.; OLESZKIEWICZ, J.A. 1988. Toxicity of sulfides to the anaerobic treatment process In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 42., 1987, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.739-747.

HILTON, B.L.; OLESZKIEWICZ, J.A. 1987. Anaerobic treatment of high strength, high sulfate wastes In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 41., 1986, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.156-166.

HIRATA, T.; HASHIMOTO, A. 1998. Experimental assessment of the efficacy of microfiltration and ultrafiltration for cryptosporidium removal. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 12, p. 103-107.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. 1992. **Membrane handbook**. London : Chapman & Hall. 390 p.

HOBSON, P. N.; SHAW, B. G. 1974. The bacterial population of piggery-waste anaerobic digesters. **Water Research**, Oxford, v. 8, p. 507-516.

HOINACKI, E. 1989. **Peles e couros: origens, defeitos**. 2. ed Porto Alegre: SENAI.

HOLLIGER, C. *et al.* Anaerobic degradation of recalcitrant compounds. 1988. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5., 1988, Bologna. **Proceedings**. Oxford: Pergamon. p. 211-225.

HU, A. Y., STUCKEY, D. C. 2001 Anaerobic in-tank membrane bioreactors for wastewater treatment. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.2, p.69-71.

HUISMAN, I. H.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. 2000. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 179, p. 79-90.

HULSHOFF POL, L. W. *et al.* 1983. Granulation in Uasb-reactors. **Water Science Res.**, Oxford, v. 15, p. 291-304.

HUSER, B. A. *et al.* 1982. *Methanothrix soehngenii* gen. nov. sp. nov., a new acetotrophic nonhydrogen-oxidizing methane bacterium. **Archives of Microbiology**, Berlin, v. 132, p. 1-9.

IMHOFF, S. D.; PFENING, N. 1983 Isolation and characterization of a nicotinic acid-degrading sulfate-reducing bacterium, *Desulfococcus niancini*. **Archives of Microbiology**, Berlin, v. 128, p. 330.

INCE, B. K. *et al.* 2000. Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 16, p. 3943-3948.

ISAACS, D.A.; LI, A.; O'LEARY, K. 1992. Application of ultrafiltration for the treatment of landfill leachate. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 46., 1992, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.583-590.

JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R. 1988. The effect of trivalent chromium on anaerobic digestion. **Journal of the American Leather Chemist Association**, Easton, v. 83, p. 389-395.

JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R. 1990. Anaerobic digestion at high sulfate concentrations. **Journal of the American Leather Chemist Association**, Easton, v. 85.

JACKSON-MOSS, C.A., DUNCAN, J.R. 1989. The effects of sodium chloride on anaerobic digestion. **Journal of the American Leather Chemist Association**, Easton, v. 84, p. 266-271.

JAMES, A.; CHERNICHARO, C. A. L.; CAMPOS, C. M. M. 1990. The development of a new methodology for the assessment of specific methanogenic activity. **Water Research**, Oxford, v. 24, n. 7, p. 813-825.

JEFFERSON, B. *et al.* 2000. Membrane bioreactors and their role in wastewater reuse. **Water Science and Technology**, London, v. 41, n. 1, p. 197-204.

JEFFERSON, B.; LAINE, A. 1997. Wastewater recycling: the potential for membrane bioreactors. **Water Quality International**, London, p. 12-16, Nov./Dec.

JEFFREY, P. *et al.* 1998. Infrastructure configurations for wastewater treatment and reuse: a simulation based study of membrane bioreactors. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 105-111.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; ZHANG, X. 1991. Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 63, n. 1, p. 28-34, Jan./Feb.

JARRELL, K. F.; SPROTT, G. D. 1981 The transmembrane electrical potential and intracellular pH in methanogenic bacteria. **Canadian Journal of Microbiology**, Ottawa, v.27, p.720-728.

JERIS, J.S.; McCARTY, P.L. 1965. The biochemistry of methane fermentation using C<sup>14</sup> tracers. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 37, n. 2, p. 178-192.

JONES, K. L.; O'MELIA, C. R. 2001. Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 193, p. 163-173.

JONES, W. J. *et al.* 1987. Methanogens and diversity of archaeobacteria. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 51, n. 1, p. 135-177, Mar.

KABDASLI, I.; TUNAY, O.; ORHON, D. 1999 Wastewater control and management in a leather tanning district. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 261-267.

KABSCH-KORBUTOWICZ, M.; MAJEWSKA-NOWAK, K.; WINNICKI, T. 1999. Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids mineral salts. **Desalination**, Amsterdam, v. 126, p. 179-185.

KAISE, J. P.; HANSELMANN, K. W. 1982. Aromatic chemical through anaerobic microbial conversion of lignin monomers. **Experientia**, Basel, v. 38, p. 167-176.

KARNCHANAWONG, S.; NITATWIJIT, C. 2001. Comparativa study of CSTR and UASB reactors in acidification of wastewater from dairy industry. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

KASAPGIL INCE, B. *et al.* 2000. Inert cod production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 16, p. 3943-3948.

KASPAR, H.F.; WUHRMANN, K. 1978. Product inhibition in sludge digestion. **Microbial Ecology**, New York, v. 4, p. 241-248.

KASPAR, H.F.; WUHRMANN, K. 1978. Kinetic parameters and relative turnover of some important catabolic reactions in digesting sludge. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 36, n. 1, p. 1-7.

KENNEDY, K.J.; VAN DEN BERG, L. 1982. Stability and performance of anaerobic fixed film reactors during hydraulic overloading at 10-35°C. **Water Research**, Oxford, v. 16, p. 1391-1398.

KENNEDY, K.J.; GUIOT, S. R. 1986. Anaerobic up flow bed-filter – Development and application. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers**. São Paulo: CETESB. Não paginado.

KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A. 1998. Performance of an on-site UASB reactor treating leachate at low temperature. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 537-546.

KHAN, A. W.; TROTTIER, T. M. 1978. Effects of sulfur containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 35, p. 1027-1034.

KHURSHEED, A.; SIDDIQI, R.H. 1991. Treatment of tannery wastewater by upflow anaerobic sludge blanket reactor. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 45., 1990, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.403-408.

KIM, D.; CHUNG, Y. 1997. Development of two phase anaerobic reactor with membrane filter. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. v. 2, p. 77-78.

KIM, I. S.; YOUNG, J. C.; TABAK, H. H. 1994. Kinetics of acetogenesis and methanogenesis in anaerobic reactions under toxic conditions. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 66, n. 2, p. 119-124, Mar./Apr.

- KIM, J.; LEE, C.; CHANG, I. 2001. Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 2137-2144.
- KINDZIERSKI, W. B. *et al.* 1992. Activated carbon and synthetic resins as support material for methanogenic phenol-degrading consortia – comparison of surface characteristics and initial colonization. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 64, n. 6, p. 766-775, Sept./Oct.
- KIRIYAMA, K.; TANAKA, Y.; MORI, I. 1992. Field test of composite methane gas production system incorporating a membrane module for municipal sewage. **Water Science Res.**, Oxford, v. 25, n. 7, p. 135-141.
- KNOBEL, A. N.; LEWIS, A. E. 2002. A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. **Water Research**, Oxford, v. 6, n.1, p.257-265.
- KO, M. K.; PELLEGRINO, J. J. 1992. Determination of osmotic pressure and fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 74, p. 141-157.
- KOROS, W. J.; MA, Y. H.; SHIMIDZU, T. 1996. Terminology for membranes and membrane processes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 120, p. 149-159. IUPAC
- KOSTER, I. W. *et al.* Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. **Water Research**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1561-1567.
- KOTZÉ, J.P. *et al.* 1969. Anaerobic digestion II. The characterization and control of anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v. 3, p. 459-494.
- KOUZELI-KATSIRI, A.; KARTSONAS, N. 1986. Inhibition of anaerobic digestion by heavy metals. In: BRUCE, A.M.; KOUZELI-KATSIRI, A.; NEWMAN, P.J. (Ed.). **Anaerobic digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes**. London: Elsevier Applied Science. p. 104 -119.

KROISS, H. 1983. Sulfide toxicity with anaerobic waste water treatment. In: SYMPOSIUM ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT, 1983. **Proceedings**. Noordwijkerhout. p.72-85.

KUGELMAN, I.J.; McCARTY, P.L. 1965 Cation toxicity and simulation in anaerobic waste treatment. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 37, n. 1, p. 97-116.

KUMAR, N. J.; KHANNA, P. 1991. Management of tannery effluent through chemical and biological treatment. In: CONGRESO DE LA IULTCS, 21., Barcelona. T- 3.6, p. 597-606.

LANGENHOFF, A. A. M.; STUCKEY, D. C. 2000 Treatment of dilute wastewater using an anaerobic baffled reactor: effect of low temperature. **Water Research**, Washington, v.34, n.15, p. 3867-3875.

LAWRENCEM, A. W.; McCARTY, P. 1965. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 37, n. 3, p. 392-406.

LEE, H. *et al.* 2001. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 14, p. 3301-3308.

LEE, J.; AHN, W.; LEE, C. 2001 Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended grow microorganisms in submerged membrane bioreactor. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 10, p. 2435-2445.

LEE, S.; LEE, Chung-Hak. 2000. Effect of operating conditions on CaSO<sub>4</sub> scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 15, p. 3854-3866.

LEITE, V. D.; POVINELLI, J. 2001 Parâmetros cinéticos do processo de bioestabilização anaeróbia. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n. 73, p. 28-31.

LESTER, J.N. 1983. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes: I sewage treatment and effluent discharge. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 30, p. 1-44.

LESTER, J.N.; STERRITT, R.M.; KIRK, P.W.W. 1983. Significance and behaviour of metals in waste water treatment processes: II. Sludge treatment and disposal **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 30, p. 45-83.

LETTINGA, G. Anaerobic wastewater treatment and its potentials. **European Water & Sewage**, Redhill, p. 22-27.

LETTINGA, G.; POL, L. H. 1986. Advanced reactor design, operation and economy. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers**. São Paulo: CETESB. Não paginado.

LETTINGA, G. *et al.* 1983 Design operation and economy of anaerobic treatment. **Water Science Res.**, Oxford, v. 15, p. 177-195.

LEVENSPIEL, O. 1995. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blucher. v.2.

LI, A.; SUTTON, P. M. 1983. Determination of alkalinity requirements for the anaerobic treatment process. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983, Purdue University. **Proceedings**. Stoneham: Butterworth. p.603-673.

LI, A.Y.; CORRADO, J.J. 1985. Scale-up of the membrane anaerobic reactor system In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.399-404.

LI, A.Y.; KOTHARI, D.; CORRADO, J.J. 1984. Applications of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.627-636.

LIN, CHIU-YUE. 1993. Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 147-152.

- LIN, C.; CHEN, C. 1999. Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. **Water Research**, Oxford, v. 33, n. 2, p. 409-416.
- LIN, C.; LIN, T.; HAO, O. J. 2000. Effects of humic substance characteristics on UF performance. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 1097-1106.
- LÓPEZ-FIUZA, J.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R. 2001. Methanogenic toxicity of quebracho, wattle and chestnut extracts used as natural tanning agents. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.2, p.277-279.
- LOPEZ, C.X.; JOHNSTON, R. 1977. Industrial wastewater recycling with ultrafiltration and reverse osmosis. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 32., 1977, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p.81-91.
- LOKSHINA, L. Y. *et al.* 2001. Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 12, p. 2913-2922, Aug.
- LOVLEY, D. R.; DWER, D. F.; KLUG, M. J. 1982. Kinetic analysis of competition between sulphate reducers and methanogens in sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 43, p. 1373.
- LOWE, S. E.; JAIN, M. K.; ZEIKUS, J. G. 1993. Biology, ecology, and biotechnological applications of anaerobic bacteria adapted to environmental stresses in temperature, pH, salinity, or substrates. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 57, n. 2, p. 451-509, June.
- LUANGDILOK, W.; PANSWAD, T. 2000. Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic-aerobic process. **Water Science and Technology**, London, v. 42, n. 3/4, p. 377-382.
- LUONG, J. H. T. 1987. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 29, p. 242-248.

LU, S. G. *et al.* 2001. A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 8, p. 2038-2048.

LUXMY, B. S.; NAKAJIMA, F.; YAMAMOTO, K. 2000. Predator grazing effect on bacterial size distribution and floc size variation in membrane-separation activated sludge. **Water Science and Technology**, London, v. 42, n. 3/4, p. 211-217.

MAARTENS, A.; SWART, P.; JACOBS, E. P. 1999. Removal of natural organic matter by ultrafiltration: characterization, fouling and cleaning. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 9, p. 113-120.

MACCHI, G. *et al.* 1991. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. **Water Research**, Oxford, v. 25, n. 8, p. 1019-1026.

MAH, R.A. 1964. Interactions of methanogens and non-methanogens in microbial ecosystems. In: ANAEROBIC DIGESTION, 3., 1964. p. 13-22.

MAH, R.A. 1982. Methanogenesis and methanogenic partnerships. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, B, 297, p. 599-616.

MAIA, C. A. M. 1981. Simulação do processo de digestão anaeróbica. **Informativo do INT**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 27, p. 31-38.

MAKRAN, P.F.; SUIDAN, T.; PFEFFER, J.T. 1988. Anaerobic treatment of a biologically inhibitory wastewater. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 60, n. 1, p. 86-92.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. 1996. **Water treatment, membrane processes**. [S.l.]: R.R Donnelley.

MALPEI, F. *et al.* 1998. Anaerobic digestion of print pastes: a preliminary screening of inhibition by dyes and biodegradability of thickeners. **Bioresource Technology**, Barking, v. 63, p. 49-56. Great

MALINA, J. F. 1992. Anaerobic sludge digestion. In: MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. (Ed.). **Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes**. Lancaster: Technomic p. 167-212.

MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. 1992. **Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes**. Lancaster : Technomic. v.7.

MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRIGUEZ, J. L.; LEBRATO, J. 1994. Study of struvite precipitation in anaerobic digesters. **Water Research**, Oxford, v. 28, n. 2, p. 411-416.

MAGARA, Y.; KUNIKANE, S.; ITOH, M. 1998. Advanced membrane technology for application to water treatment. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 91-99.

MARTY, B. 1986. Microbiology of anaerobic digestion. In: BRUCE, A.M.; KOUZELI-KATSIRI, A.; NEWMAN, P.J. (Ed.) **Anaerobic digestion of sewage sludge and organic agricultural wastes**. London: Elsevier Applied Science. p. 72-87

MASSÉ, D. I.; DROSTE, R. L. 2000. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 12, p. 3087-3106, Aug.

MASSÉ, D. I.; MASSE, L. 2001 The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. **Bioresource Technology**, Barking, v. 76, p. 91-98.

MATA-ALVAREZ, J.; SANS, C.; CECCHI, F. 1991. Tratamiento biotecnológico de las aguas residuales procedentes de las industrias del curtición vegetal. In: CONGRESO DE LA IULTCS, 1991, 21., Barcelona. T-3.9, p. 633-641, 1991.

MELNIKOV, N. N. 1971. **Chemistry of pesticides**. New York : Springer-Verlag. 480p.

MÉNDEZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J. M. 2001. Anaerobic degradation of azo dye acid orange 7. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.2, p.215-217.

McCANN, B. 2001. MBR at the mill. **Water 21**, London, p. 48, Aug. 2001.

McCARTNEY, D. M. *et al.* 1989. Sulfide inhibition of propionate utilization in anaerobic treatment of lactate and acetate. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 44., Purdue University. **Proceedings**. Stoneham: Butterworth. p.265-270.

McCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J.A. 1991. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. **Water Research**, Oxford, v. 25, n. 2, p. 203-209.

McCARTY, P.L. 1964a. Anaerobic waste treatment fundamentals – part one: Chemistry and microbiology. **Public Works**, New York, p.107-112, Sept.

McCARTY, P.L. 1964b. Anaerobic waste treatment fundamentals – part two: Environmental requirements and control. **Public Works**, New York, p.123-126, Oct.

McCARTY, P.L. 1964c. Anaerobic waste treatment fundamentals – part three: Toxic materials and their control. **Public Works**, New York, p.91-94, Nov.

McCARTY, P.L. 1964d. Anaerobic waste treatment fundamentals – part four: process design. **Public Works**, New York, p.95-99, Dec.

McCARTY, P.L.; MOSEY, F. E. 1991. Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts). **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 17-33.

McINERNEY, M.J. *et al.* 1981 *Syntrophomonas wolfei* *gen. nov. sp. nov.*, and anaerobic, syntrophic, fatty acid-oxidizing bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 41, n. 04, p. 1029-1039, Apr.

McINERNEY, M.J. 1988. Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In: ZEHNDER, A.J.B. (Ed.). **Biology of anaerobic microorganisms**. New York : Wiley. p.373-415.

McINERNEY, M. J.; BRYANT, M. P.; PFENNIG, N. 1979. Anaerobic bacterium that degrades fatty acids in syntrophic association with methanogens. **Archives of Microbiology**, Berlin, v. 122, p. 129-135.

MIGNARD, D.; GLASS, D. H. 2001. Fouling during the cross-flow ultrafiltration of proteins: a mass-transfer model. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 186, p. 133-143.

MINHALMA, M.; PINHO, N. 2001. Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters. **Separation and Purification Technology**, Enschede, v. 22/23, p. 479-488.

MODESTO FILHO, P. *et al.* 1992. Acclimatization of a methanogenic consortium to polychlorinated compounds in a fixed film stationary bed reactor. **Water Science Res.**, Oxford, v. 25, n. 7, p. 265-273.

MONDOR, M.; GIRARD, B.; MORESOLI, C. 2000. Modeling flux behavior for membrane filtration of apple juice. **Food Research International**, Essex, v. 33, p. 539-548.

MONTEGGIA, Luiz Olinto. 1991. **The use of specific methanogenic activity for controlling anaerobic reactors.** 307f. Tese (PhD) – University of Newcastle Upon Tyne.

MONTEGGIA, L. O.; BEAL, L. L. 1995 Avaliação da biomassa anaeróbia baseada no teste atividade metanogênica específica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18., 1995, Salvador. Rio de Janeiro: Abes. p. 19-27.

MONTEGGIA, L. O.; BEAL, L. L. 1993. Anaerobic treatment of liquid industrial effluents a comparative evaluation. In: IULTCS CONGRESS, 22., Porto Alegre. v. 2, p. 337.

MONTEGGIA, L. O.; BEAL, L. L. 1997. Two-phase anaerobic treatment of tannery wastewater – A pilot plant investigation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings.** v. 3, p. 383-386.

MONTGOMERY, A. D.; McLNERNEY, M. J.; SUBLETTE, K. L. 1990. Microbial control of the production of hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 35, p. 533-539, Mar.

MORENO, G.; CRUZ, A.; BUITRÓN, G. 1998. Influence of so/xo ratio on anaerobic biodegradability test. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, 5., 1998. p. 1-8.

MOSEY, F. E. 1971. Factors Affecting the Availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion. In: WATER pollution control. Washington: Water Pollution Control Federation. p.668-679.

MOSEY, F. E. 1976. Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. In: WATER pollution control. Washington: Water Pollution Control Federation. p.10-20.

MOSEY, F. E. 1975. Anaerobic processes. In: CURDS, C.R.; HAWKES, H.A. (Ed.). **Ecological aspects of used water treatment**. London : Academic Press. v.2, p.219-260.

MOSEY, F. E. 1993 Mathematical modeling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science Res.**, Oxford, v. 15, p. 209-232.

MOSEY, F. E.; HUGUES, D. A. 1975. The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion. In: WATER pollution control. Washington: Water Pollution Control Federation. p. 18-35.

MUCHA, H.; LINGENS, F.; TRÖSCH, W. 1988. Conversion of propionate to acetate and methane by syntrophic consortia. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 27, p. 581-586.

MUKAI, T. *et al.* 2000. Ultrafiltration behaviour of extracellular and metabolic products in activated sludge system with uf separation process. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 3, p. 902-908.

MULCHANDANI, A.; LUONG, J.H.T. 1989. Microbial inhibition kinetics revisited. **Enzyme and Microbial Technology**, Guildford, v. 11, p. 66-73.

MUSSAT, M.; AGUIRRE, P.; SCENNA, N. J. 1998. Modeling of real biological reactors for the treatment of complex substrates. Dynamic simulation. **Computers & Chemical Engineering**, Oxford, v. 22, Suppl. P. S723-S726.

MUIR, R. F.; HOWAT III, C. S. 1982. Predicting solid-liquid equilibrium data from vapor-liquid data. **Chemical Engineering**, New York, p. 89-92, Feb.

NAGAOKA, H. 1999. Nitrogen removal by submerged membrane separation activated sludge process. **Water Science and Technology**, London, v. 39, n. 8, p. 107-114.

NAGAOKA, H.; UEDA, S.; MYIA, A. 1996. Influence of a bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. **Water Science and Technology**, London, v.34, n. 9, p. 165-172.

NAGASE, M.; MATSUO, T. 1982. Interações entre bactérias degradadoras de aminoácidos e bactérias metanogênicas na digestão anaeróbia. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 24, p. 2227-2239.

NEWELL, B. *et al.* 1998. Characterising bioreactor mixing with residence time distribution (RTD) tests. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 12, p. 43-47.

NICOLL, HAROLD. 2001. Selective solution. **Water21**, London, p. 41-42, Dec.

NISHIJIMA, W.; OKADA, M. 1998. Particle separation as a pretreatment of na advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 117-124.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. 1995. **Membrane separations technology, principles and applications** : series 2. Amsterdam : Elsevier Science. 718 p.

NOORDMAN, T. R. *et al.* 2002. Application of fluidized particles as turbulence promoters in ultrafiltration improvement of flux and rejection. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 5331, p. 1-13. Elsevier Science Ltd.

NOPHARATANA, A. *et al.* 1998. Evaluation of methanogenic activities during anaerobic digestion of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, Barking, p. 169-174.

NOVAES, R.F.V. 1986. Microbiology of anaerobic digestion. In: INTERNATIONAL SEMINAR ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers**. São Paulo: CETESB. Não paginado.

O'BAYASHI, A. W.; GORGAN, J. M. 1985. **Management of industrial pollutants by anaerobic processes**. Michigan : Lewis.

O'NEILL, F. J. *et al.* 2000. Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 18, p. 4397-4409.

O'NEILL, Shane. 2001. Measuring pH in pure and natural waters. **Water 21**, London, p. 45-46, Feb.

O'ROURKE, T. J. 1968. **Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures**. Stanford: Stanford University. Tese (Doutorado).

OTAKI, M.; YANO, K.; OHGAKI, S. 1998. Virus removal in a membrane separation process. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 107-116.

OZAKI, N.; YAMAMOTO, K. 2001. Hydraulic effects on sludge accumulation on membrane surface in crossflow filtration. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 13, p. 3137-3146.

ÖZTÜRK, M. 1993. Degradation of acetate, and butyrate under shock temperature. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 119, n. 2, p. 321-331.

OLESZKIEWICZ, J.A.; HILTON, B.L. 1986. Anaerobic treatment of high-sulfate wastes. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Ottawa, v. 13, p. 423-428.

OLESZKIEWICZ, J.A. *et al.* 1989. Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes. **Environmental Technology Letters**, v. 10, p. 815-822.

OLTHOF, M. *et al.* 1985. Development of anaerobic treatment process for wastewater containing high sulfates. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.871-877.

PARAMESHWARAN, K. *et al.* 2001 Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 18, p. 4349-4358.

PARKIN, G. F. *et al.* 1990. Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 62, n. 6, p.780-788, Sept./Oct.

PARKIN, G. F.; MILLER, S. W. 1983. Response of methane fermentation to continuous addition of selected industrial toxicants. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 37., 1982, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor; Ann Arbor Science. p.729-743.

PARKIN, G. F.; SPEECE, R.E. 1983. Attached versus suspended growth anaerobic reactors: response to toxic substances. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 15, p. 261-289.

PAVLOSTATHIS, S.G.; GIRALDO-GOMEZ, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 35-59.

PAVLOSTATHIS, S.G.; GOSSETT, J.M. 1988. Preliminary conversion mechanism in anaerobic digestion of biological sludge. **J. Environ. Microbiol.**, ASCE, v. 144, p. 575-592.

PEKINS, R. G.; UNDERWOOD, G. J. C. 2000. Gradients of chlorophyll a and water chemistry along an eutrophic reservoir with determination of the limiting nutrient by in situ nutrient addition. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 3, p. 713-724.

PENHA, Jorge Adilio. 1994. **Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos. v.1.

PEROT, C. *et al.* 1988. The effects of pH, temperature and agitation speed on sludge anaerobic hydrolysis-acidification. **Environmental Technology Letters**, v. 9, p. 741-752.

PERSKI, H. J.; SCHONHEIT, P.; THAUER, R. K. 1982. Sodium dependence formation in methanogenic bacteria. **FEBS Letters**, Amsterdam, v. 143, n. 2, p. 323-326.

PERSSON, K. M.; NILSSON, J. L. 1991 Fouling resistance models in MF and UF. **Desalination**, Amsterdam, v. 80, p. 123-138.

PIERACCI, J.; CRIVELLO, J. V.; BELFORT, G. 2002. Increasing membrane permeability of UV-modified poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 202, p. 1-16.

PILLAY, V. L.; BUCKLEY, C. A. 1992. Cake formation in cross-flow microfiltration systems. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 149-162.

PILLAY, V.L.; TOWNSEND, B.; BUCKLEY, C.A. 1994. Improving the performance of anaerobic digestors at waste water treatment works: the coupled cross-flow microfiltration/digestor process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.577-586.

POL, L. H.; LETTINGA, G. 1986. New technologies for anaerobic waste water treatment. In: INTERNATIONAL SEMINARR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers**. São Paulo: CETESB. Não paginado.

POSTGATE, J.R. 1984. **The sulphate-reducing bacteria**. 2nd ed. London: Cambridge University. 208p.

PUNAL, A. *et al.* 2000. Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 2614-2619.

RAZO-FLORES, E. 1997 Biotransformation and biodegradation of n-substituted aromatics in methanogenic granular sludge: discussion and conclusions. **FEMS Microbiology Reviews**, Amsterdam, v. 20, n. 3/4, p. 525-538.

REIHANIAN, H.; ROBERTSON, C. R.; MICHAELS, A. S. 1983 Mechanisms of polarization and fouling of ultrafiltration membranes by proteins. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 16, p. 237-258.

REIS, M.A.M. *et al.* 1990. Influence of produced acetic acid on growth of sulfate reducing bacteria. **Biotechnology Letters**, Kew, v. 12, n. 2, p. 145-148.

RIEGER, P. G.; KNACKMUSS, H. J. 1995. Basic knowledge and perspectives on biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene and related nitroaromatic compounds. In: SPAIN, J. (Ed.). **Biodegradation of nitroaromatic compounds**. New York : Plenum. p.1-18.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. 1985. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of poultry manure. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.141-149.

ROELEVELD, P. J.; MAASKANT, W. 1999. A feasibility study on ultrafiltration of industrial effluents. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 5, p. 73-80.

ROELS, J.A.; HEIJNEN, J.J. 1980. Use of the equation for steady-state substrate inhibition in biodegradation kinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 22, p. 2405-2409.

ROSEN, C.; LENNOX, J. A. 2001. Multivariate and multiscale monitoring of wastewater treatment operation. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 14, p. 3402-3410.

ROSS, W. R. *et al.* 1992. Practical application of the aduf process to the full-scale treatment of a maize processing effluent. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 27-39.

ROSS, W.R. *et al.* 1994. Membrane-assisted anaerobic treatment of industrial effluents: The south african ADUF process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION , 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.550-559.

ROSS, R. D.; ELLIS, L. M. 1992. Laboratory-scale investigation of foaming in anaerobic digesters. **Water Environment Research**, Oxford, v. 64, n. 2, p. 154-162, Mar./Apr.

ROUVET, F. *et al.* 1998. Modelling and simulation of membrane fouling in batch ultrafiltration on pilot plant. In: **Computers Chemical Engineering**, Oxford, v. 22, p. S901-S904.

ROZZI, ALBERTO. Physico-chemical equilibria in anaerobic digesters. In: BIOMETHANE, production and uses. [S.l.]: Roger Bowskill. p.79-94.

ROZZI, A.; REMIGI, E.; BUCKLEY, C. 2000. Methanogenic activity measurements by the maia biosensor: Instructions guide. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 6., 2000, Recife. **Anais...** Recife : Universidade Federal de Pernambuco. v.1, p.408-415.

SABLANI, S. S. *et al.* 2001. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. **Desalination**, Amsterdam, v. 141, p. 269-289.

SACKS, J.; BUCKLEY, C. A. 1999. Anaerobic treatment of textile size effluent. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 177-182.

SAHM, H. 1984 Anaerobic wastewater treatment. **Biochem. Eng.**, v. 29, p. 85-115.

SANERS, W. T. M.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. 2001. Hydrolysis kinetics of dissolved polymer substrates. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.1, p.197-202.

SARNER, Erik. Influence and control H<sub>2</sub>S on full-scale plants and pilot plant experiments. p. 189-204.

SAUVEGRAIN, P. *et al.* 1992 Anaerobic biofiltration versus aerobic membrane filtration: comparison on a difficult substrate. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 211-218.

SAYERS, R. H.; LANGLAIS, R. J. 1977. **Removal and recovery of fulfide from tannery wastewater**. Missouri.

SAW, C.B. *et al.* 1985. A membrane technique for biomass retention in anaerobic waste treatment processes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.803-909.

SCHENK, H.; WIEMANN, M.; HEGEMANN, W. 1999 Improvement of anaerobic treatment of tannery beamhouse wastewater by an integrated sulphide elimination process. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 245-252.

SCHINK, B. 1994. Energetics of interspecies hydrogen transfer in methanogenic degradation. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. v.1, p.480-486.

SCHINK, B.; THAUER, R. K. 1988. Energetics of syntrophic methane formation and the influence of aggregation. In: GRANULAR anaerobic sludge: microbiology and technology, proceedings of the Gasmat – workshop. Lunteren. p.5-17.

SCHMIDTKE, N.W.; BISSETT, D.W. 1985. Pollution control through by-product recovery using hyperfiltration. Case study of a specialty cheese producer. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., 1985, Purdue University. **Proceedings**. Boston: Butterworths. p.383-398.

SCOTT, Keith. 1997. **Handbook of industrial membranes**. Oxford: Elsevier .

SEYFRIED, A. *et al.* 1998. Effects of the membrane technology on the dimensioning of municipal wastewater treatment plants. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 173-178.

SHERIDAN, W. G. *et al.* 1985. **Fundamentals associated with biodegradation of phenols and polycyclic N-aromatic compounds**. Urban: Usepa.

SHIN, H. S. *et al.* 1992. Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulphate and sulphide. In: WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **65<sup>th</sup> Annual conference and expedition**. New Orleans. p.183-190.

SIEGRIST, H.; BATSTONE, D. 2001. Free ammonia and pH inhibition of acetotrophic methanogenesis at meso and thermophilic conditions. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing. pt.1, p.395-400.

SIERRA-ALVAREZ, R., LETTINGA, G. 1991. The effect of aromatic structure on the inhibition of acetoclastic methanogenesis in granular sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, p. 544-550.

SILVEIRA, I. C. T.; MONTEGGIA, L. O. 2000. Caracterização da biomassa metanogênica presente em reatores alimentados por efluentes de baixa carga orgânica através de teste de atividade. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 6., 2000, Recife. **Anais...** Recife : Universitária da UFPE. v.1, p.162-165.

SMITH, P. H.; MAH, R. A. 1966. Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion. **Applied Microbiology**, Baltimore, v. 14, p. 368-371.

SONG, Lianfa. 1998. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 139, p. 183-200.

SOUZA, M. E. 1986. Criteria for the utilization, design and operation of UASB reactors. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, Sao Paulo. **Papers**. São Paulo: CETESB. Não paginado.

SOUBES *et al.* 1994. Toxicity of  $Cr^{+3}$  and ammonia to acetoclastic methanogenic activity. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7, 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.23-27.

SPEECE, R. E. 1983. Environmental requirements for anaerobic digestion of biomass. **Advances in Solar Energy**, New York.

SPEECE, R.E. 1996. **Anaerobic biotechnology**. Nashville : Archae Press.

SPEECE, R.E.; McCARTY, P. 1964. Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion. In: ECKENFELDER, W.W. (Ed.). **Advances in water pollution control research**. Oxford: Pergamon Press.

SPEECE, R.E. *et al.* 1986. Trace nutrient requirements of anaerobic digestion. In: CONFERENCE AQUATECH 86. **Anaerobic treatment: a grown technology.** Amsterdam: E.W.P.C.A. p.177-188.

SPEECE, R. E.; PARKIN, G. F.; BHATTACHARYA, S. K. 1986. Modeling toxic response of anaerobic treatment. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, 1986, São Paulo. **Papers.** São Paulo: CETESB. Não paginado.

STANIER, R. Y.; DOUDOROFF, M.; ADELBERG, E. A. 1964. **General microbiology.** 2<sup>nd</sup> ed. London: Macmillan.

STEFAN, H. G. *et al.* 1991. Efficiency of jet-mixing of temperature-stratified water. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 118, n. 3, p. 363-379.

STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. 1980. Interactions of heavy metals with bacteria. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 14, p. 5-17.

STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. 1984. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. III. Speciation in waste waters and related complex matrices. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 34, p. 117-141.

STROHWALD, N. K. H.; ROSS, W. R. 1992. Application of the aduf<sup>R</sup> process to brewery effluent on a laboratory scale. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 95-105.

STUM, Werner; SIGG, L.; SULZBERGER, B. 1992. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.** New York : John Wiley.

SUMITOMO, H. 1998. pH and Mg/Ca control for biological treatment of an offensive flavour (2-MIB). **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 101-106.

SUTTON, P. M. 1986. Suspended and supported growth anaerobic reactors: pilot to full-scale results. In: WATER treatment. Amsterdam: E.W.P.C.A. p.259-268.

SVARDAL, K. 1990. Calcium carbonate precipitation in anaerobic waste water treatment. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 23, p. 1239-1248.

TALARPOSHTI, A. M., DONNELLY, T., ANDERSON, G. K. 2001. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two- phase anaerobic packed bed reactor. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 425-432.

TAN, N. C. G. 2001. **Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes**. Wageningen.

TANSEL, B.; BAO, W. Y.; TANSEL, I. N. 2000. Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. **Desalination**, Amsterdam, v. 129, p. 7-14.

TARE, V.; JAWED, M.; CHAUDHARI, S. 1993. Novel technique for evaluation of advanced anaerobic reactors. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 119, n. 5, p. 980-985, Sept./Oct.

TAKASHIMA. M.; SHIBATA, T.; OHKAWA, T. 1997. Comparative study on the performance of a lab-scale anaerobic membrane reactor treating a synthetic wastewater and human excreta. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings**. v. 1, p. 197-204.

TEODOSIU, C. *et al.* 2000. Neural network models for ultrafiltration and backwashing. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 18, p. 4371-4380.

TERZIS, E. YUAN, Y. C. 1997. Anaerobic degradation of selected azo-dyes in a CSTR reactor. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings**. v. 2, p. 422-428.

THAUER, R.K. *et al.* 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. **Bacteriological Reviews**, Baltimore, v. 41, n. 1, p. 100-180.

THEIS, T. L.; HAYES, T. D. 1980. Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. In: RUBIN, A. J. (Ed.). **Chemistry of wastewater technology**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. ch.6, p.403-419.

THOMAS, H.; JUDD, S.; MURRER, J. Fouling characteristics of membrane filtration in membrane bioreactors. **Membrane Technology**, n. 122, p. 10-13.

THORSEN, T. 1999. Membrane filtration of humic substances-state of the art. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 9, p. 105-112.

TOERIEN, D.F.; HATIINGH, W.H.J. 1969. Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v.3, p. 385-416.

TROUVÉ, E. *et al.* 1994. Cost of anaerobic treatment of wastewaters on membrane bioreactors: optimal filtration device In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994. Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.550-559.

TUNAY, O. *et al.* 1999. Use and minimization of water in leather tanning processes. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 237-244.

TUNAY, O.; ORHON, D.; KABDASLI, I. 1994. Pretreatment requirements for leather tanning industry wastewaters. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 29, n. 9, p. 121-128.

UEDA, T.; HATA, K.; KIKUOKA, Y. 1996. Treatment of domestic sewage from rural settlement by a membrane bioreactor. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 189-196.

UEMURA, S.; HARADA, H. 2000. Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions. **Bioresource Technology**, Barking, v. 72, p. 275-282.

VALCKE, D.; VERTRAETE, W. 1983. A practical method to estimate the acetoclastic methanogenic biomass in anaerobic sludges. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 55, n. 9, p. 1191-1195, Sept.

VALENTINI, A. *et al.* 1997 Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings**. v. 1, p. 205-212.

VAN DEN HEUVEL, J. C. 1986. The acidogenic dissimilation of glucose: a kinetics study of substrate and product inhibition. In: CONFERENCE AQUATECH 86. **Anaerobic treatment a grown-up**. Amsterdam: E.W.P.C.A. p.51-61.

VAN DEN HEUVEL, J.C.; DAMEN, H.W.J. 1983. Thermodynamic modeling of acidogenesis. In: ANAEROBIC waste water treatment. **Proceedings**. Noordwijkerhout. p.47-57.

VAN DER GRAAF, J. H. J. M. *et al.* 1999. Experiments on membrane filtration of effluent at wastewater treatment plants in the Netherlands. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 5, p. 129-136.

VAN DER ZEE, F. P. *et al.* 2001 Abiotic and biotic azo dye reduction in anaerobic sludge environments, especially aimed at the role of sulphate and sulphide. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen. pt.2, p.223-225.

VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. 2000. The role of (auto)catalysis in the mechanism of an anaerobic azo reduction. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 5/6, p. 301-308.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. 1994. **Tratamento anaeróbios de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF.

VAN LANGERAK, E. P. A. *et al.* 1998. Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (Uasb) reactors. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 1255-1263.

VAN LANGERAK, E. P. A. *et al.* 2000. Impact of location of CaCO<sub>3</sub> precipitation on the development of intact anaerobic sludge. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 437-446.

VAVILIN, V. A. *et al.* 2001. Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 17, p. 4247-4251.

VERSPRILLE, A.L.; FRANKIN, R.J.; ZOUTBERG, G.R. 1994. BIOBED<sup>®</sup>, a successful cross-breed between uasb and fluidized-bed. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 1994, Cape Town. **Proceedings**. Cape Town: RSA Litho. p.587-590.

VOLKERING, F. *et al.* 1992. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: effect of substrate availability on bacterial growth kinetics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 36, p. 548-552.

WAHL, J.R. *et al.* 1979. Ultrafiltration for today's wastewaters: a survey of current ultrafiltration systems. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 34., 1979, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.719-733.

WANG, L.; SONG, L. 1999. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 160, p. 41-50.

WEERASINGHE, K. D. N. *et al.* 2001. Anaerobic digestion of rice straw in batch-type biogas generators as an appropriate option to compensate rural energy and fertilizer needs of the paddy farmers while mitigating the methane emission from rice fields due to direct field application of straw. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antwerpen. **Proceedings**. Antwerpen: IWA Publishing.

WEILAND, P.; ROZZI, A. 1991. The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: discussor's report. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 257-277.

WHITE, R. S. 1993. Energy efficient crossflow microfiltration. In: **3<sup>rd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE EFFECTIVE MEMBRANE PROCESSES**, 3., 1993. **New perspectives**. Oxford : Information Press. p.227-236.

WIDDEL, F.; PFENNIG, N. 1981. Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. I. Isolation of new sulfate-reducing bacteria enriched from saline environments. Description of *Desulfobacte postgatei* gen. nov. **Archives of Microbiology**, Berlin, v. 129, p. 395-400.

WIDDEL, F.; PFENNIG, N. 1982. Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids II. Incomplete oxidation of propionate by *desulfobullus propionicus* gen. nov., sp. nov. **Archives of Microbiology**, Berlin, v. 131, p. 360-365.

WILLETTS, J. R. M.; ASHBOLT, N. J. 2000. Understanding anaerobic decolourisation of textile dye wastewater: mechanism and kinetics. **Water Science and Technology**, London, v. 42, n. 1/2, p. 409-415.

WINNEM, H. *et al.* Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular-weight compounds.

WOESE, C. R. 1981. Archaeobacteria. **Scientific American**, New York, v. 244, p. 94-106.

WOLIN, M.J. 1982. Hydrogen transfer in microbial communities. In: BULL, A.T.; SLATER, J.H. (Ed.) **Microbial interactions in communities**. London : Academic Press. v.1.

WU, W.M. *et al.* 1990. Fatty acid degradation as a tool to monitor anaerobic sludge activity and toxicity. In: **INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE**, 44., 1990, Purdue University. **Proceedings**. Chelsea: Lewis. p. 225-233.

WYKPISZ, A. C. 1980. Ultrafiltration system for latex paint wastewater treatment. In: **INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE**, 35., 1980, Purdue University. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science. p.225-233.

YAMAGISHI, T. *et al.* 2001. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 13, p. 3089-3096.

YANG, S. T.; OKOS, M. R. 1987. Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 30, p. 661-667.

YAO, W.X. *et al.* 1994. Pre-treatment of kraft pulp bleach plant effluent by selected ultrafiltration membranes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 72, p. 991-997, Dec.

YOUNG, J.C.; TABAK, H.H. 1993. Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes. **Water Environment Research**, Alexandria, v.65, n.1, p. 34-45.

YOUNG, Y. L.; RIVERA, M. D. 1985. Methanogenic degradation of four phenolic compounds. **Water Research**, Oxford, v. 19, n. 10, p. 1325-1332.

YUAN, Z.; BOGAERT, H. 2001. A titrimetric respirometer measuring the nitrifiable nitrogen in wastewater using an insensor-experiment. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 180-188.

YURTERI, C. *et al.* 1987. The effect of chemical composition of water on Henry's Law constant. **Journal. Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 59, n. 11, p. 950-956.

YUZO, I.; JUNICHI, T.; MASARU, T. 1997. Acceleration of microbial granulation for a start-up phase in a UASB reactor with a UF membrane system. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997. **Proceedings**. v. 2, p. 79-85.

ZEEUW, W. J. 1984. **Acclimatization of anaerobic sludge for UASB reactor start-up**. 157p. Tese (Doutorado) - Agricultural University Wageningen.

ZEMAN, L. J. 1988. Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v.15, p.213-230.

ZHOU, GONG-MING; FANG, H.H.P. 1998. Competition between methanogenesis in anaerobic wastewater. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 8/9, p. 317-324.

ZOETEMEYER, R.J. *et al.* 1982a. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in anaerobic digester. **Water Research**, Oxford, v. 16, p. 303-311.

ZOETEMEYER, R.J. *et al.* 1982b. Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process. **Water Research**, Oxford, v. 16, p. 633-639.

# **ANEXOS**

## ANEXO 1: RESULTADOS DA ESTAÇÃO PILOTO

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA PRIMEIRA ETAPA - ALIMENTAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>FTU | DQO<br>(mg O <sub>2</sub> /L) | DQOF<br>(mg O <sub>2</sub> /L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 19/jan | 6,35 | 96,00              | 204,00              | 99,30         | 5.187        | 2.911         | 2.256         | 54              | 2.350,70                      | 985,20                         | 108,00        | 51,84                     | 161,90            | 189,00            |
| 26/jan | 6,80 | 156,00             | 336,00              | 405,60        | 2.276        | 1.065         | 1.211         | 45              | 2.120,60                      | 974,33                         | 111,45        | 54,61                     | 178,30            | 215,00            |
| 5/fev  | 7,46 | 201,90             | 292,50              | 27,60         | 2.188        | 954           | 1.234         | 33              | 1.759,01                      | 1.103,11                       | 92,72         | 49,62                     | 122,80            | 356,00            |
| 8/fev  | 7,32 | 245,10             | 346,10              | 60,70         | 2.138        | 862           | 1.276         | 21              | 2.155,10                      | 1.091,55                       | 110,88        | 44,91                     | 110,50            | 121,00            |
| 11/fev | 7,27 | 199,80             | 296,60              | 55,20         | 2.214        | 895           | 1.319         | 32              | 1.875,22                      | 615,74                         | 84,82         | 41,58                     | 199,70            | 156,00            |
| 28/fev | 7,30 | 63,40              | 118,80              | 80,00         | 1.369        | 725           | 644           | 57              | 1.699,38                      | 1.073,29                       | 102,00        | 30,96                     | 108,10            | 367,00            |
| 3/mar  | 7,58 | 128,70             | 188,10              | 10,00         | 1.324        | 734           | 590           | 40              | 1.937,61                      | 851,38                         | 202,07        | 37,48                     | 138,70            | 332,00            |
| 6/mar  | 7,32 | 120,80             | 176,20              | 100,00        | 1.877        | 990           | 887           | 24              | 2.113,76                      | 1.174,31                       | 196,64        | 45,63                     | 130,80            | 312,00            |
| 9/mar  | 7,19 | 240,60             | 349,20              | 50,00         | 2.167        | 1.137         | 1.030         | 27              | 1.081,32                      | 712,09                         | 186,86        | 50,52                     | 131,00            | 257,00            |
| 12/mar | 7,43 | 291,00             | 415,20              | 100,00        | 2.246        | 1.209         | 1.037         | 30              | 1.134,07                      | 896,70                         | 192,50        | 99,14                     | 173,30            | 213,00            |
| 18/mar | 6,94 | 81,50              | 128,00              | 40,00         | 2.054        | 1.046         | 1.008         | 25              | 2.579,50                      | 1.568,98                       | 92,34         | 39,65                     | 10,40             | 289,00            |
| 26/mar | 6,42 | 58,20              | 155,20              | 140,00        | 1.159        | 874           | 285           | 33              | 1.515,79                      | 1.037,12                       | 91,54         | 41,20                     | 95,60             | 366,00            |
| 29/mar | 7,00 | 178,50             | 380,20              | 735,00        | 1.246        | 1.062         | 184           | 35              | 1.941,27                      | 983,93                         | 95,10         | 45,65                     | 181,60            | 452,00            |
| 6/abr  | 7,71 | 256,08             | 333,68              | 130,00        | 1.538        | 1.350         | 188           | 29              | 2.219,10                      | 1.881,41                       | 84,74         | 74,42                     | 362,60            | 41,40             |
| 9/abr  | 7,85 | 512,16             | 698,40              | 170,00        | 830          | 622           | 208           | 31              | 2.117,29                      | 1.299,25                       | 77,13         | 32,59                     | 66,71             | 209,00            |
| 13/abr | 6,83 | 66,00              | 100,90              | 30,00         | 1.340        | 694           | 646           | 28              | 1.780,45                      | 1.251,13                       | 71,70         | 51,06                     | 60,25             | 268,00            |
| 17/abr | 6,90 | 75,00              | 150,00              | 43,00         | 1.889        | 986           | 903           | 26              | 1.850,50                      | 1.210,40                       | 75,20         | 46,10                     | 67,00             |                   |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 19/jan | 120,00                     | 250,00                    | 0,25                       | 15,32                      | 26,78                      | 545,62                                  | nd                                      | 218,02                    | 5,24                     | 12,86                                  | 0,00                   | 0,00                   |                          | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 26/jan | 117,80                     | 45,97                     | 0,38                       | 9,31                       | 13,79                      | 465,02                                  | nd                                      | 216,14                    | 9,52                     | 8,80                                   | 0,00                   | 3,70                   | 0,00                     | 3,20                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 5/fev  | 36,10                      | 180,93                    | 0,48                       | 27,89                      | 66,34                      | 360,54                                  | nd                                      | 245,46                    | 4,80                     | 11,26                                  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 8,00                  |
| 8/fev  | 50,06                      | 145,29                    | 0,59                       | 24,70                      | 49,91                      | 676,34                                  | nd                                      | 487,08                    | 20,02                    | 88,82                                  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 1,60                  |
| 11/fev | 17,83                      | 196,24                    | 0,19                       | 14,79                      | 4,74                       | 300,12                                  | nd                                      | 136,54                    | 4,72                     | 9,68                                   |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 28/fev | 15,73                      | 63,89                     | 0,22                       | 5,16                       | 3,46                       | 250,84                                  | nd                                      | 60,42                     | 3,50                     | 8,30                                   | 59,60                  |                        |                          | 14,10                 | 0,00                     | 1,00                  |
| 3/mar  | 33,03                      | 51,88                     | 0,21                       | 14,13                      | 9,36                       | 270,28                                  | nd                                      | 60,72                     | 4,86                     | 9,12                                   | 40,30                  | 0,00                   |                          | 7,00                  | 1,40                     | 3,10                  |
| 6/mar  | 47,49                      | 60,65                     | 0,13                       | 14,19                      | 10,03                      | 464,62                                  | nd                                      | 87,40                     | 5,11                     | 8,67                                   | 39,00                  | 0,00                   | 0,00                     | 11,00                 |                          | 5,00                  |
| 9/mar  | 38,94                      | 71,44                     | 0,24                       | 15,42                      | 12,74                      | 406,02                                  | 8,64                                    | 86,42                     | 2,56                     | 30,01                                  | 46,00                  | 0,00                   | 0,00                     | 9,40                  | 0,00                     | 6,20                  |
| 12/mar | 39,11                      | 72,90                     | 0,21                       | 23,85                      | 9,21                       | 478,36                                  | nd                                      | 94,26                     | nd                       | 21,64                                  | 38,20                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 7,20                  |
| 18/mar | 36,10                      | 82,00                     | 0,03                       | 7,87                       | 21,61                      | 451,62                                  | 12,36                                   | 360,00                    | 23,34                    | 25,38                                  | 39,60                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 2,50                     | 5,90                  |
| 26/mar | 37,17                      | 90,00                     | 0,03                       | 7,96                       | 19,00                      | 350,45                                  | nd                                      | 286,00                    | 10,00                    | 13,40                                  | 101,00                 | 88,00                  | 0,20                     | 0,00                  | 4,30                     | 0,00                  |
| 29/mar | 28,13                      | 86,00                     | 0,05                       | 8,43                       | 20,10                      | 266,78                                  | nd                                      | 143,66                    | 9,68                     | 13,18                                  | 112,00                 | 4,30                   | 0,50                     | 1,00                  | 5,60                     | 1,20                  |
| 6/abr  | 51,81                      | 76,85                     | 0,03                       | 6,08                       | 18,46                      | 667,00                                  | 8,02                                    | 109,40                    | 3,36                     | nd                                     | 178,00                 | 4,90                   | 0,00                     | 0,20                  | 1,10                     | 0,10                  |
| 9/abr  | 43,00                      | 120,54                    | 0,03                       | 8,10                       | 25,00                      | 779,00                                  | 10,80                                   | 174,40                    | 2,08                     | 13,66                                  | 272,00                 | 0,30                   | 38,60                    | 0,20                  | 4,00                     | 0,00                  |
| 13/abr | 19,00                      | 146,41                    | 0,05                       | 9,04                       | 10,65                      | 221,44                                  | nd                                      | 51,52                     | 6,28                     | nd                                     | 336,00                 | 0,00                   | ,00                      | 0,30                  | 4,40                     | 0,00                  |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA PRIMEIRA ETAPA - MICROFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 19/jan | 7,15 | 812,00             | 892,00              | 33,10         | 773          | 420           | 353           | 19,5              | 650,00           | 121,35        | 54,61                     | 67,70             | 14,00             |
| 26/jan | 7,18 | 520,00             | 648,00              | 71,70         | 752          | 450           | 302           | 15                | 773,73           | 122,30        | 62,37                     | 42,50             | 19,50             |
| 5/fev  | 6,95 | 329,60             | 457,30              | 38,60         | 926          | 395           | 531           | 4                 | 745,34           | 131,95        | 114,21                    | 4,60              | 25,00             |
| 8/fev  | 7,37 | 274,80             | 383,20              | 27,60         | 1.272        | 336           | 936           | 63                | 1.007,58         | 77,62         | 56,83                     | 61,40             | 0,00              |
| 11/fev | 7,29 | 226,60             | 313,10              | 27,60         | 856          | 258           | 598           | 12                | 783,67           | 67,64         | 49,06                     | 38,80             | 5,00              |
| 28/fev | 7,48 | 239,60             | 330,70              | 20,00         | 1.107        | 296           | 811           | 5                 | 626,09           | 90,92         | 71,16                     | 43,70             | 87,00             |
| 3/mar  | 7,19 | 227,70             | 314,80              | 20,00         | 917          | 300           | 617           | 24                | 322,94           | 149,92        | 54,32                     | 24,60             | 67,00             |
| 6/mar  | 7,40 | 235,60             | 308,90              | 30,00         | 1.010        | 341           | 669           | 24                | 851,38           | 145,58        | 54,86                     | 64,50             | 73,00             |
| 9/mar  | 7,03 | 341,40             | 465,60              | 20,00         | 1.358        | 426           | 932           | 15                | 395,60           | 145,58        | 51,50                     | 58,70             | 56,00             |
| 12/mar | 7,20 | 380,20             | 496,60              | 30,00         | 1.975        | 1.049         | 926           | 5,1               | 369,23           | 125,00        | 56,25                     | 54,50             | 23,00             |
| 18/mar | 7,45 | 345,30             | 481,10              | 30,00         | 1.579        | 731           | 848           | 35                | 186,15           | 108,64        | 83,65                     | 0,00              | 24,00             |
| 26/mar | 7,43 | 392,00             | 512,20              | 40,00         | 1.144        | 604           | 540           | 69                | 132,96           | 105,00        | 72,56                     | 8,50              | 25,00             |
| 29/mar | 7,57 | 834,20             | 1152,40             | 330,00        | 1.260        | 606           | 654           | 16                | 292,52           | 110,00        | 75,89                     | 201,00            | 153,00            |
| 6/abr  | 7,22 | 453,96             | 589,76              | 90,00         | 1.117        | 398           | 719           | 9                 | 771,86           | 104,30        | 77,13                     | 0,00              | 23,80             |
| 9/abr  | 7,45 | 787,64             | 1051,48             | 100,00        | 370          | 203           | 167           | 11                | 818,05           | 102,12        | 73,33                     | 9,71              | 34,00             |
| 13/abr | 7,48 | 368,60             | 411,28              | 20,00         | 926          | 243           | 683           | 46                | 793,98           | 79,31         | 63,01                     | 24,00             | 27,00             |
| 17/abr | 7,50 | 528,00             | 956,00              | 25,00         | 1.118        | 418           | 700           | 31                | 751,00           | 80,90         | 60,05                     | 21,00             |                   |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Ác. Acét.<br>(mg/L) | Ác. Prop.<br>(mg/L) | Ác. Isobut.<br>(mg/L) | Ác. But.<br>(mg/L) | Ác. Isoval.<br>(mg/L) | Ác. Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 19/jan | 1,01                       | 90,00                     | 0,10                       | 12,53                      | 35,45                      | 468,78                                  | 10,62                                   | 164,78                    | nd                       | 9,44                                   | 0,00                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 0,00               |
| 26/jan | 0,82                       | 88,98                     | 0,14                       | 18,60                      | 34,90                      | 511,84                                  | 8,58                                    | 214,44                    | nd                       | 8,22                                   | 0,00                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 0,00               |
| 5/fev  | 1,55                       | 182,12                    | 0,24                       | 20,28                      | 85,34                      | 714,50                                  | nd                                      | 249,68                    | 4,06                     | 14,82                                  | 0,00                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 0,00               |
| 8/fev  | 0,31                       | 137,06                    | 0,39                       | 18,98                      | 44,01                      | 787,82                                  | 13,36                                   | 531,74                    | 18,90                    | 88,16                                  | 0,00                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 0,80               |
| 11/fev | 0,32                       | 191,81                    | 0,10                       | 13,32                      | 7,48                       | 295,14                                  | nd                                      | 187,96                    | 17,98                    | 10,26                                  |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 28/fev | 0,70                       | 84,35                     | 0,20                       | 6,53                       | 3,24                       | 310,80                                  | nd                                      | 95,58                     | nd                       | nd                                     | 113,00              | 0,00                | 0,00                  | 3,70               | 0,00                  | 6,40               |
| 3/mar  | 1,97                       | 55,20                     | 0,07                       | 14,19                      | 15,14                      | 246,22                                  | nd                                      | 84,38                     | nd                       | nd                                     | 19,20               | 0,00                | 0,00                  | 0,50               | 0,00                  | 6,10               |
| 6/mar  | 3,61                       | 63,19                     | 0,05                       | 13,80                      | 14,75                      | 15,14                                   | nd                                      | 99,76                     | nd                       | nd                                     | 0,00                | 0,00                | 0,00                  |                    | 0,00                  |                    |
| 9/mar  | 3,94                       | 64,92                     | 0,10                       | 14,41                      | 13,96                      | 458,70                                  | nd                                      | 90,26                     | nd                       | 12,18                                  | 18,30               | 0,00                | 0,00                  | 0,20               | 0,00                  | 10,50              |
| 12/mar | 1,48                       | 66,65                     | 0,07                       | 14,19                      | 17,13                      | 400,34                                  | nd                                      | 99,18                     | nd                       | 19,88                                  | 24,10               | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 10,00              |
| 18/mar | 4,12                       | 75,80                     | 0,03                       | 8,10                       | 22,31                      | 250,78                                  | nd                                      | 101,25                    | nd                       | 10,20                                  | 0,00                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  |                    |
| 26/mar | 5,41                       | 65,23                     | nd                         | 7,63                       | 27,99                      | 264,23                                  | nd                                      | 94,59                     | nd                       | 5,13                                   | 0,00                | 0,60                | 0,00                  | 0,20               | 4,40                  | 0,50               |
| 29/mar | 5,28                       | 54,85                     | nd                         | 8,71                       | 28,65                      | 255,12                                  | nd                                      | 152,32                    | nd                       | 4,58                                   | 50,10               | 2,90                | 1,00                  | 3,90               | 0,70                  | 0,50               |
| 6/abr  | 7,40                       | 110,25                    | nd                         | 8,85                       | 26,39                      | 231,38                                  | 13,94                                   | 246,84                    | 12,08                    | 9,46                                   | 91,50               | 1,60                | 0,10                  | 0,20               | 1,00                  | 0,10               |
| 9/abr  | 0,21                       | 182,33                    | nd                         | 8,48                       | 27,71                      | 163,76                                  | nd                                      | 145,02                    | 3,22                     | 14,78                                  | 138,00              | 0,00                | 0,80                  | 0,00               | 3,60                  | 0,00               |
| 13/abr | 0,50                       | 109,56                    | nd                         | 7,46                       | 24,47                      | 189,56                                  | nd                                      | 76,31                     | nd                       | 6,51                                   | 175,00              | 3,20                | 0,00                  | 0,00               | 2,00                  | 0,00               |
| 17/abr | 0,70                       | 95,52                     | nd                         | 9,58                       | 31,46                      | 318,04                                  | nd                                      | 18,38                     | 1,59                     | 8,34                                   |                     |                     |                       |                    |                       |                    |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA PRIMEIRA ETAPA - ULTRAFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mgO2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 26/jan | 7,67 | 444,00             | 552,00              | 55,20         | 512          | 232           | 280           | 1,00              | 415,52          | 85,04         | 45,92                     | 16,10             | 0,00              |
| 5/fev  | 7,81 | 261,60             | 344,00              | 22,00         | 641          | 326           | 315           | 1,50              | 655,90          | 88,15         | 51,95                     | 28,00             | 0,00              |
| 8/fev  | 7,71 | 278,00             | 308,00              | 26,00         | 1.144        | 201           | 943           | 1,00              | 237,90          | 57,10         | 53,22                     | 25,60             | 0,00              |
| 11/fev | 8,16 | 193,60             | 263,70              | 16,60         | 650          | 350           | 300           | 1,00              | 279,88          | 59,87         | 40,75                     | 11,50             |                   |
| 28/fev | 7,90 | 229,70             | 293,00              | 20,00         | 541          | 219           | 322           | 1,50              | 357,76          | 63,20         | 56,49                     | 31,10             | 5,70              |
| 3/mar  | 7,75 | 196,00             | 255,40              | 20,00         | 569          | 132           | 437           | 7,50              | 264,22          | 107,55        | 43,46                     | 9,70              | 0,00              |
| 6/mar  | 7,67 | 174,20             | 221,80              | 30,00         | 590          | 180           | 410           | 7,50              | 396,33          | 96,70         | 0,00                      | 26,00             | 0,00              |
| 9/mar  | 8,05 | 291,00             | 368,60              | 20,00         | 792          | 255           | 537           | 1,00              | 263,74          | 91,26         | 35,31                     | 8,90              | 0,00              |
| 12/mar | 7,85 | 287,10             | 380,20              | 20,00         | 675          | 301           | 374           | 1,50              | 224,18          | 85,16         | 40,88                     | 61,00             | 0,00              |
| 18/mar | 8,10 | 244,40             | 314,30              | 20,00         | 997          | 314           | 683           | 1,00              | 279,22          | 70,62         | 53,23                     | 27,49             | 0,00              |
| 26/mar | 7,80 | 574,20             | 760,50              | 90,00         | 795          | 338           | 457           | 16,00             | 220,79          | 71,58         | 43,10                     | 0,00              |                   |
| 29/mar | 8,07 | 574,24             | 760,48              | 49,70         | 811          | 308           | 503           | 0,80              | 106,37          | 75,50         | 48,70                     | 0,00              | 90,10             |
| 6/abr  | 8,40 | 341,44             | 426,80              | 70,00         | 597          | 158           | 439           | 0,90              | 434,17          | 73,87         | 52,15                     | 0,00              | 53,70             |
| 9/abr  | 8,18 | 706,16             | 904,04              | 80,00         | 530          | 291           | 239           | 1,30              | 372,93          | 80,39         | 63,55                     | 2,12              | 0,00              |
| 13/abr | 7,93 | 325,92             | 403,52              | 10,00         | 673          | 319           | 354           | 1,10              | 553,38          | 67,45         | 52,14                     | 2,68              | 0,00              |
| 17/abr | 7,84 | 256,00             | 412,00              | 15,00         | 918          | 343           | 576           | 1,00              | 419,54          | 70,30         | 50,70                     | 5,40              |                   |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>3-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 26/jan | 0,36                       | 47,46                     | 0,16                       | 14,83                      | 23,75                      | 290,00                                  | 8,56                                    | 186,96                    | nd                       | 10,70                      | nd                         | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 5/fev  | 1,12                       | 129,32                    | 0,26                       | 22,16                      | 47,38                      | 368,68                                  | 10,40                                   | 220,20                    | nd                       | 8,44                       | nd                         | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 8/fev  | 0,20                       | 141,50                    | 0,10                       | 11,24                      | 19,68                      | 671,46                                  | 9,04                                    | 550,90                    | 33,44                    | 111,14                     | nd                         | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 11/fev | 0,02                       | 158,04                    | 0,17                       | 8,15                       | 4,61                       | 193,10                                  | 8,42                                    | 195,54                    | 11,58                    | 12,28                      | nd                         |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 28/fev | 0,10                       | 68,66                     | 0,20                       | 2,43                       | 1,87                       | 172,96                                  | nd                                      | 100,30                    | nd                       | nd                         | nd                         | 18,30                  | 0,00                   | 0,00                     | 2,60                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 3/mar  | 2,63                       | 45,89                     | 0,07                       | 8,32                       | 6,85                       | 180,90                                  | nd                                      | 111,29                    | nd                       | nd                         | nd                         | 20,70                  | 0,00                   | 0,00                     | 2,70                  | 0,00                     | 6,70                  |
| 6/mar  | 3,80                       | 47,09                     | 0,02                       | 6,93                       | 6,18                       | 139,90                                  | nd                                      | 91,40                     | nd                       | 7,88                       | nd                         | 23,80                  | 0,00                   | 0,00                     | 3,60                  | 0,00                     | 7,00                  |
| 9/mar  | 3,29                       | 50,68                     | 0,07                       | 7,43                       | 6,57                       | 188,12                                  | nd                                      | 83,04                     | nd                       | 21,76                      | nd                         | 23,50                  | 0,00                   | 0,00                     | 1,70                  | 0,00                     | 8,20                  |
| 12/mar | 1,48                       | 52,67                     | 0,07                       | 6,53                       | 7,67                       | 58,82                                   | nd                                      | 42,78                     | 2,08                     | nd                         | nd                         | 18,90                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,80                  | 0,00                     | 9,70                  |
| 18/mar | 5,41                       | 70,89                     | ND                         | 7,02                       | 23,13                      | 64,70                                   | nd                                      | 150,78                    | nd                       | nd                         | nd                         | 12,50                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 6,80                  |
| 26/mar | 4,12                       | 59,87                     | ND                         | 6,69                       | 23,09                      | 105,92                                  | 10,88                                   | 145,72                    | nd                       | 13,82                      | nd                         |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 29/mar | 5,67                       | 46,51                     | ND                         | 4,34                       | 18,11                      | 127,56                                  | 10,74                                   | 147,94                    | 3,18                     | 13,26                      | nd                         | 42,20                  | 1,30                   | 0,10                     | 0,20                  | 1,40                     | 0,10                  |
| 6/abr  | 5,41                       | 100,58                    | ND                         | 8,38                       | 16,68                      | 116,16                                  | 7,84                                    | 221,64                    | 3,94                     | 9,70                       | 7,14                       | 131,00                 | 0,80                   | 0,00                     | 0,30                  | 0,60                     | 0,10                  |
| 9/abr  | 0,60                       | 90,70                     | ND                         | 8,10                       | 20,89                      | 148,50                                  | 8,90                                    | 126,00                    | 3,07                     | 8,80                       | nd                         | 230,00                 | 0,90                   | 0,00                     | 0,00                  | 3,00                     | 0,00                  |
| 13/abr | 0,10                       | 144,16                    | ND                         | 8,48                       | 18,43                      | 156,56                                  | 5,04                                    | 230,44                    | 6,79                     | 12,11                      | nd                         | 296,00                 | 0,00                   | 0,20                     | 0,00                  | 0,60                     | 0,00                  |
| 17/abr | 0,20                       | 130,80                    | ND                         | 8,70                       | 15,74                      | 180,40                                  | 3,07                                    | 180,70                    | 5,01                     | 10,45                      | nd                         |                        |                        |                          |                       |                          |                       |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA PRIMEIRA ETAPA - REJEITO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 26/jan | 7,67 | 528,00             | 688,00              | 77,20         | 950          | 258           | 692           | 8                 | 716,42           | 107,00        | 73,18                     | 47,50             | 0,00              |
| 5/fev  | 7,70 | 321,40             | 422,30              | 33,10         | 1.257        | 315           | 942           | 9                 | 626,09           | 105,34        | 97,57                     | 30,70             | 0,00              |
| 8/fev  | 7,71 | 294,60             | 391,40              | 33,10         | 1.523        | 368           | 1.155         | 10                | 895,63           | 104,23        | 57,93                     | 51,30             | 0,00              |
| 11/fev | 8,20 | 286,30             | 333,70              | 27,60         | 1.358        | 286           | 1.072         | 6,8               | 447,81           | 79,83         | 51,84                     | 42,10             |                   |
| 28/fev | 7,87 | 297,00             | 376,20              | 30,00         | 1.026        | 261           | 765           | 15                | 596,27           | 96,46         | 64,10                     | 36,40             | 0,00              |
| 3/mar  | 7,76 | 247,50             | 322,70              | 30,00         | 939          | 283           | 656           | 20,5              | 440,37           | 149,92        | 56,49                     | 44,50             | 0,00              |
| 6/mar  | 7,94 | 217,80             | 283,10              | 10,00         | 1.150        | 350           | 800           | 19                | 557,80           | 135,80        | 54,86                     | 58,10             | 0,00              |
| 9/mar  | 7,90 | 384,10             | 500,50              | 30,00         | 1.344        | 459           | 885           | 8                 | 606,59           | 148,84        | 54,32                     | 58,70             | 0,00              |
| 12/mar | 7,61 | 376,40             | 496,60              | 10,00         | 1.293        | 381           | 912           | 7,5               | 527,47           | 150,00        | 92,31                     | 61,00             | 0,00              |
| 18/mar | 7,88 | 260,00             | 357,00              | 20,00         | 1.265        | 376           | 889           | 42                | 159,56           | 93,43         | 66,27                     | 59,27             | 0,00              |
| 26/mar | 7,89 | 380,20             | 481,10              | 30,00         | 716          | 462           | 254           | 25                | 53,19            | 91,86         | 45,02                     | 35,98             | 25,00             |
| 29/mar | 7,77 | 725,60             | 946,70              | 140,00        | 1.190        | 482           | 708           | 15                | 132,96           | 91,51         | 45,89                     | 14,60             | 158,00            |
| 6/abr  | 7,83 | 426,80             | 512,16              | 110,00        | 980          | 231           | 749           | 5,6               | 482,41           | 90,17         | 74,42                     | 6,10              | 44,50             |
| 9/abr  | 8,15 | 882,70             | 1140,72             | 120,00        | 846          | 280           | 566           | 7,8               | 769,92           | 108,64        | 87,45                     | 26,20             | 0,00              |
| 13/abr | 7,95 | 419,04             | 492,76              | 20,00         | 1.033        | 245           | 788           | 14                | 505,26           | 98,86         | 71,70                     | 24,40             | 0,00              |
| 17/abr | 7,95 | 410,00             | 486,00              | 15,00         | 1.170        | 367           | 803           | 12                | 650,00           | 97,00         | 49,47                     | 20,00             |                   |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|--|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 26/jan | 0,79                       | 86,02                     | 0,14                       | 16,95                      | 39,32                      | 564,32                                  | 9,34                                    | 212,24                    | 2,12                     | 7,41                                   |  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 5/fev  | 1,38                       | 176,19                    | 0,28                       | 27,24                      | 64,46                      | 615,34                                  | 10,50                                   | 245,96                    | 4,30                     | 8,00                                   |  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 8/fev  | 0,64                       | 160,59                    | 0,45                       | 25,65                      | 9,20                       | 993,78                                  | 8,58                                    | 552,41                    | 19,24                    | 88,96                                  |  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 11/fev | 0,40                       | 208,89                    | 0,16                       | 22,08                      | 8,58                       | 398,72                                  | 9,24                                    | 190,16                    | 15,70                    | 14,74                                  |  |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 28/fev | 1,00                       | 168,00                    | nd                         | 15,00                      | nd                         | 322,60                                  | nd                                      | 106,46                    | nd                       | nd                                     |  | 12,60                  | 0,00                   | 0,00                     | 3,30                  | 0,00                     | 7,10                  |
| 3/mar  | 2,30                       | 56,27                     | 0,02                       | 14,13                      | 14,16                      | 256,32                                  | nd                                      | 85,50                     | nd                       | nd                                     |  | 18,90                  | 0,00                   | 0,00                     | 12,00                 | 1,20                     | 5,70                  |
| 6/mar  | 4,27                       | 67,31                     | ND                         | 15,19                      | 9,91                       | 13,14                                   | nd                                      | 82,92                     | nd                       | nd                                     |  | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 9/mar  | 2,95                       | 66,25                     | 0,05                       | 15,19                      | 18,87                      | 410,32                                  | nd                                      | 89,90                     | nd                       | 33,14                                  |  | 17,40                  | 0,00                   | 0,00                     | 1,60                  | 0,00                     | 9,60                  |
| 12/mar | 0,98                       | 67,11                     | 0,05                       | 16,14                      | 17,85                      | 404,78                                  | nd                                      | 93,34                     | 3,14                     | 12,70                                  |  | 18,90                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,20                  |                          | 7,40                  |
| 18/mar | 7,40                       | 87,00                     | 0,03                       | 8,34                       | 27,48                      | 308,00                                  | nd                                      | 98,70                     | 2,70                     | 10,78                                  |  | 18,50                  | 0,00                   | 0,00                     |                       | 2,40                     | 7,00                  |
| 26/mar | 7,40                       | 270,00                    | ND                         | 7,68                       | 27,83                      | 109,28                                  | 25,32                                   | 100,37                    | 3,27                     | 7,06                                   | nd                                     | 47,70                  | 12,00                  | 4,60                     | 0,00                  | 4,10                     | 0,00                  |
| 29/mar | 6,44                       | 145,76                    | 0,05                       | 4,63                       | 26,55                      | 51,40                                   | 14,76                                   | 106,54                    | 6,08                     | 26,12                                  |  | 90,90                  | 2,60                   | 0,20                     | 0,60                  | 1,50                     | 0,20                  |
| 6/abr  | 7,40                       | 198,00                    | ND                         | 4,63                       | 23,71                      | 360,00                                  | 36,90                                   | 261,36                    | 61,88                    | 52,70                                  | 27,02                                  | 98,30                  | 0,60                   | 0,00                     | 0,30                  | 0,50                     | 0,20                  |
| 9/abr  | 0,31                       | 187,94                    | 0,05                       | 9,04                       | 27,21                      | 330,18                                  | 12,64                                   | 243,48                    | 3,58                     | 13,68                                  |  | 313,00                 | 2,50                   | 0,00                     | 0,00                  | 3,40                     | 0,00                  |
| 13/abr | 0,80                       | 246,50                    | nd                         | 8,07                       | 22,14                      | 180,66                                  | 10,60                                   | 94,46                     | 4,98                     | 6,90                                   |  | 271,00                 | 3,10                   | 0,00                     | 0,00                  | 2,00                     | 0,00                  |
| 17/abr | 1,10                       | 215,78                    | nd                         | 9,10                       | 16,80                      | 195,00                                  | 8,00                                    | 89,50                     | 4,19                     | 5,80                                   |  |                        |                        |                          |                       |                          |                       |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA SEGUNDA ETAPA - ALIMENTAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>FTU | DQO<br>(mg O2/L) | DQOF<br>(mg O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|------------------|-------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 19/mai | 7,22 | 168,33             | 229,87              | 66,00         | 2.450        | 1.350         | 1.100         | 28              | 3.200            | 1.760             | 105,68        | 56,56                     | 136,56            |                   |
| 21/mai | 7,60 | 112,22             | 171,95              | 12,00         | 2.331        | 1.399         | 932           | 24              | 2.784            | 1.536             | 109,44        | 53,47                     | 147,81            | 172,00            |
| 25/mai | 7,10 | 115,00             | 182,00              | 15,00         | 2.326        | 1.327         | 999           | 27              | 2.656            | 1.024             | 111,90        | 45,61                     | 137,19            | 132,00            |
| 28/mai | 7,52 | 186,00             | 232,00              | 46,00         | 2.193        | 1.105         | 1.088         | 28              | 2.567            | 1.387             | 108,64        | 45,61                     | 164,44            | 157,00            |
| 1/jun  | 7,88 | 146,00             | 198,00              | 51,00         | 2.344        | 1.251         | 1.093         | 22              | 2.144            | 1.728             | 109,73        | 49,43                     | 151,68            | 167,00            |
| 4/jun  | 6,97 | 222,00             | 326,00              | 72,00         | 1.965        | 1.147         | 818           | 43              | 5.792            | 3.520             | 80,40         | 35,85                     | 201,77            | 175,00            |
| 8/jun  | 6,97 | 215,39             | 295,03              | 64,00         | 2.100        | 1.058         | 1.042         | 50              | 2.176            | 1.792             | 82,57         | 41,50                     | 144,40            | 192,60            |
| 15/jun | 7,99 | 63,35              | 86,88               | 6,00          | 1.958        | 1.127         | 831           | 46              | 3.552            | 2.624             | 82,57         | 40,43                     | 128,73            | 250,00            |
| 22/jun | 6,65 | 112,52             | 170,72              | 8,00          | 1.730        | 988           | 742           | 35              | 2.208            | 1.728             | 81,93         | 45,09                     | 102,95            | 358,00            |
| 25/jun | 6,65 | 46,56              | 108,64              | 18,00         | 1.816        | 892           | 924           | 28              | 1.984            | 1.280             | 110,66        | 80,39                     | 87,26             | 552,00            |
| 29/jun | 6,51 | 49,40              | 106,40              | 55,60         | 2.105        | 921           | 1.184         | 56              | 6.496            | 3.424             | 87,25         | 73,87                     | 41,36             | 422,00            |
| 2/jul  | 6,66 | 50,44              | 112,52              | 46,40         | 1.871        | 783           | 1.088         | 24              | 3.712            | 2.592             | 79,31         | 73,87                     | 157,33            | 128,00            |
| 6/jul  | 6,67 | 54,32              | 120,28              | 46,40         | 2.142        | 1.229         | 913           | 28              | 2.368            | 1.504             | 115,16        | 54,15                     | 102,14            | 137,00            |
| 9/jul  | 6,64 | 69,84              | 139,68              | 46,40         | 2.318        | 1.382         | 936           | 21              | 3.488            | 992               | 110,81        | 70,62                     | 79,68             | 115,00            |
| 13/jul | 6,84 | 97,00              | 155,20              | 55,80         | 2.104        | 1.227         | 877           | 42              | 2.880            | 1.920             | 112,98        | 71,70                     | 82,98             | 86,20             |
| 16/jul | 6,81 | 81,48              | 159,08              | 55,80         | 2.299        | 1.213         | 1.086         | 18              | 3.040            | 1.312             | 117,33        | 72,25                     | 117,05            | 134,00            |
| 20/jul | 6,55 | 112,52             | 162,96              | 55,80         | 2.265        | 1.089         | 1.176         | 22              | 2.656            | 2.752             | 118,42        | 70,07                     | 98,63             | 156,00            |
| 23/jul | 6,74 | 97,00              | 186,24              | 55,80         | 2.359        | 1.146         | 1.213         | 28              | 3.360            | 1.760             | 117,33        | 71,16                     | 104,78            | 267,00            |
| 27/jul | 6,85 | 112,52             | 205,64              | 55,80         | 2.025        | 642           | 1.383         | 47              | 3.456            | 2.080             | 116,24        | 69,53                     | 156,21            | 234,00            |
| 30/jul | 7,03 | 139,68             | 240,56              | 93,00         | 2.659        | 989           | 1.670         | 35              | 2.752            | 1.056             | 116,25        | 68,77                     | 142,57            | 283,00            |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác. Acét.<br>(mg/L) | Ác. Prop.<br>(mg/L) | Ác. Isobut.<br>(mg/L) | Ác. But.<br>(mg/L) | Ác. Isoval.<br>(mg/L) | Ác. Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|--|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 19/mai | 4,87                       | 202,91                    | 0,03                       | 7,58                       | 13,49                      | 482,44                                  | nd                                      | 124,96                    | 20,60                    | 16,58                                  |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 21/mai | 33,20                      | 205,53                    | 0,05                       | 7,02                       | 11,35                      | 390,54                                  | nd                                      | 118,56                    | 9,13                     | 7,92                                   | 3,11                                   | 0,00            | 4,20                | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 6,10                  | 0,00               |
| 25/mai | 30,76                      | 227,98                    | 0,05                       | 6,60                       | 34,67                      | 457,00                                  | nd                                      | 124,00                    | 10,80                    | 6,90                                   |  | 0,00            | 52,90               | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 6,50                  | 0,00               |
| 28/mai | 37,23                      | 248,56                    | 0,05                       | 7,12                       | 39,22                      | 523,88                                  | nd                                      | 139,58                    | 9,63                     | 12,68                                  |  | 0,00            | 172,00              | 0,00                | 0,00                  | 0,00               | 6,10                  | 0,00               |
| 1/jun  | 21,79                      | 239,77                    | 0,02                       | 10,42                      | 7,67                       | 214,92                                  | 5,11                                    | 56,62                     | nd                       | 8,94                                   | nd                                     | 0,00            | 35,30               | 5,60                | 0,00                  | 0,00               | 7,70                  | 0,00               |
| 4/jun  | 14,37                      | 213,63                    | 0,02                       | 12,63                      | 5,20                       | 201,94                                  | nd                                      | 92,76                     | 2,80                     | 14,86                                  | nd                                     | 0,00            | 57,90               | 2,70                | 0,10                  | 0,20               | 1,70                  | 0,00               |
| 8/jun  | 14,12                      | 265,92                    | 0,04                       | 8,70                       | 5,30                       | 180,32                                  | nd                                      | 92,06                     | 13,30                    | nd                                     | nd                                     | 0,00            | 45,70               | 3,40                | 0,00                  | 0,10               | 1,50                  | 0,10               |
| 15/jun | 15,36                      | 217,48                    | 0,02                       | 8,54                       | 6,39                       | 336,10                                  | 7,18                                    | 105,22                    | 11,68                    | 14,76                                  | nd                                     | 0,00            | 0,00                | 14,40               | 0,00                  | 0,00               | 5,30                  | 0,00               |
| 22/jun | 32,68                      | 229,78                    | 0,02                       | 8,42                       | 7,58                       | 460,00                                  | nd                                      | 107,90                    | 9,80                     | 4,16                                   |  | 0,00            | 200,00              | 13,70               | 0,00                  | 0,00               | 0,00                  | 0,00               |
| 25/jun | 31,15                      | 235,00                    | 0,02                       | 9,47                       | 28,70                      | 560,14                                  | nd                                      | 125,50                    | 6,48                     | 9,82                                   |  | 0,00            | 86,90               | 0,00                | 0,10                  | 4,80               | 3,10                  | 0,60               |
| 29/jun | 38,80                      | 210,00                    | 0,02                       | 9,80                       | 29,63                      | 612,00                                  | nd                                      | 152,47                    | 7,84                     | 13,00                                  |  | 0,00            | 143,00              | 0,00                | 0,10                  | 5,30               | 3,30                  | 0,70               |
| 2/jul  | 41,10                      | 252,08                    | 0,04                       | 10,09                      | 32,28                      | 598,28                                  | nd                                      | 158,94                    | 11,92                    | 18,34                                  |  | 0,00            | 70,60               | 7,00                | 0,00                  | 4,90               | 1,20                  | 3,60               |
| 6/jul  | 39,12                      | 278,22                    | 0,04                       | 10,17                      | 13,78                      | 398,10                                  | 7,54                                    | 98,26                     | 4,08                     | nd                                     |  | 0,00            | 0,20                | 31,80               | 0,00                  | 7,60               | 0,10                  | 0,00               |
| 9/jul  | 35,90                      | 273,61                    | 0,04                       | 12,59                      | 12,68                      | 560,66                                  | 7,36                                    | 118,26                    | 4,58                     | 11,54                                  |  | 0,00            | 121,00              | 7,10                | 0,00                  | 4,30               | 5,00                  | 6,00               |
| 13/jul | 35,16                      | 275,14                    | 0,04                       | 9,64                       | 11,31                      | 540,56                                  | nd                                      | 133,98                    | 16,00                    | nd                                     |  | 0,00            | 146,00              | 4,60                | 0,00                  | 1,50               | 2,50                  | 5,10               |
| 16/jul | 30,70                      | 274,37                    | 0,02                       | 9,40                       | 13,68                      | 630,09                                  | 6,69                                    | 118,66                    | 8,61                     | 30,47                                  |  | 0,00            | 65,70               | 6,90                | 0,10                  | 0,90               | 0,20                  | 5,00               |
| 20/jul | 30,95                      | 334,35                    | 0,04                       | 10,79                      | 8,40                       | nd                                      | nd                                      | 155,50                    | 5,44                     | nd                                     |  | 0,00            | 43,00               | 5,70                | 0,00                  | 0,40               | 3,40                  | 4,90               |
| 23/jul | 38,68                      | 201,34                    | 0,03                       | 13,90                      | 28,09                      | 425,78                                  | nd                                      | 149,38                    | 4,94                     | 15,32                                  |  | 0,00            | 50,20               | 9,40                | 0,00                  | 0,00               | 4,90                  | 0,00               |
| 27/jul | 40,62                      | 214,50                    | 0,04                       | 14,11                      | 33,59                      | 1471,94                                 | nd                                      | 641,18                    | nd                       | 16,04                                  |  | 0,00            | 292,00              | 0,50                | 0,00                  | 0,00               | 8,40                  | 0,00               |
| 30/jul | 42,25                      | 216,10                    | 0,03                       | 14,32                      | 35,42                      | 545,50                                  | nd                                      | 306,82                    | 6,59                     | 4,87                                   |  | 0,60            | 109,00              | 3,20                | 0,00                  | 0,60               | 10,70                 | 0,00               |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA SEGUNDA ETAPA - MICROFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg O <sub>2</sub> /L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 19/mai | 7,31 | 595,49             | 711,33              | 46,00         | 1.258        | 356           | 902           | 40,00             | 1.216                         | 128,20        | 100,31                    | 62,47             | 21,00             |
| 21/mai | 7,46 | 421,73             | 532,14              | 4,00          | 1.380        | 475           | 905           | 26,00             | 640                           | 98,80         | 95,63                     | 56,75             | 13,00             |
| 25/mai |      | 589,00             | 871,00              | 16,00         | 1.338        | 433           | 905           | 61,00             | 640                           | 102,12        | 70,20                     | 90,34             | 1,30              |
| 28/mai | 7,30 | 366,00             | 512,00              | 26,00         | 1.306        | 384           | 922           | 51,00             | 32                            | 104,30        | 63,35                     | 48,93             | 5,00              |
| 1/jun  | 7,29 | 454,00             | 626,00              | 28,00         | 1.459        | 386           | 1.073         | 64,00             | 802                           | 101,03        | 79,31                     | 73,75             | 7,80              |
| 4/jun  | 7,36 | 494,00             | 648,00              | 36,00         | 1.576        | 533           | 1.043         | 84,00             | 1.664                         | 102,12        | nd                        | 95,53             | 1,70              |
| 8/jun  | 7,26 | 517,66             | 666,00              | 48,00         | 1.407        | 677           | 730           | 120,00            | 1.536                         | 107,55        | 81,40                     | 97,58             | 2,10              |
| 15/jun | 7,15 | 244,35             | 320,37              | 10,00         | 1.438        | 552           | 886           | 140,00            | 1.344                         | 108,64        | 80,86                     | 107,78            | 50,60             |
| 22/jun | 7,31 | 504,40             | 783,76              | 8,00          | 1.512        | 369           | 1.143         | 110,00            | 256                           | 112,78        | 93,43                     | 81,12             |                   |
| 25/jun | 7,31 | 597,52             | 787,64              | 8,00          | 1.537        | 506           | 1.031         | 105,00            | 1.856                         | 124,49        | 95,06                     | 87,24             | 35,20             |
| 29/jun | 7,22 | 477,24             | 613,04              | 37,00         | 1.483        | 427           | 1.056         | 93,00             | 1.856                         | 103,21        | 79,85                     | 45,46             | 32,00             |
| 2/jul  | 7,16 | 438,44             | 593,64              | 9,30          | 1.409        | 430           | 979           | 90,00             | 2.016                         | 82,57         | 77,12                     | 52,31             | 12,00             |
| 6/jul  | 7,20 | 465,60             | 616,92              | 9,30          | 1.412        | 569           | 843           | 50,00             | 864                           | 94,52         | 54,82                     | 48,58             | 11,60             |
| 9/jul  | 7,12 | 368,60             | 496,64              | 37,00         | 1.316        | 412           | 904           | 57,00             | 1.280                         | 99,95         | 80,94                     | 46,87             | 2,30              |
| 13/jul | 7,37 | 391,88             | 523,80              | 46,50         | 1.320        | 429           | 891           | 80,00             | 1.440                         | 90,17         | 72,25                     | 85,98             | 2,80              |
| 16/jul | 7,18 | 391,88             | 512,16              | 37,20         | 1.622        | 538           | 1.084         | 23,00             | 1.280                         | 90,17         | 73,33                     | 157,51            | 34,90             |
| 20/jul | 7,18 | 356,96             | 512,16              | 28,00         | 1.641        | 424           | 1.217         | 33,00             | 2.400                         | 91,26         | 72,25                     | 128,34            | 34,00             |
| 23/jul | 7,05 | 341,44             | 446,20              | 46,50         | 1.679        | 620           | 1.059         | 15,00             | 2.400                         | 95,60         | 73,33                     | 79,75             | 11,90             |
| 27/jul | 7,52 | 647,96             | 841,96              | 46,50         | 1.744        | 406           | 1.338         | 23,00             | 1.216                         | 107,55        | 74,42                     | 56,30             | 1,00              |
| 30/jul | 7,40 | 535,44             | 737,20              | 83,70         | 1.624        | 317           | 1.307         | 10,00             | 1.632                         | 101,03        | 73,87                     | 62,00             | 1,20              |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Va<br>(mg/ |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|
| 19/mai | 0,76                       | 199,92                    | ND                         | 6,27                       | 33,66                      | 175,92                                  | 16,10                                   | 119,94                    | nd                       | 13,50                                  | 0,00            | 15,20                  | 8,70                   | 0,10                     | 0,50                  | 5,80                     | 0,0               |
| 21/mai | 0,81                       | 205,91                    | ND                         | 6,65                       | 33,58                      | 218,82                                  | 8,10                                    | 140,59                    | 261,00                   | 3,45                                   | 0,00            | 42,50                  | 4,80                   | 0,40                     | 0,00                  | 5,70                     | 0,0               |
| 25/mai | 0,56                       | 204,41                    | ND                         | 12,94                      | 30,12                      | 220,20                                  | 1,30                                    | 110,00                    | nd                       | 5,78                                   | 0,00            | 20,40                  | 0,20                   | 0,00                     | 0,20                  | 1,90                     | 0,6               |
| 28/mai | 0,61                       | 197,30                    | ND                         | 6,79                       | 30,20                      | 83,40                                   | 4,90                                    | 40,50                     | nd                       | 6,94                                   | 0,00            | 160,00                 | 0,40                   | 0,00                     | 0,00                  | 6,20                     | 0,0               |
| 1/jun  | ND                         | 155,19                    | ND                         | 10,67                      | 55,81                      | 108,56                                  | 5,00                                    | 50,40                     | nd                       | 7,14                                   | 0,00            | 0,00                   | 18,30                  | 0,00                     | 0,00                  | 8,40                     | 0,0               |
| 4/jun  | 0,87                       | 243,62                    | ND                         | 10,09                      | 50,79                      | 98,42                                   | 9,36                                    | 62,34                     | 12,20                    | nd                                     | 0,00            | 34,90                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,10                  | 1,80                     | 0,0               |
| 8/jun  | 1,00                       | 241,31                    | ND                         | 9,81                       | 53,98                      | nd                                      | 5,02                                    | 51,16                     | 7,32                     | nd                                     | 0,00            | 23,20                  | 0,00                   | 0,00                     | 1,40                  | 2,70                     | 0,6               |
| 15/jun | 1,12                       | 251,31                    | ND                         | 9,81                       | 55,08                      | 140,00                                  | 10,16                                   | 84,38                     | 3,22                     | nd                                     | 0,00            | 27,00                  | 0,70                   | 0,10                     | 1,60                  | 2,30                     | 0,2               |
| 22/jun | 0,75                       | 244,39                    | ND                         | 10,99                      | 66,38                      | 130,80                                  | 5,80                                    | 78,90                     | nd                       | nd                                     |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                   |
| 25/jun | 0,80                       | 238,00                    | ND                         | 9,80                       | 56,84                      | 124,86                                  | 11,84                                   | 112,48                    | 5,58                     | 18,94                                  | 0,00            | 100,00                 | 0,10                   | 0,00                     | 0,00                  | 10,20                    | 0,0               |
| 29/jun | 0,60                       | 240,50                    | ND                         | 9,75                       | 66,19                      | 150,70                                  | 7,40                                    | 105,10                    | nd                       | 15,80                                  | 0,00            | 128,00                 | 0,20                   | 0,10                     | 1,30                  | 7,30                     | 0,4               |
| 2/jul  | 0,37                       | 233,62                    | ND                         | 10,05                      | 71,95                      | 192,64                                  | 8,40                                    | 148,00                    | nd                       | 18,32                                  | 0,00            | 79,40                  | 0,10                   | 0,00                     | 0,20                  | 5,00                     | 0,0               |
| 6/jul  | 0,37                       | 240,54                    | ND                         | 10,34                      | 63,65                      | 94,92                                   | 10,34                                   | 100,64                    | 36,26                    | 9,30                                   | 0,00            | 0,00                   | 0,00                   | 1,40                     | 0,10                  | 0,00                     | 0,0               |
| 9/jul  | 0,37                       | 252,84                    | ND                         | 10,54                      | 69,67                      | 315,54                                  | nd                                      | 121,04                    | 0,92                     | 10,98                                  | 0,00            | 191,00                 | 2,90                   | 0,00                     | 0,00                  | 6,30                     | 0,0               |
| 13/jul | 0,50                       | 252,08                    | ND                         | 9,93                       | 60,37                      | 173,80                                  | nd                                      | 95,60                     | 2,50                     | nd                                     | 0,00            | 166,00                 | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,0               |
| 16/jul | 0,50                       | 266,69                    | ND                         | 11,07                      | 74,86                      | 390,30                                  | 7,07                                    | 130,63                    | 12,16                    | 18,90                                  | 0,00            | 76,00                  | 0,10                   | 0,00                     | 0,00                  | 4,90                     | 0,0               |
| 20/jul | 0,50                       | 308,21                    | ND                         | 10,83                      | 72,77                      | 710,40                                  | nd                                      | 300,54                    | nd                       | nd                                     | 1,70            | 1,60                   | 0,90                   | 0,00                     | 0,60                  | 4,20                     | 0,0               |
| 23/jul | 0,83                       | 200,14                    | 0,00                       | 13,65                      | 40,64                      | 269,32                                  | nd                                      | 18,20                     | 16,36                    | 18,22                                  | 0,00            | 24,40                  | 11,60                  | 0,00                     | 0,00                  | 12,70                    | 0,0               |
| 27/jul | 0,61                       | 208,52                    | ND                         | 15,12                      | 40,78                      | 81,24                                   | 8,24                                    | 391,36                    | 18,00                    | 10,50                                  | 0,00            | 317,00                 | 0,60                   | 0,00                     | 0,00                  | 7,10                     | 0,0               |
| 30/jul | 0,63                       | 214,90                    | 0,00                       | 13,90                      | 42,27                      | 65,18                                   | 8,66                                    | 501,44                    | 29,28                    | 15,64                                  | 0,00            | 128,00                 | 0,20                   | 0,00                     | 0,30                  | 0,00                     | 0,0               |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA SEGUNDA ETAPA - ULTRAFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mgO2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 19/mai | 8,20 | 543,0              | 657,0               | 20,0          | 1.104        | 247           | 857           | 1,0               | 912             | 105,68        | 92,20                     | 25,34             | 0,00              |
| 21/mai | 8,10 | 474,2              | 600,9               | 4,0           | 1.382        | 515           | 867           | 0,9               | 464             | 91,93         | 80,00                     | 25,31             | 0,00              |
| 25/mai |      | 401,0              | 563,0               | 18,0          | 1.224        | 477           | 747           | 3,1               | 496             | 82,57         | 64,36                     | 54,02             | 4,00              |
| 28/mai | 7,90 | 400,0              | 554,0               | 24,0          | 1.034        | 260           | 774           | 1,1               | 416             | 86,91         | 59,10                     | 13,70             | 0,00              |
| 1/jun  | 8,24 | 446,0              | 588,0               | 37,0          | 1.079        | 237           | 842           | 1,0               | 64              | 86,91         | 63,01                     | 49,47             | 0,00              |
| 4/jun  | 8,47 | 498,0              | 558,0               | 20,0          | 1.813        | 661           | 1.152         | 0,8               | 944             | 91,26         | 69,53                     | 61,62             | 4,60              |
| 8/jun  | 8,43 | 430,8              | 539,4               | 38,0          | 1.119        | 288           | 831           | 1,0               | 960             | 90,17         | 66,20                     | 34,58             | 5,30              |
| 22/jun | 8,05 | 411,3              | 551,0               | 6,0           | 963          | 184           | 779           | 1,5               | 240             | 112,78        | 70,07                     | 23,73             |                   |
| 25/jun | 8,15 | 411,3              | 519,9               | 4,0           | 1.090        | 259           | 831           | 1,2               | 112             | 89,38         | 65,73                     | 30,34             | 24,30             |
| 29/jun | 8,32 | 422,9              | 535,4               | 46,4          | 1.106        | 381           | 715           | 1,0               | 1.216           | 83,00         | 65,73                     | 27,67             | 15,40             |
| 2/jul  | 8,12 | 372,5              | 481,1               | 18,5          | 1.100        | 381           | 719           | 1,5               | 1.184           | 105,38        | 61,92                     | 7,84              | 0,00              |
| 6/jul  | 8,12 | 422,9              | 543,2               | 18,5          | 1.020        | 195           | 825           | 1,2               | 736             | 94,52         | 71,36                     | 68,49             | 0,00              |
| 13/jul | 8,78 | 411,3              | 547,1               | 28,0          | 1.260        | 464           | 796           | 0,5               | 912             | 81,76         | 67,76                     | 33,04             | 69,00             |
| 16/jul | 8,40 | 322,0              | 403,5               | 18,6          | 1.155        | 298           | 857           | 0,5               | 1.328           | 98,86         | 57,04                     | 35,66             | 21,30             |
| 20/jul | 7,93 | 271,6              | 353,1               | 18,6          | 1.216        | 305           | 911           | 1,0               | 1.392           | 67,36         | 56,49                     | 15,80             | 0,00              |
| 23/jul | 8,02 | 341,4              | 434,6               | 28,0          | 1.225        | 355           | 870           | 0,8               | 1.408           | 76,05         | 60,30                     | 43,80             | 36,50             |
| 27/jul | 8,43 | 372,5              | 465,6               | 18,6          | 1.349        | 357           | 992           | 0,6               | 912             | 79,31         | 59,21                     | 20,16             | 5,70              |
| 30/jul | 8,56 | 438,4              | 547,1               | 37,2          | 1.335        | 166           | 1.169         | 0,8               | 608             | 80,40         | 60,29                     | 15,40             | 21,30             |

### CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|--|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 19/mai | 0,46                       | 198,05                    | 8,47                       | 32,38                      | 137,84                                  | 14,02                                   | 119,24                    | 8,00                     | 16,84                                  |  | 0,00            | 16,10                  | 10,80                  | 0,00                     | 0,10                  | 5,00                     | 0,00                  |
| 21/mai | 0,51                       | 189,44                    | 5,71                       | 29,93                      | 133,14                                  | 12,36                                   | 126,16                    | 7,35                     | <b>6,10</b>                            |  | 0,00            | 1,80                   | 6,90                   | 0,20                     | 0,00                  | 5,20                     | 0,00                  |
| 25/mai | 0,26                       | 182,33                    | 4,86                       | 23,98                      | 131,08                                  | 8,98                                    | 111,10                    | 8,90                     | 5,00                                   |  | 0,00            | 34,20                  | 0,60                   | 0,00                     | 0,20                  | 1,90                     | 0,10                  |
| 28/mai | 0,16                       | 184,58                    | 5,00                       | 26,51                      | 59,04                                   | 5,62                                    | 47,33                     | 1,31                     | 6,40                                   | 4,74                                   | 0,00            | 227,00                 | 0,90                   | 0,00                     | 0,00                  | 5,60                     | 0,00                  |
| 1/jun  | ND                         | 144,43                    | 7,64                       | 41,77                      | 13,38                                   | nd                                      | 3,34                      | nd                       | nd                                     |  | 0,00            | 0,00                   | 16,70                  | 0,00                     | 0,00                  | 6,00                     | 0,00                  |
| 4/jun  | 0,62                       | 225,93                    | 11,36                      | 39,49                      | 178,74                                  | 8,18                                    | 106,50                    | 11,64                    | nd                                     |  | 0,00            | 29,90                  | 0,20                   | 0,00                     | 0,10                  | 0,40                     | 0,00                  |
| 8/jun  | 0,75                       | 196,71                    | 6,54                       | 35,38                      | 80,16                                   | 3,90                                    | 45,88                     | 4,23                     | nd                                     |  | 0,00            | 1,50                   | 0,10                   | 0,00                     | 0,10                  | 1,30                     | 0,30                  |
| 22/jun | 0,50                       | 202,87                    | 6,70                       | 38,12                      | 79,41                                   | 4,00                                    | 89,21                     | 4,01                     | nd                                     |  |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 25/jun | 0,60                       | 197,20                    | 5,70                       | 40,15                      | 99,18                                   | 7,74                                    | 99,76                     | 3,06                     | 10,02                                  |  | 0,00            | 98,00                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 7,30                     | 0,00                  |
| 29/jun | 0,40                       | 207,00                    | 6,40                       | 39,42                      | 104,00                                  | 8,56                                    | 96,80                     | 2,90                     | 9,50                                   |  | 0,00            | 182,00                 | 13,70                  | 0,40                     | 1,30                  | 4,40                     | 0,20                  |
| 2/jul  | 0,00                       | 198,25                    | 7,03                       | 38,30                      | 164,00                                  | 10,90                                   | 131,20                    | 2,74                     | 9,70                                   |  | 0,00            | 104,00                 | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 1,40                     | 0,00                  |
| 6/jul  | 0,80                       | 210,50                    | 8,94                       | 37,17                      | 100,20                                  | 14,96                                   | 122,62                    | 4,98                     | nd                                     |  | 0,00            | 30,70                  | 0,00                   | 0,70                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 13/jul | 0,75                       | 257,00                    | 9,12                       | 41,08                      | 143,46                                  | 9,00                                    | 140,44                    | 17,34                    | 18,06                                  |  | 0,00            | 169,00                 | 43,00                  | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 16/jul | ND                         | 243,62                    | 6,95                       | 41,04                      | 265,36                                  | 10,68                                   | 127,48                    | 1,74                     | 72,61                                  |  | 0,00            | 25,30                  | 0,00                   | 0,00                     | 0,50                  | 6,60                     | 0,00                  |
| 20/jul | ND                         | 252,08                    | 7,64                       | 33,56                      | 601,88                                  | nd                                      | 260,62                    | 2,20                     | nd                                     |  | 0,50            | 0,00                   | 0,10                   | 0,00                     | 1,00                  | 7,80                     | 0,00                  |
| 23/jul | 0,28                       | 181,80                    | 13,69                      | 39,42                      | 256,50                                  | nd                                      | 152,52                    | 3,94                     | 14,38                                  |  | 0,00            | 40,10                  | 1,60                   | 0,00                     | 0,00                  | 14,20                    | 0,00                  |
| 27/jul | 0,21                       | 185,39                    | 11,02                      | 38,74                      | 471,78                                  | 8,30                                    | 330,12                    | 3,26                     | 10,08                                  |  | 0,00            | 247,00                 | 3,60                   | 0,00                     | 0,00                  | 15,30                    | 0,00                  |
| 30/jul | 0,15                       | 186,58                    | 10,10                      | 41,12                      | 36,12                                   | 7,34                                    | 107,06                    | 36,30                    | nd                                     |  | 0,00            | 72,90                  | 0,30                   | 0,00                     | 1,00                  | 0,00                     | 0,00                  |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA SEGUNDA ETAPA - REJEITO

| DATA   | pH   | Alc.Liv   |        |              |               |               |                   |                     |               |                           |                   |                   |       |
|--------|------|-----------|--------|--------------|---------------|---------------|-------------------|---------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------|
|        |      | Alc. Tot. | AVT    | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg<br>O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |       |
| 19/mai | 8,14 | 595,49    | 724,00 | 28,00        | 1.488         | 362           | 1.126             | 195                 | 960           | 128,82                    | 111,25            | 140,08            | 0,00  |
| 21/mai | 8,08 | 414,49    | 530,33 | 8,00         | 1.149         | 507           | 642               | 260                 | 704           | 120,70                    | 112,81            | 48,30             | 0,00  |
| 25/mai |      | 450,00    | 514,00 | 14,00        | 1.698         | 537           | 1.161             | 220                 | 768           | 110,81                    | 76,02             | 70,31             | 4,40  |
| 28/mai | 7,85 | 478,00    | 650,00 | 28,00        | 1.379         | 358           | 1.021             | 140                 | 1.440         | 108,64                    | 89,45             | 27,93             | 0,00  |
| 1/jun  | 8,15 | 522,00    | 686,00 | 28,00        | 1.554         | 437           | 1.117             | 94                  | 704           | 111,90                    | 77,13             | 52,97             | 0,00  |
| 4/jun  | 8,36 | 536,00    | 676,00 | 28,00        | 1.157         | 308           | 849               | 66                  | 1.664         | 118,42                    | 81,48             | 118,71            | 5,60  |
| 8/jun  | 8,25 | 503,18    | 624,45 | 28,00        | 1.652         | 481           | 1.171             | 56                  | 1.600         | 117,33                    | 47,35             | 92,46             | 11,80 |
| 22/jun | 7,92 | 473,36    | 651,84 | 8,00         | 1.341         | 410           | 931               | 67                  | 512           | 107,46                    | 86,91             | 88,07             |       |
| 25/jun | 8,05 | 504,40    | 624,68 | 6,00         | 1.323         | 351           | 972               | 70                  | 1.120         | 114,91                    | 87,45             | 64,63             | 79,30 |
| 29/jun | 8,12 | 516,04    | 647,96 | 37,00        | 1.567         | 501           | 1.006             | 80                  | 2.720         | 119,17                    | 88,00             | 216,65            | 8,10  |
| 2/jul  | 7,82 | 465,60    | 605,28 | 18,50        | 1.537         | 589           | 948               | 86                  | 1.664         | 136,89                    | 84,20             | 70,20             | 31,50 |
| 6/jul  | 8,11 | 519,92    | 675,12 | 18,50        | 1.567         | 501           | 1.066             | 125                 | 928           | 103,21                    | 68,74             | 108,60            | 12,30 |
| 9/jul  | 7,86 | 426,80    | 550,96 | 19,00        | 1.541         | 497           | 1.044             | 53                  | 1.152         | 97,78                     | 78,22             | 89,64             | 12,60 |
| 13/jul | 7,96 | 434,56    | 562,60 | 28,00        | 1.424         | 650           | 774               | 72                  | 1.120         | 97,78                     | 74,42             | 71,00             | 27,40 |
| 16/jul | 8,18 | 364,72    | 457,84 | 18,60        | 1.627         | 517           | 1.110             | 83                  | 1.216         | 98,86                     | 73,33             | 89,39             |       |
| 20/jul | 7,78 | 314,28    | 419,04 | 74,40        | 1.772         | 467           | 1.275             | 22                  | 2.560         | 99,95                     | 74,96             | 65,42             | 0,00  |
| 23/jul | 7,72 | 384,12    | 504,40 | 18,60        | 1.845         | 514           | 1.331             | 20                  | 2.848         | 103,21                    | 77,13             | 58,00             | 29,10 |
| 27/jul | 8,30 | 434,56    | 547,08 | 28,00        | 1.863         | 535           | 1.328             | 23                  | 928           | 107,55                    | 79,85             | 53,44             | 7,50  |
| 30/jul | 8,46 | 543,20    | 694,52 | 55,80        | 1.990         | 403           | 1.587             | 19                  | 2.976         | 110,81                    | 78,22             | 56,00             | 28,40 |

### CONTNUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>3-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 19/mai | 0,66                       | 212,27                    | ND                         | 6,55                       | 37,19                      | 189,56                                  | 25,72                                   | 120,11                    | nd                       | 7,80                       |                            | 0,00            | 24,60                  | 10,60                  | 0,10                     | 0,10                  | 4,80                     | 0,00                  |
| 21/mai | 0,61                       | 212,64                    | 0,05                       | 6,51                       | 35,83                      | 187,40                                  | 8,01                                    | 117,32                    | 4,85                     | 6,22                       |                            | 0,00            | 0,00                   | 0,90                   | 0,00                     | 0,00                  | 5,00                     | 0,00                  |
| 25/mai | 0,36                       | 211,89                    | <b>0,05</b>                | 5,94                       | 31,33                      | 180,00                                  | 7,46                                    | 95,47                     | nd                       | 1,60                       |                            | 0,00            | 81,90                  | 0,60                   | 0,10                     | 0,20                  | 2,00                     | 0,20                  |
| 28/mai | 0,46                       | 272,51                    | 0,07                       | 7,30                       | 35,44                      | 70,10                                   | 7,00                                    | 41,10                     | nd                       | 4,80                       |                            | 0,00            | 268,00                 | 0,10                   | 0,00                     | 0,00                  | 5,40                     | 0,00                  |
| 1/jun  | 0,50                       | 172,88                    | 0,02                       | 17,16                      | 54,90                      | 145,25                                  | 6,98                                    | 105,92                    | 11,49                    | 11,57                      |                            | 0,00            | 36,40                  | 3,90                   | 0,00                     | 0,00                  | 6,80                     | 0,00                  |
| 4/jun  | 0,75                       | 246,69                    | ND                         | 10,91                      | 59,27                      | nd                                      | nd                                      | 108,24                    | 5,18                     | nd                         |                            | 0,00            | 34,70                  | 0,40                   | 0,10                     | 0,20                  | 3,80                     | 0,10                  |
| 8/jun  | 1,00                       | 249,00                    | 0,02                       | 10,67                      | 61,92                      | 155,09                                  | 6,97                                    | 49,83                     | nd                       | 7,47                       |                            | <b>0</b>        | 27,30                  | 0,30                   | 0,00                     | 1,50                  | 0,70                     | 0,30                  |
| 22/jun | 1,12                       | 238,24                    | 0,02                       | 8,99                       | 56,99                      | 194,00                                  | 7,04                                    | 89,00                     | nd                       | 2,10                       |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 25/jun | 1,10                       | 254,00                    | ND                         | 9,00                       | 60,78                      | 215,92                                  | 8,82                                    | 129,44                    | nd                       | 9,98                       |                            | 0,00            | 95,80                  | 12,30                  | 0,20                     | 2,30                  | 5,10                     | 1,20                  |
| 29/jun | 0,90                       | 246,00                    | ND                         | <b>1025,0</b><br>0         | 46,71                      | 142,12                                  | 8,00                                    | 47,82                     | nd                       | 10,40                      |                            | 0,00            | 314,00                 | 2,10                   | 0,20                     | 2,50                  | 4,20                     | 0,70                  |
| 2/jul  | 0,50                       | 261,30                    | ND                         | 11,56                      | 71,76                      | 59,42                                   | 14,44                                   | 36,38                     | 0,88                     | 9,54                       |                            | 0,00            | 43,50                  | 12,10                  | 0,00                     | 0,10                  | 2,10                     | 0,00                  |
| 6/jul  | 0,37                       | 269,76                    | 0,02                       | 10,71                      | 70,58                      | 136,56                                  | 11,76                                   | 136,78                    | 14,20                    | 17,54                      |                            | 0,00            | 0,20                   | 0,30                   | 0,40                     | 0,60                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 9/jul  | 0,37                       | 262,84                    | 0,02                       | 9,93                       | 60,09                      | 220,74                                  | 11,92                                   | 125,24                    | nd                       | 10,10                      |                            | 0,00            | 103,00                 | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 5,50                     | 0,00                  |
| 13/jul | 0,37                       | 259,00                    | 0,04                       | 10,38                      | 61,28                      | 205,64                                  | 9,12                                    | 106,52                    | 3,04                     | 97,04                      |                            | 0,00            | 169,00                 | 0,00                   | 0,00                     | 0,00                  | 0,00                     | 0,00                  |
| 16/jul | 0,75                       | 288,21                    | 0,02                       | 10,95                      | 64,93                      | 143,66                                  | 9,07                                    | 55,49                     | 1,50                     | 9,36                       |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 20/jul | 0,50                       | 312,05                    | 0,02                       | 11,52                      | 66,21                      | 532,37                                  | nd                                      | 140,69                    | 1,92                     | 4,94                       |                            | 0,30            | 0,00                   | 8,00                   | 0,00                     | 0,80                  | 9,80                     | 0,00                  |
| 23/jul | 0,72                       | 202,54                    | ND                         | 15,33                      | 77,40                      | 438,76                                  | nd                                      | 188,66                    | 8,22                     | 37,08                      |                            | 0,00            | 69,00                  | 24,20                  | 0,00                     | 0,00                  | 13,30                    | 0,00                  |
| 27/jul | 0,79                       | 208,52                    | ND                         | 16,41                      | 72,65                      | 920,52                                  | 7,76                                    | 386,48                    | nd                       | 15,74                      | 63,60                      | 0,00            | 247,00                 | 0,10                   | 0,00                     | 0,00                  | 15,60                    | 0,00                  |
| 30/jul | 0,79                       | 218,09                    | ND                         | 16,62                      | 71,30                      | 43,92                                   | nd                                      | nd                        | nd                       | 66,22                      |                            | 0,00            | 68,90                  | 0,10                   | 0,00                     | 0,90                  | 9,70                     | 0,00                  |



## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA TERCEIRA ETAPA - MICROFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH3<br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|------------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 8/set  | 7,81 | 528,0              | 680,0               | 16,7          | 1.193        | 328           | 865           | 38                | 1.696            | 82,32         | 75,88         | 55,81             | 283,00            |
| 10/set | 7,31 | 400,0              | 548,0               | 5,0           | 1.453        | 633           | 820           | 105               | 2.208            | 62,16         | 52,64         | 57,46             | 148,00            |
| 14/set | 7,03 | 320,0              | 408,0               | 5,0           | 3.536        | 1.080         | 2.456         | 100               | 928              | 50,96         | 40,60         | 52,88             | 245,00            |
| 17/set | 7,10 | 364,0              | 488,0               | 11,7          | 3.424        | 1.240         | 2.184         | 72                | 608              | 48,46         | 35,84         | 56,16             | 8,70              |
| 24/set | 7,44 | 384,0              | 508,0               | 8,4           | 3.028        | 914           | 2.114         | 82                | 2.304            | 97,44         | 71,68         | 55,17             | 1,60              |
| 28/set | 7,39 | 456,0              | 578,0               | 8,4           | 2.576        | 926           | 1.650         | 140               | 1.664            | 100,80        | 75,04         | 36,13             | 36,90             |
| 1/out  | 7,08 | 496,0              | 656,0               | 13,4          | 2.732        | 742           | 1.990         | 85                | 224              | 100,80        | 73,92         | 46,70             | 42,10             |
| 12/out | 7,31 | 613,7              | 775,2               | 6,7           | 2.588        | 710           | 1.878         |                   | 1.184            | 109,76        | 86,80         | 71,25             | 34,00             |
| 15/out | 7,34 | 672,0              | 820,0               | 31,7          | 2.510        | 702           | 1.808         |                   | 192              | 117,60        | 95,76         | 74,08             | 23,00             |
| 22/out | 7,24 | 608,0              | 784,0               | 56,2          | 1.664        | 576           | 1.088         |                   | 1.536            | 109,76        | 89,04         | 115,13            | 43,00             |
| 26/out | 7,58 | 428,0              | 560,0               | 49,9          | 1.515        | 325           | 1.190         | 1                 | 928              | 94,08         | 63,84         | 94,70             | 99,10             |
| 29/out | 7,50 | 444,0              | 576,0               | 177,8         | 1.759        | 438           | 1.321         | 90                | 1.600            | 91,84         | 77,28         | 48,00             | 20,60             |
| 3/nov  | 7,12 | 450,0              | 674,0               | 74,0          | 1.827        | 507           | 1.320         |                   | 674              |               |               | 57,23             | 13,00             |
| 5/nov  | 7,19 | 696,0              | 896,0               | 61,4          | 1.671        | 341           | 1.330         | 74                | 561              | 96,32         | 87,36         | 61,40             | 21,00             |
| 16/nov | 7,05 | 336,0              | 440,0               | 36,4          | 1.813        | 427           | 1.386         |                   | 736              | 97,44         | 76,72         | 49,80             | 23,00             |
| 19/nov | 7,12 | 336,0              | 460,0               | 69,7          | 1.580        | 405           | 1.175         |                   | 960              | 117,48        | 98,00         | 61,89             | 22,00             |
| 22/nov | 7,10 | 356,0              | 480,0               | 62,5          | 1.671        | 341           | 1.330         |                   | 1.408            | 95,20         | 78,40         | 63,47             | 18,00             |
| 27/nov | 6,97 | 328,0              | 476,0               | 92,0          | 1.813        | 427           | 1.386         |                   | 640              |               |               | 58,94             | 32,00             |
| 30/nov | 7,01 | 328,0              | 468,0               | 160,0         | 1.580        | 405           | 1.175         |                   | 1.024            | 119,35        | 97,44         | 54,78             | 13,00             |
| 3/dez  |      |                    |                     |               |              |               |               |                   | 570              |               |               | 51,89             | 43,00             |
| 7/dez  | 6,87 | 312,0              | 404,0               | 88,0          | 1.694        | 312           | 1.382         |                   | 2.016            | 99,77         | 86,80         | 49,87             | 45,00             |
| 11/dez | 7,17 | 308,0              | 400,0               | 132,0         | 1.570        | 340           | 1.230         |                   | 416              | 108,16        | 87,65         | 48,75             | 12,00             |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>3-</sup><br>(mg/L) | NO <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 8/set  | 0,28                       | 205,33                    | 0,00                       | 14,61                      | 41,15                      | 306,36                                  | 14,81                                   | 298,18                    | 6,11                     | 8,49                       |                            | 0,00            | 54,30                  | 3,20                   | 0,20                     | 7,60                  | 0,80                     | 0,00                  |
| 10/set | 0,28                       | 197,35                    | 0,01                       | 18,11                      | 34,25                      | 350,64                                  | 23,11                                   | 245,38                    | 1,95                     | 5,41                       |                            | 0,00            | 17,70                  | 5,00                   | 0,00                     | 0,20                  | 3,00                     | 0,20                  |
| 14/set | 1,17                       | 191,27                    |                            | 12,69                      | 170,08                     | 461,32                                  | 6,00                                    | 211,85                    | 2,21                     | 5,43                       |                            | 0,00            | 3,80                   | 5,40                   | 0,00                     | 0,30                  | 3,70                     | 1,30                  |
| 17/set | 1,17                       | 187,65                    | 0,05                       | 10,11                      | 165,96                     | 470,41                                  | 5,78                                    | 198,76                    | 2,54                     | 6,47                       |                            | 0,00            | 61,60                  | 1,70                   | 0,40                     | 0,00                  | 1,00                     | 14,70                 |
| 24/set | 0,81                       | 188,05                    | 0,05                       | 13,72                      | 95,96                      | 502,57                                  | nd                                      | 169,03                    | 4,81                     | 7,06                       |                            | 0,00            | 166,00                 | 0,10                   | 1,10                     | 3,20                  | 11,80                    | 0,00                  |
| 28/set | 0,69                       | 188,05                    | 0,05                       | 11,24                      | 161,84                     | 122,51                                  | 5,36                                    | 160,67                    | 9,61                     | nd                         | 42,46                      | 0,00            | 32,10                  | 0,60                   | 0,40                     | 2,40                  | 9,20                     | 0,40                  |
| 1/out  | 0,69                       | 200,13                    | 0,07                       | 10,30                      | 141,63                     | 85,15                                   | 4,51                                    | 157,21                    | 8,22                     | 6,39                       |                            | 0,00            | 10,40                  | 1,80                   | 0,70                     | 2,20                  | 7,00                     | 0,90                  |
| 12/out | 0,33                       | 188,05                    | 0,07                       | 11,38                      | 149,49                     | 13,84                                   | 6,26                                    | 159,25                    | 6,51                     | nd                         |                            | 0,00            | 16,90                  | 1,20                   | 0,30                     | 1,90                  | 0,30                     | 0,00                  |
| 15/out | 0,63                       | 207,90                    | 0,05                       | 11,75                      | 154,73                     | 14,35                                   | 6,45                                    | 93,17                     | 8,16                     | nd                         |                            | 0,00            | 16,40                  | 1,20                   | 0,20                     | 1,30                  | 0,10                     | 0,00                  |
| 22/out | 0,70                       | 222,86                    | ND                         | 12,55                      | 42,86                      | 28,61                                   | 6,08                                    | 170,84                    | 8,31                     | nd                         |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 26/out | 0,45                       | 237,33                    | 0,04                       | 13,75                      | 30,49                      | 219,71                                  | 3,96                                    | 233,09                    | 5,43                     | 5,36                       |                            | 0,00            | 30,00                  | 5,40                   | 0,50                     | 1,50                  | 0,30                     | 0,60                  |
| 29/out | 0,74                       | 263,86                    | 0,02                       | 15,56                      | 28,10                      | 147,54                                  | 6,43                                    | 172,89                    | 3,03                     | 7,31                       |                            | 0,00            | 24,00                  | 5,50                   | 0,50                     | 1,40                  | 0,10                     | 0,20                  |
| 3/nov  | 0,92                       | 228,16                    | 0,02                       | 19,07                      | 44,47                      | 465,70                                  | 7,14                                    | 20,58                     | 5,83                     | 20,58                      |                            | 0,60            | 80,00                  | 1,20                   | 0,30                     | 1,10                  | 0,30                     | 0,40                  |
| 5/nov  | 0,92                       | 221,41                    | 0,02                       | 18,49                      | ND                         | 210,70                                  | 6,23                                    | 176,22                    | 9,38                     | 8,72                       |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 16/nov | 0,97                       | 232,99                    | 0,04                       | 17,87                      | 35,45                      | 198,12                                  | nd                                      | 170,00                    | nd                       | nd                         |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 19/nov | 1,01                       | 258,56                    | 0,02                       | 20,27                      | 43,50                      | 456,21                                  | 5,16                                    | 265,39                    | 1,68                     | 7,61                       |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 22/nov | 0,96                       | 220,45                    | ND                         | 20,18                      | 44,42                      | 278,63                                  | nd                                      | 220,40                    | nd                       | nd                         |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 27/nov | 1,01                       | 226,24                    | 0,02                       | 19,85                      | 49,75                      | 214,58                                  | nd                                      | 223,64                    | nd                       | nd                         |                            | 0,00            | 160,00                 | 17,70                  | 0,00                     | 1,90                  | 0,10                     | 0,20                  |
| 30/nov | 0,96                       | 215,14                    | 0,02                       | 29,96                      | 49,06                      | 220,46                                  | nd                                      | 224,70                    | nd                       | nd                         |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 3/dez  | 1,00                       | 220,46                    | ND                         | 16,41                      | 48,70                      | 199,45                                  | nd                                      | 110,00                    | nd                       | nd                         |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 7/dez  | 0,96                       | 234,92                    | ND                         | 19,48                      | 47,64                      | 190,10                                  | nd                                      | 89,80                     | 2,20                     | 0,76                       |                            |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 11/dez | 0,90                       | 224,79                    | ND                         | 21,71                      | 51,55                      | 792,79                                  | nd                                      | 323,71                    | nd                       | 8,31                       |                            | 0,00            | 247,00                 | 3,90                   | 0,10                     | 1,80                  | 0,20                     | 0,30                  |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA TERCEIRA ETAPA - ULTRAFILTRAÇÃO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mgO2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 8/set  |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                 |               |                           |                   |                   |
| 10/set | 7,74 | 436,0              | 520,0               | 5,0           | 1.614        | 898           | 716           | 77                | 2.544           | 64,96         | 54,88                     | 34,91             | 335,00            |
| 14/set | 7,71 | 316,0              | 384,0               | 5,0           | 4.066        | 2.240         | 1.826         | 1                 | 928             | 52,64         | 38,36                     | 18,86             | 1,80              |
| 17/set | 7,84 | 312,0              | 392,0               | 8,4           | 2.782        | 922           | 1.860         | 32                | 432             | 42,00         | 31,92                     | 30,39             | 181,00            |
| 24/set | 8,06 | 284,0              | 372,0               | 13,4          | 2.052        | 656           | 1.396         | 4                 | 1.184           | 72,80         | 55,44                     | 24,04             | 4,00              |
| 28/set | 8,19 | 366,0              | 454,0               | 3,3           | 1.894        | 398           | 1.496         | 7                 | 560             | 77,28         | 58,80                     | 30,32             | 5,70              |
| 1/out  | 8,03 | 356,0              | 436,0               | 6,7           | 1.450        | 325           | 1.125         | 35                | 736             | 81,76         | 61,60                     | 46,00             | 39,80             |
| 12/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                 |               |                           | 49,00             |                   |
| 15/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                 |               |                           | 53,58             |                   |
| 22/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                 |               |                           | 57,12             |                   |
| 26/out | 8,42 | 340,0              | 440,0               | 41,6          | 1.211        | 246           | 965           | 0,6               | 789             | 78,40         | 58,80                     | 62,45             | 45,10             |
| 29/out | 8,07 | 332,0              | 444,0               | 72,8          | 1.143        | 269           | 874           | 48                | 592             | 81,76         | 61,04                     | 41,23             | 30,40             |
| 3/nov  | 7,96 | 340,0              | 450,0               | 80,4          | 1.142        | 256           | 886           |                   | 1.152           |               |                           | 39,65             | 0,00              |
| 5/nov  | 8,26 | 352,0              | 432,0               | 131,0         | 1.704        | 374           | 1.330         | 10                | 656             | 70,56         | 55,44                     | 38,45             | 0,00              |
| 16/nov | 8,17 | 336,0              | 416,0               | 53,0          | 1.089        | 188           | 901           |                   | 624             | 71,68         | 55,44                     | 49,21             |                   |
| 19/nov | 8,10 | 331,0              | 410,0               | 41,0          | 1.324        | 185           | 1.139         |                   | 480             | 83,92         | 66,64                     | 51,36             |                   |
| 22/nov | 8,06 | 337,0              | 420,0               | 37,0          | 1.089        | 188           | 901           |                   | 768             |               |                           | 59,36             |                   |
| 27/nov |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                 |               |                           |                   |                   |
| 30/nov | 8,10 | 308,0              | 400,0               | 92,0          | 1.324        | 185           | 1.139         |                   | 608             | 86,71         | 68,88                     | 49,62             | 0,00              |
| 3/dez  | 8,03 | 268,0              | 336,0               | 84,0          | 1.704        | 374           | 1.330         |                   | 978             | 76,46         | 66,64                     | 47,12             |                   |
| 7/dez  | 7,82 | 272,0              | 364,0               | 52,0          | 1.127        | 133           | 994           |                   | 1.072           | 76,46         | 64,96                     | 42,16             | 0,00              |
| 11/dez | 7,37 | 276,0              | 304,0               | 92,0          | 1.245        | 145           | 1.100         |                   | 320             | 72,73         | 55,48                     | 46,80             | 0,00              |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cr <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác.<br>Acét.<br>(mg/L) | Ác.<br>Prop.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isobut.<br>(mg/L) | Ác.<br>But.<br>(mg/L) | Ác.<br>Isoval.<br>(mg/L) | Ác.<br>Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 8/set  |                            |                           |                            |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 10/set | 0,72                       | 184,19                    | ND                         | 15,15                      | 33,01                      | 234,01                                  | 13,57                                   | 256,16                    | 3,91                     | 5,60                                   | 0,00            | 18,40                  | 4,80                   | 0,80                     | 8,30                  | 2,30                     | 0,10                  |
| 14/set | 0,63                       | 171,14                    | ND                         | 9,27                       | 457,57                     | 357,70                                  | 8,16                                    | 242,32                    | 8,09                     | 8,08                                   |                 | 0,00                   | 1,80                   | 5,10                     | 0,00                  | 0,20                     | 3,60                  |
| 17/set | 0,39                       | 173,96                    | 0,05                       | 8,76                       | 482,65                     | 221,15                                  | 7,18                                    | 212,45                    | 7,16                     | 6,34                                   | 0,00            | 29,90                  | 4,50                   | 1,00                     | 0,30                  | 2,60                     | 2,20                  |
| 24/set | 0,48                       | 174,76                    | 0,01                       | 7,44                       | 329,17                     | 182,91                                  | 4,12                                    | 161,52                    | 2,64                     | 5,16                                   | 0,00            | 101,00                 | 0,10                   | 0,40                     | 3,00                  | 5,40                     | 0,00                  |
| 28/set | 0,39                       | 186,04                    | 0,01                       | 6,60                       | 396,18                     | 109,19                                  | 4,81                                    | 154,15                    | 1,64                     | nd                                     | 0,00            | 8,20                   | 0,40                   | 0,40                     | 2,70                  | 7,70                     | 0,20                  |
| 1/out  | 0,60                       | 155,03                    | 0,01                       | 7,02                       | 368,48                     | 295,10                                  | 4,55                                    | 41,34                     | 0,42                     | 4,17                                   | 0,00            | 60,70                  | 0,80                   | 0,40                     | 2,50                  | 9,10                     | 0,30                  |
| 12/out | 0,80                       | 14,88                     | ND                         | 6,89                       | 75,41                      | 251,40                                  | 3,57                                    | 78,26                     | 1,00                     | 5,27                                   |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 15/out | 0,92                       | 160,15                    | ND                         | 12,06                      | 28,89                      | 234,59                                  | 4,89                                    | 89,40                     | 2,45                     | 1,68                                   |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 22/out | 0,95                       | 191,02                    | ND                         | 12,14                      | 29,63                      | 220,47                                  | 5,87                                    | 189,45                    | 4,57                     | 3,79                                   |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 26/out | 1,00                       | 205,97                    | 0,02                       | 16,35                      | 19,08                      | 227,90                                  | 3,77                                    | 206,71                    | 6,15                     | 5,25                                   | 0,20            | 41,00                  | 5,80                   | 0,90                     | 2,50                  | 0,60                     | 0,30                  |
| 29/out | 0,92                       | 207,42                    | 0,02                       | 15,63                      | 20,14                      | 210,20                                  | nd                                      | 4,99                      | nd                       | nd                                     | 0,00            | 29,40                  | 1,70                   | 0,50                     | 2,70                  | 0,10                     | 0,10                  |
| 3/nov  | 0,92                       | 186,68                    | 0,02                       | 13,29                      | 22,12                      | 159,00                                  | nd                                      | 184,26                    | 2,58                     | 2,80                                   | 0,00            | 107,00                 | 3,30                   | 0,30                     | 0,30                  | 0,30                     | 0,40                  |
| 5/nov  | 0,92                       | 162,08                    | 0,02                       | 10,20                      | 20,65                      | 143,08                                  | 5,13                                    | 185,73                    | 1,33                     | 6,77                                   | 0,00            | 28,00                  | 5,00                   | 0,00                     | 1,10                  | 1,90                     | 0,00                  |
| 16/nov | 0,92                       | 191,02                    | 0,04                       | 10,16                      | 18,67                      | 162,00                                  | nd                                      | 184,79                    | nd                       | nd                                     |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 19/nov | 0,91                       | 215,62                    | 0,02                       | 10,49                      | 20,05                      | 153,25                                  | nd                                      | 176,25                    | nd                       | nd                                     |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 22/nov | 1,00                       | 109,50                    | ND                         | 10,45                      | 19,89                      | 154,25                                  | nd                                      | 187,24                    | nd                       | nd                                     |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 27/nov |                            |                           |                            |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 30/nov | 0,92                       | 186,68                    | ND                         | 13,29                      | 16,56                      | 146,23                                  | nd                                      | 169,78                    | nd                       | nd                                     | 0,00            | 90,50                  | 0,20                   | 0,10                     | 1,70                  | 0,00                     | 0,20                  |
| 3/dez  | 1,08                       | 185,20                    | ND                         | 12,10                      | 30,99                      | 196,58                                  | nd                                      | 143,25                    | nd                       | nd                                     |                 |                        |                        |                          |                       |                          |                       |
| 7/dez  | 0,92                       | 184,75                    | ND                         | 11,56                      | 28,60                      | 219,60                                  | nd                                      | 30,03                     | 1,48                     | nd                                     | 0,00            | 199,00                 | 1,80                   | 0,10                     | 1,50                  | 0,00                     | 0,10                  |
| 11/dez | 0,98                       | 186,68                    | ND                         | 11,31                      | 27,18                      | 236,01                                  | nd                                      | 204,54                    | 1,66                     | 6,80                                   | 0,00            | 271,00                 | 0,00                   | 0,10                     | 1,30                  | 0,00                     | 0,10                  |

## RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA TERCEIRA ETAPA - REJEITO

| DATA   | pH   | Alc.Liv.<br>(mg/L) | Alc. Tot.<br>(mg/L) | AVT<br>(mg/L) | ST<br>(mg/L) | SVT<br>(mg/L) | SFT<br>(mg/L) | Turbidez<br>(FTU) | DQO<br>(mg O2/L) | NTK<br>(mg/L) | NH <sub>3</sub><br>(mg/L) | Taninos<br>(mg/L) | Corante<br>(mg/L) |
|--------|------|--------------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|------------------|---------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 8/set  |      |                    |                     |               |              |               |               |                   | 2.976            |               |                           |                   |                   |
| 10/set | 7,60 | 488                | 640                 | 6,70          | 2.796        | 944           | 1.852         | 105,0             | 1.952            | 76,16         | 64,96                     | 55,75             | 351,00            |
| 14/set | 7,65 | 320                | 440                 | 3,30          | 3.612        | 1.052         | 2.560         | 57,0              | 1.088            | 58,24         | 45,36                     | 83,34             | 351,00            |
| 17/set | 7,61 | 332                | 440                 | 3,30          |              |               |               | 120,0             | 736              | 52,64         | 39,20                     | 50,62             | 194,00            |
| 24/set | 7,89 | 324                | 428                 | 6,70          | 7.470        | 4.112         | 3.358         | 155,0             | 1.824            | 92,96         | 67,20                     | 49,57             | 0,00              |
| 28/set | 8,05 | 406                | 516                 | 3,30          | 2.588        | 912           | 1.676         | 180,0             | 1.312            | 97,44         | 72,24                     | 67,25             | 7,10              |
| 1/out  | 7,75 | 404                | 532                 | 18,40         | 2.916        | 820           | 2.096         | 150,0             | 448              | 100,80        | 73,36                     | 56,00             | 40,60             |
| 12/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                  |               |                           | 53,60             |                   |
| 15/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                  |               |                           | 70,20             |                   |
| 22/out |      |                    |                     |               |              |               |               |                   |                  |               |                           | 64,00             |                   |
| 26/out | 8,27 | 396                | 508                 | 98,80         | 1.548        | 266           | 1.282         | 42,0              |                  | 98,56         | 73,92                     | 58,20             | 56,70             |
| 29/out | 7,91 | 396                | 536                 | 53,00         | 1.761        | 379           | 1.382         | 78,0              | 1.056            | 98,56         | 77,84                     | 46,70             | 40,60             |
| 3/nov  |      |                    |                     |               | 1.844        | 530           | 1.314         |                   | 2.048            |               |                           | 63,00             | 32,00             |
| 5/nov  | 8,25 | 420                | 536                 | 69,70         | 1.734        | 365           | 1.369         | 80,0              | 2.400            | 109,76        | 72,80                     | 54,00             |                   |
| 16/nov | 7,34 | 384                | 488                 | 38,40         | 1.044        | 169           | 875           |                   | 768              | 100,80        | 79,52                     | 58,95             |                   |
| 19/nov | 7,66 | 372                | 488                 | 108,20        | 1.959        | 442           | 1.517         |                   | 992              | 120,28        | 95,20                     | 61,25             |                   |
| 22/nov |      |                    |                     |               | 1.734        | 365           | 1.369         |                   | 1.376            | 95,20         | 80,08                     | 63,75             |                   |
| 27/nov | 7,12 | 304                | 400                 | 88,00         | 1.044        | 169           | 875           |                   | 1.184            |               |                           | 47,10             | 0,00              |
| 30/nov | 8,16 | 344                | 436                 | 128,00        | 1.089        | 307           | 782           |                   | 960              | 111,89        | 94,64                     | 51,56             |                   |
| 3/dez  | 7,90 | 340                | 420                 | 136,00        |              |               |               |                   |                  | 128,67        | 95,76                     | 55,23             |                   |
| 7/dez  | 7,22 | 256                | 324                 | 144,00        | 1.974        | 389           | 1.585         |                   | 2.016            | 113,75        | 95,20                     | 62,35             | 0,00              |
| 11/dez | 7,21 | 300                | 400                 | 124,00        |              |               |               |                   | 608              | 114,68        | 90,91                     | 49,21             | 0,00              |

## CONTINUAÇÃO

| DATA   | Cl <sup>3+</sup><br>(mg/L) | Na <sup>+</sup><br>(mg/L) | Co <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(mg/L) | Ca <sup>2+</sup><br>(mg/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | F <sup>-</sup><br>(mg/L) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Fenol<br>(mg/L) | Ác. Acét.<br>(mg/L) | Ác. Prop.<br>(mg/L) | Ác. Isobut.<br>(mg/L) | Ác. But.<br>(mg/L) | Ác. Isoval.<br>(mg/L) | Ác. Val.<br>(mg/L) |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|--------------------------|--|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 8/set  |                            |                           |                            |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 10/set | 0,17                       | 203,33                    | ND                         | 16,14                      | 67,17                      | 27,20                                   | 42,19                                   | 1659,33                   | 0,83                     | 7,03                                   | 0,00            | 8,20                | 4,00                | 0,10                  | 0,20               | 2,90                  | 0,20               |
| 14/set | 1,17                       | 212,22                    | ND                         | 13,44                      | 164,46                     | 552,37                                  | 6,86                                    | 247,05                    | nd                       | 6,13                                   | 0,00            | 3,40                | 5,50                | 0,20                  | 0,20               | 3,10                  | 0,10               |
| 17/set | 9,85                       | 206,58                    | 0,05                       | 12,13                      | 161,84                     |   |   |                           |                          |  | 0,00            | 16,70               | 4,70                | 0,30                  | 7,30               | 1,50                  | 0,70               |
| 24/set | 0,87                       | 199,33                    | ND                         | 9,79                       | 116,17                     |   |   |                           |                          |  | 0,00            | 148,00              | 0,00                | 0,50                  | 3,20               | 5,90                  | 0,50               |
| 28/set | 0,99                       | 208,19                    | 0,05                       | 11,01                      | 499,12                     | 300,03                                  | 4,88                                    | 178,67                    | 9,68                     | 11,08                                  | 0,00            | 30,60               | 0,00                | 0,40                  | 2,90               | 7,50                  | 0,20               |
| 1/out  | 0,81                       | 204,16                    | 0,07                       | 10,49                      | 128,90                     | 113,46                                  | 5,59                                    | 69,42                     | 0,50                     | 5,54                                   | 0,00            | 155,00              | 1,10                | 0,90                  | 0,60               | 9,00                  | 1,10               |
| 12/out |                            | 14,88                     | ND                         |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 15/out |                            |                           | ND                         |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 22/out |                            | 157,74                    | 0,04                       |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 26/out |                            | 256,14                    | 0,06                       | 15,48                      | 32,46                      | 299,72                                  | 4,56                                    | 245,53                    | 5,14                     | 12,95                                  | 0,20            | 22,20               | 5,40                | 0,50                  | 1,10               | 0,40                  | 0,10               |
| 29/out | 0,99                       | 250,35                    | 0,08                       | 16,26                      | 29,80                      | 205,76                                  | 9,90                                    | 196,75                    | nd                       | 17,99                                  | 0,00            | 220,00              | 1,50                | 0,70                  | 2,80               | 0,40                  | 0,60               |
| 3/nov  | 0,96                       | 234,92                    | 0,09                       | 26,70                      | 50,17                      | 668,56                                  |   | 276,89                    | 6,09                     | 13,62                                  | 0,00            | 21,30               | 0,00                | 0,70                  | 2,60               | 0,10                  | 0,00               |
| 5/nov  | 0,92                       | 256,14                    | 0,13                       | 16,64                      | 33,25                      | 315,82                                  | 5,61                                    | 217,65                    | 2,02                     | 6,64                                   |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 16/nov | 0,98                       | 214,66                    | 0,09                       | 5,62                       | 16,46                      |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 19/nov | 0,98                       | 259,04                    | 0,08                       | 19,44                      | 40,10                      |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 22/nov | 1,00                       | 190,54                    | 0,08                       | 20,51                      | 44,24                      | 261,63                                  | nd                                      | 158,26                    | 1,60                     | 7,19                                   |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 27/nov | 0,98                       | 215,62                    | 0,04                       | 18,95                      | 37,57                      |   |   |                           |                          |  | 0,00            | 100,00              | 0,20                | 0,10                  | 1,60               | 0,00                  | 0,20               |
| 30/nov | 0,97                       | 230,09                    | 0,08                       | 20,97                      | 48,33                      |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 3/dez  |                            |                           |                            |                            |                            |   |   |                           |                          |  |                 |                     |                     |                       |                    |                       |                    |
| 7/dez  | 1,00                       | 224,31                    | 0,04                       | 23,32                      | 57,43                      | 503,22                                  | nd                                      | 226,67                    | 1,69                     | 6,86                                   | 0,00            | 59,00               | 0,10                | 0,10                  | 1,90               | 0,10                  | 0,10               |
| 11/dez |                            | 222,86                    | 0,02                       | 24,14                      | 57,16                      | 594,20                                  |   | 273,47                    | 2,02                     | 6,47                                   | 0,00            | 170,00              | 1,40                | 0,10                  | 1,60               | 0,00                  | 0,20               |

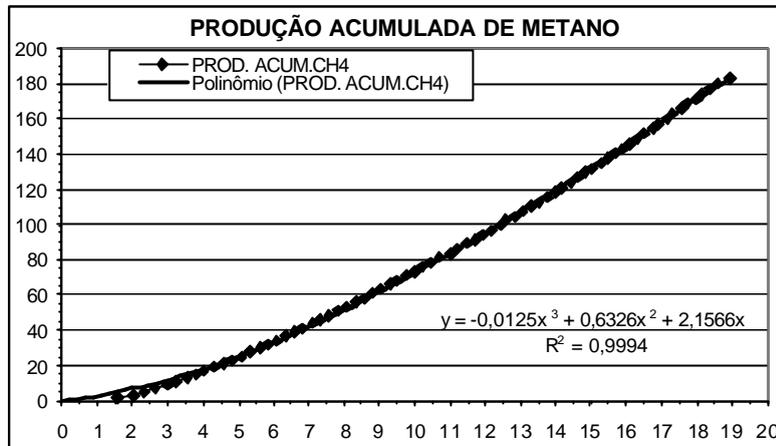
ANEXO 2: ESTUDO DE TOXICIDADE POR TESTES DE ATIVIDADE  
METANOGÊNICA

| <b>Valores das tangentes e produção acumulada de metano.</b> |                    |                     |                       |
|--|--------------------|---------------------|-----------------------|
| <b>TEMPO(h)</b>  | <b>TANGENTE(4)</b> | <b>TANGENTE (3)</b> | <b>PROD. ACUM.CH4</b> |
| 0.00   | 0.529              | 6.365               | 0.00                  |
| 0.85   | 4.222              | 7.371               | 1.23                  |
| 1.06   | 5.011              | 7.598               | 2.56                  |
| 1.35   | 6.058              | 7.907               | 4.00                  |
| 1.63   | 6.968              | 8.184               | 5.54                  |
| 1.80   | 7.488              | 8.346               | 7.11                  |
| 2.05   | 8.178              | 8.567               | 8.75                  |
| 2.24   | 8.687              | 8.735               | 10.43                 |
| 2.40   | 9.082              | 8.869               | 12.14                 |
| 2.65   | 9.672              | 9.075               | 13.89                 |
| 2.83   | 10.063             | 9.216               | 15.68                 |
| 3.02   | 10.434             | 9.354               | 17.50                 |
| 3.22   | 10.798             | 9.494               | 19.34                 |
| 3.38   | 11.064             | 9.600               | 21.21                 |
| 3.54   | 11.316             | 9.704               | 23.10                 |
| 3.68   | 11.520             | 9.791               | 25.01                 |
| 3.84   | 11.724             | 9.881               | 26.94                 |
| 4.01   | 11.930             | 9.977               | 28.89                 |
| 4.17   | 12.102             | 10.060              | 30.85                 |
| 4.30   | 12.237             | 10.130              | 32.83                 |
| 4.43   | 12.352             | 10.191              | 34.83                 |
| 4.57   | 12.459             | 10.252              | 36.84                 |
| 4.72   | 12.567             | 10.318              | 38.86                 |
| 4.90   | 12.672             | 10.388              | 40.90                 |
| 5.04   | 12.743             | 10.441              | 42.95                 |
| 5.19   | 12.805             | 10.494              | 45.02                 |
| 5.33   | 12.850             | 10.539              | 47.10                 |
| 5.48   | 12.884             | 10.583              | 49.20                 |
| 5.67   | 12.908             | 10.631              | 51.30                 |
| 5.82   | 12.914             | 10.666              | 53.42                 |
| 5.94   | 12.910             | 10.691              | 55.55                 |
| 6.12   | 12.889             | 10.724              | 57.70                 |
| 6.32   | 12.846             | 10.754              | 59.86                 |
| 6.46   | 12.803             | 10.770              | 62.03                 |
| 6.65   | 12.732             | 10.787              | 64.21                 |
| 6.82   | 12.654             | 10.796              | 66.40                 |
| 7.00   | 12.558             | 10.800              | 68.61                 |
| 7.14   | 12.468             | 10.800              | 70.83                 |
| 7.34   | 12.335             | 10.793              | 73.06                 |
| 7.50   | 12.212             | 10.782              | 75.29                 |
| 7.72   | 12.029             | 10.759              | 77.55                 |
| 7.90   | 11.863             | 10.734              | 79.81                 |
| 8.13   | 11.649             | 10.696              | 82.08                 |
| 8.28   | 11.489             | 10.664              | 84.37                 |
| 8.45   | 11.304             | 10.624              | 86.66                 |
| 8.64   | 11.086             | 10.572              | 88.97                 |
| 8.83   | 10.868             | 10.517              | 91.28                 |
| 9.03   | 10.621             | 10.449              | 93.60                 |
| 9.35   | 10.198             | 10.325              | 95.95                 |
| 9.63   | 9.824              | 10.205              | 98.30                 |
| 10.00  | 9.297              | 10.021              | 100.67                |
| 10.28  | 8.881              | 9.865               | 103.06                |
| 10.75  | 8.170              | 9.572               | 105.46                |
| 11.03  | 7.740              | 9.380               | 107.88                |
| 11.43  | 7.124              | 9.084               | 110.31                |
| 11.72  | 6.669              | 8.848               | 112.76                |
| 12.01  | 6.216              | 8.597               | 115.22                |
| 12.34  | 5.704              | 8.291               | 117.68                |
| 12.60  | 5.306              | 8.036               | 120.16                |
| 12.99  | 4.732              | 7.638               | 122.66                |
| 13.59  | 3.889              | 6.967               | 125.17                |
| 14.60  | 2.643              | 5.696               | 127.72                |
| 15.89  | 1.501              | 3.801               | 130.31                |
| 17.01  | 1.072              | 1.916               | 132.92                |
| 18.03  | 1.254              | 0.003               | 135.57                |
| 18.68  | 1.700              | -1.303              | 138.23                |
| 19.18  | 2.235              | -2.357              | 140.91                |
| 19.99  | 3.517              | -4.188              | 143.60                |
| 21.73  | 8.131              | -8.491              | 146.33                |
| <b>MÁXIMO</b>  | <b>12.914</b>      | <b>10.800</b>       |                       |

| <b>Resultados de diferentes formas de cálculo da AME.</b> |   |  |                      |                 |
|---|---|--|----------------------|-----------------|
| <b>DT(h)</b>  | <b>PROD. ACUM.CH<sub>4</sub><br/>(mL)</b> | <b>TAXA DE PRODUÇÃO DE<br/>CH<sub>4</sub> (mL/h)</b> | <b>MEDIA<br/>(5)</b> | <b>TANGENTE</b> |
| 0,00  | 0,00                                      | 0,00   |                      | 0,00            |
| 1,42  | 1,75                                      | 1,23   |                      | 8,47            |
| 1,65  | 3,59                                      | 7,76   |                      | 10,09           |
| 1,80  | 5,48                                      | 12,99  |                      | 11,05           |
| 1,95  | 7,43                                      | 13,31  |                      | 11,99           |
| 2,08  | 9,41                                      | 14,86  | 10,03                | 12,84           |
| 2,20  | 11,42                                     | 16,13  | 13,01                | 13,61           |
| 2,32  | 13,47                                     | 18,19  | 15,10                | 14,29           |
| 2,43  | 15,54                                     | 18,45  | 16,19                | 14,96           |
| 2,54  | 17,65                                     | 19,40  | 17,41                | 15,59           |
| 2,66  | 19,78                                     | 17,05  | 17,84                | 16,31           |
| 2,85  | 21,95                                     | 11,84  | 16,99                | 17,33           |
| 2,93  | 24,14                                     | 26,27  | 18,60                | 17,78           |
| 3,04  | 26,35                                     | 19,66  | 18,84                | 18,38           |
| 3,15  | 28,58                                     | 20,61  | 19,09                | 18,94           |
| 3,25  | 30,84                                     | 21,63  | 20,00                | 19,47           |
| 3,35  | 33,11                                     | 23,69  | 22,37                | 19,95           |
| 3,45  | 35,39                                     | 23,87  | 21,89                | 20,42           |
| 3,55  | 37,70                                     | 22,13  | 22,39                | 20,92           |
| 3,67  | 40,02                                     | 19,25  | 22,11                | 21,49           |
| 3,76  | 42,37                                     | 25,53  | 22,89                | 21,91           |
| 3,85  | 44,72                                     | 25,69  | 23,30                | 22,32           |
| 3,98  | 47,09                                     | 19,65  | 22,45                | 22,85           |
| 4,07  | 49,48                                     | 26,05  | 23,23                | 23,24           |
| 4,15  | 51,88                                     | 27,44  | 24,87                | 23,60           |
| 4,27  | 54,30                                     | 20,72  | 23,91                | 24,08           |
| 4,37  | 56,73                                     | 25,37  | 23,84                | 24,46           |
| 4,45  | 59,17                                     | 27,92  | 25,50                | 24,79           |
| 4,58  | 61,63                                     | 20,35  | 24,36                | 25,25           |
| 4,66  | 64,10                                     | 29,64  | 24,80                | 25,55           |
| 4,75  | 66,59                                     | 25,90  | 25,84                | 25,89           |
| 4,86  | 69,08                                     | 23,04  | 25,37                | 26,27           |
| 4,94  | 71,59                                     | 31,65  | 26,12                | 26,54           |
| 5,05  | 74,11                                     | 23,25  | 26,70                | 26,89           |
| 5,15  | 76,64                                     | 26,41  | 26,05                | 27,19           |
| 5,24  | 79,18                                     | 27,72  | 26,42                | 27,47           |
| 5,35  | 81,73                                     | 23,57  | 26,52                | 27,79           |
| 5,44  | 84,30                                     | 26,76  | 25,54                | 28,07           |
| 5,52  | 86,87                                     | 32,50  | 27,39                | 28,29           |
| 5,63  | 89,46                                     | 22,98  | 26,71                | 28,59           |
| 5,72  | 92,05                                     | 29,65  | 27,09                | 28,81           |
| 5,81  | 94,66                                     | 29,76  | 28,33                | 29,03           |
| 5,92  | 97,27                                     | 23,25  | 27,63                | 29,30           |
| 6,00  | 99,89                                     | 33,14  | 27,76                | 29,48           |
| 6,09  | 102,53                                    | 30,09  | 29,18                | 29,67           |
| 6,20  | 105,17                                    | 24,40  | 28,13                | 29,90           |
| 6,27  | 107,82                                    | 35,34  | 29,24                | 30,05           |
| 6,37  | 110,48                                    | 26,60  | 29,91                | 30,24           |

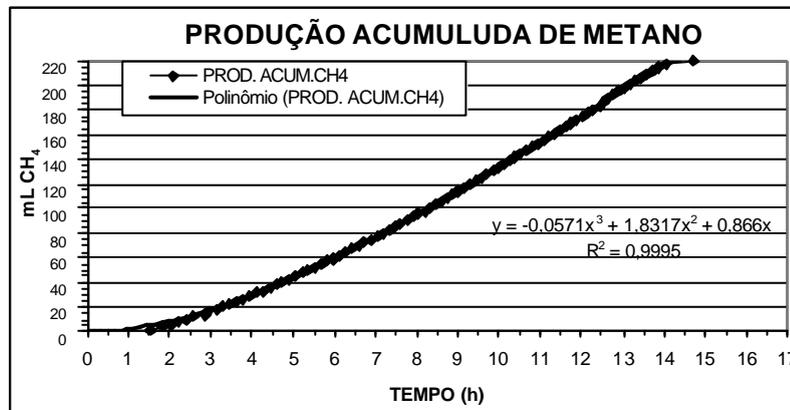
| <b>Continuação</b> |                                  |  |                  |                 |
|--------------------|----------------------------------|--|------------------|-----------------|
| <b>DT(h)</b>       | <b>PROD. ACUM.CH<sub>4</sub></b> | <b>TAXA DE PRODUÇÃO DE CH<sub>4</sub> (mL/h)</b> | <b>MÉDIA (5)</b> | <b>TANGENTE</b> |
| 6,47               | 113,15                           | 27,85  | 28,85            | 30,41           |
| 6,54               | 115,83                           | 35,68  | 29,97            | 30,54           |
| 6,65               | 118,51                           | 24,79  | 30,05            | 30,72           |
| 6,73               | 121,21                           | 32,32  | 29,45            | 30,85           |
| 6,82               | 123,91                           | 32,41  | 30,61            | 30,97           |
| 6,92               | 126,62                           | 26,02  | 30,25            | 31,11           |
| 6,99               | 129,33                           | 38,35  | 30,78            | 31,20           |
| 7,10               | 132,06                           | 25,16  | 30,85            | 31,32           |
| 7,18               | 134,79                           | 34,52  | 31,29            | 31,41           |
| 7,26               | 137,53                           | 32,87  | 31,38            | 31,49           |
| 7,36               | 140,28                           | 27,48  | 31,68            | 31,58           |
| 7,43               | 143,03                           | 38,87  | 31,78            | 31,64           |
| 7,54               | 145,79                           | 26,52  | 32,05            | 31,71           |
| 7,63               | 148,56                           | 28,90  | 30,93            | 31,77           |
| 7,70               | 151,34                           | 39,18  | 32,19            | 31,81           |
| 7,80               | 154,12                           | 30,35  | 32,76            | 31,85           |
| 7,88               | 156,91                           | 31,88  | 31,37            | 31,88           |
| 7,96               | 159,71                           | 37,27  | 33,52            | 31,91           |
| 8,06               | 162,51                           | 26,91  | 33,12            | 31,92           |
| 8,13               | 165,32                           | 42,12  | 33,70            | 31,93           |
| 8,23               | 168,13                           | 27,03  | 33,04            | 31,93           |
| 8,30               | 170,95                           | 42,31  | 35,13            | 31,93           |
| 8,40               | 173,78                           | 28,28  | 33,33            | 31,91           |
| 8,47               | 176,61                           | 39,99  | 35,94            | 31,89           |
| 8,56               | 179,45                           | 30,97  | 33,72            | 31,86           |
| 8,65               | 182,30                           | 34,14  | 35,14            | 31,83           |
| 8,72               | 185,15                           | 40,24  | 34,72            | 31,79           |
| 8,82               | 188,00                           | 28,57  | 34,78            | 31,73           |
| 8,88               | 190,87                           | 42,92  | 35,37            | 31,69           |
| 8,99               | 193,73                           | 27,54  | 34,68            | 31,61           |
| 9,06               | 196,61                           | 40,57  | 35,97            | 31,55           |
| 9,15               | 199,49                           | 31,41  | 34,20            | 31,46           |
| 9,23               | 202,37                           | 36,44  | 35,78            | 31,38           |
| 9,31               | 205,26                           | 34,68  | 34,13            | 31,29           |
| 9,41               | 208,16                           | 28,97  | 34,41            | 31,17           |
| 9,49               | 211,06                           | 36,65  | 33,63            | 31,07           |
| 9,61               | 213,97                           | 24,08  | 32,16            | 30,90           |
| 9,73               | 216,89                           | 24,14  | 29,70            | 30,72           |
| 9,92               | 219,82                           | 15,62  | 25,89            | 30,40           |
|                    | MÁXIMO                           | 42,92  | 35,97            | 31,93           |

ATIVIDADE METANOGENICA  
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 3.614 mg/L (SVT)  
ACETATO DE SÓDIO: 2.000 mg/L DQO



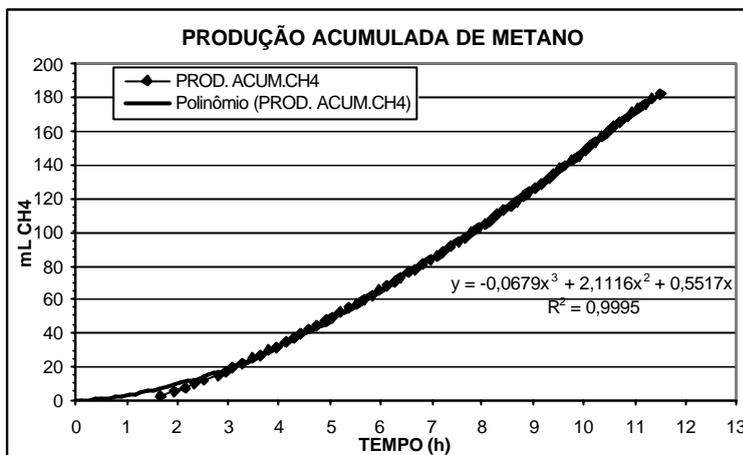
AME = 12,83/3,614  
AME = 3,55 CH<sub>4</sub>/gSVT.h

ATIVIDADE METANOGENICA  
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.966 mg/L (SVT)  
ACETATO DE SÓDIO: 2.000 mg/L



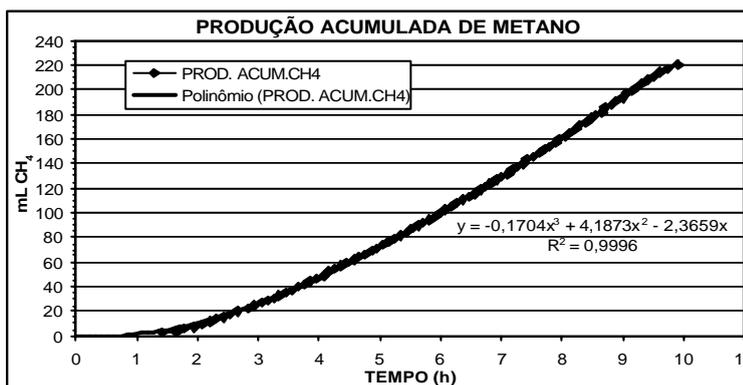
AME = 20,45/5,966  
AME = 3,427 CH<sub>4</sub>/gSVT.h

ATIVIDADE METANOGENICA  
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.618 mg/L  
ACETATO DE SÓDIO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 22,44/6,618$$
$$\text{AME} = 3,39 \text{ CH}_4/\text{g.SVT.h}$$

ATIVIDADE METANOGENICA  
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA:10.590 mg/L  
ACETATO DE SÓDIO

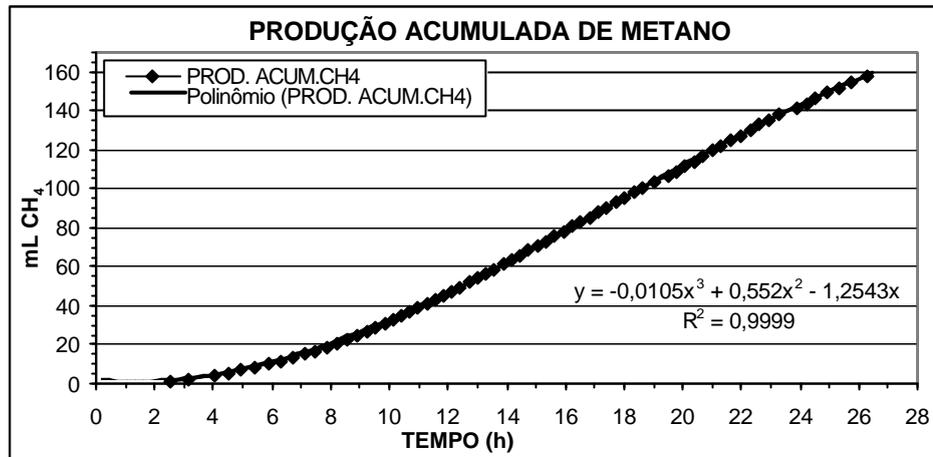


$$\text{AME} = 31,93/10,59$$
$$\text{AME} = 3,02 \text{ CH}_4/\text{gSVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 9.338mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 30 mg/L

CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



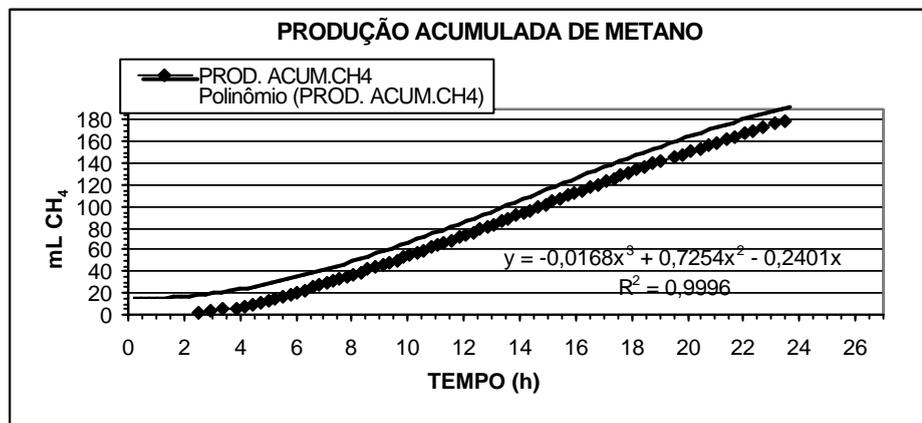
$$\text{AME} = 8,42/9,338$$

$$\text{AME} = 0,9017 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.319mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 30 mg/L

CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



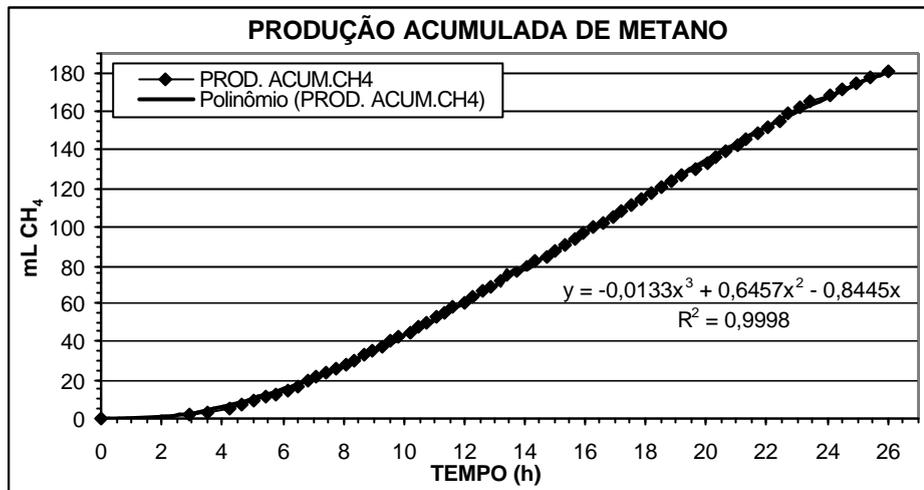
$$\text{AME} = 10,2/6,319$$

$$\text{AME} = 1,6142 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.950mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 50 mg/L

CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



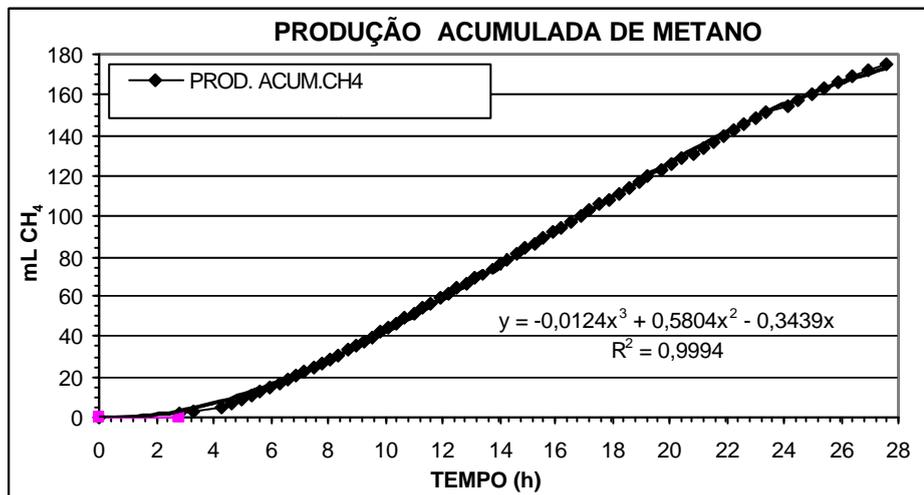
$$\text{AME} = 9,443/5,95$$

$$\text{AME} = 1,587 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.292mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 50 mg/L

CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



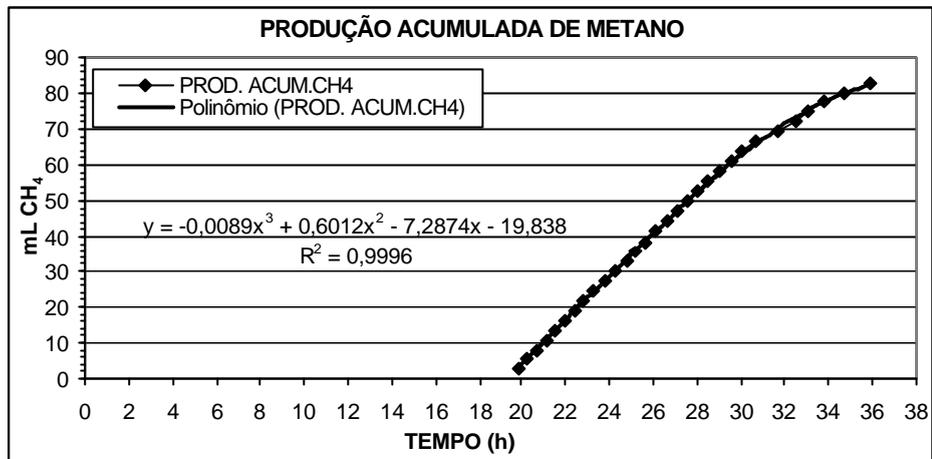
$$\text{AME} = 8,71/6,292$$

$$\text{AME} = 1,3843 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.096mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 100 mg/L

CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



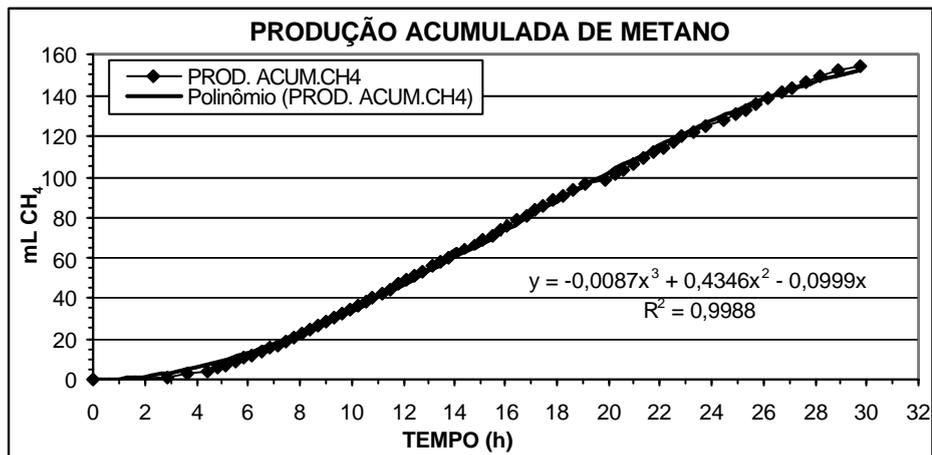
AME =6,65/7,096

AME =0,937 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.620mg/L (SVT)

CONCENTRAÇÃO CROMO: 100 mg/L

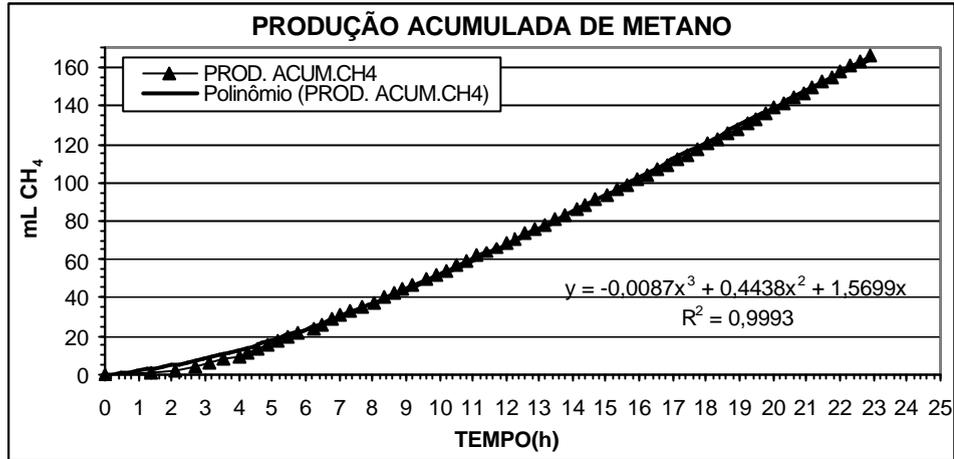
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME =7,14/6,62

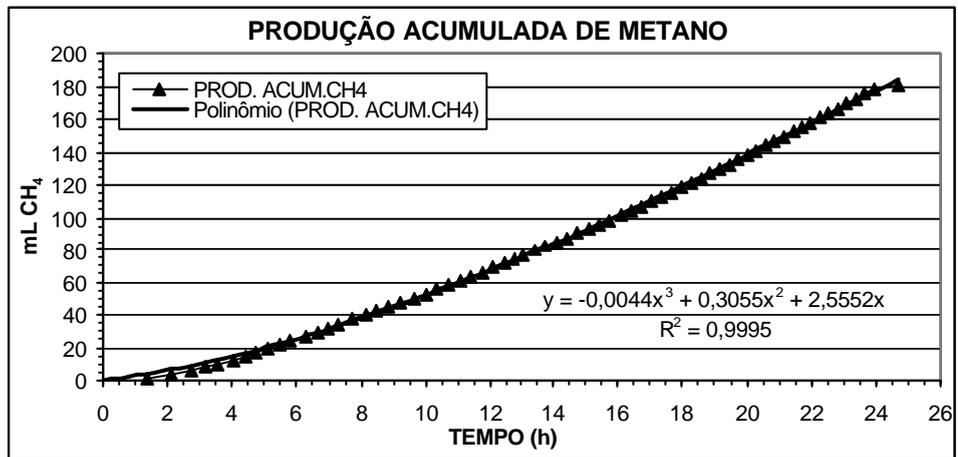
AME =1,0785 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.002mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 50 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



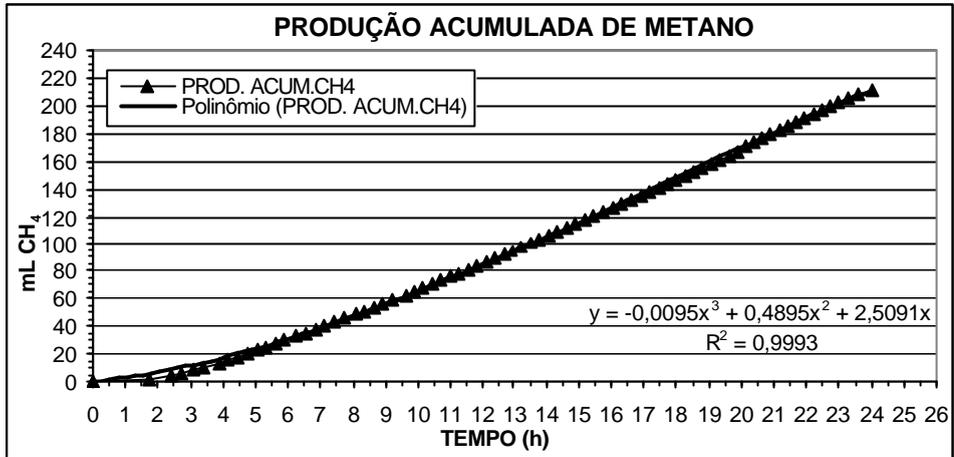
AME = 9,12/5,002  
AME = 1,8233 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.367mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE: 50 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



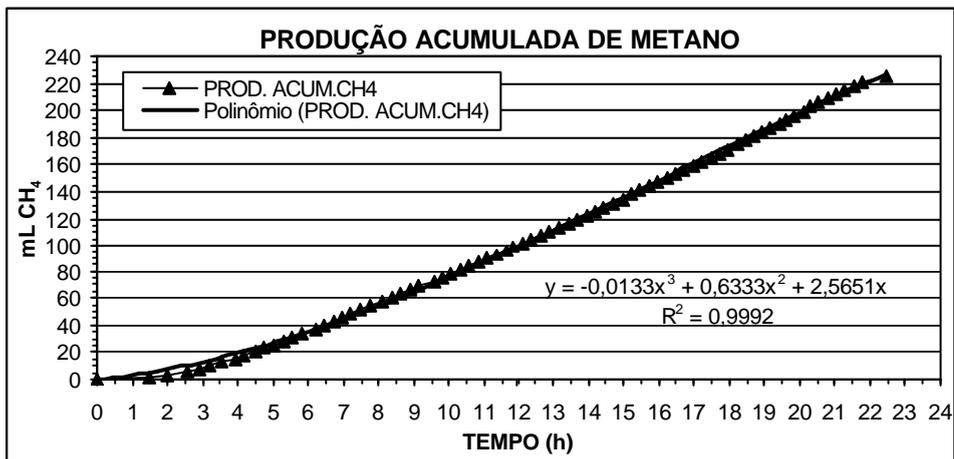
AME = 9,63/4,367  
AME = 2,2052 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.696mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



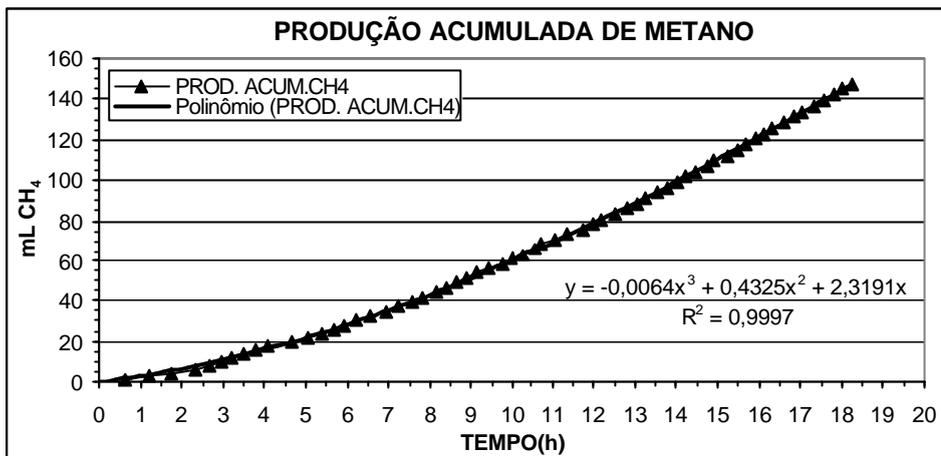
AME = 10,92/4,696  
AME = 2,3254 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.316mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



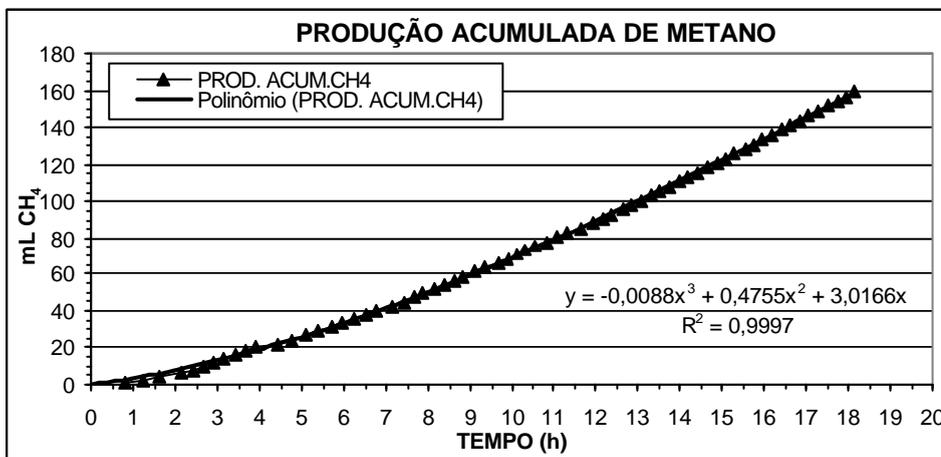
AME = 16,62/4,316  
AME = 3,8508 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.800 mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



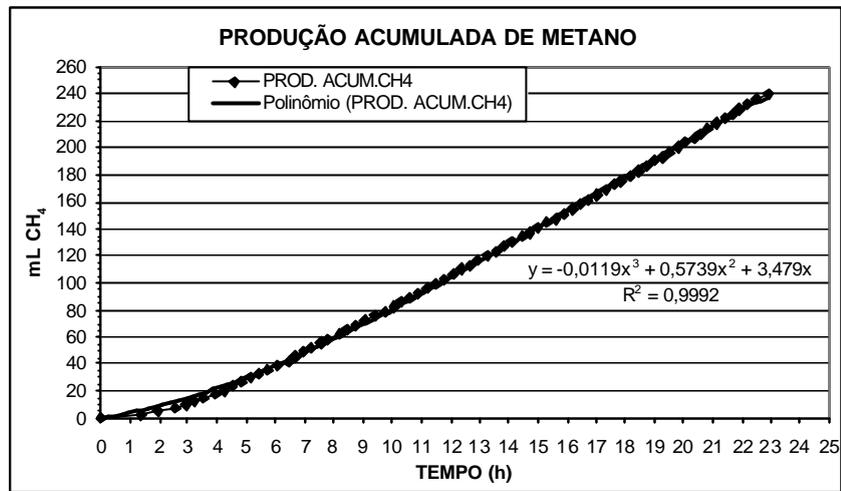
AME =11,71/4,8  
AME =2,44 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.800 mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 200 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



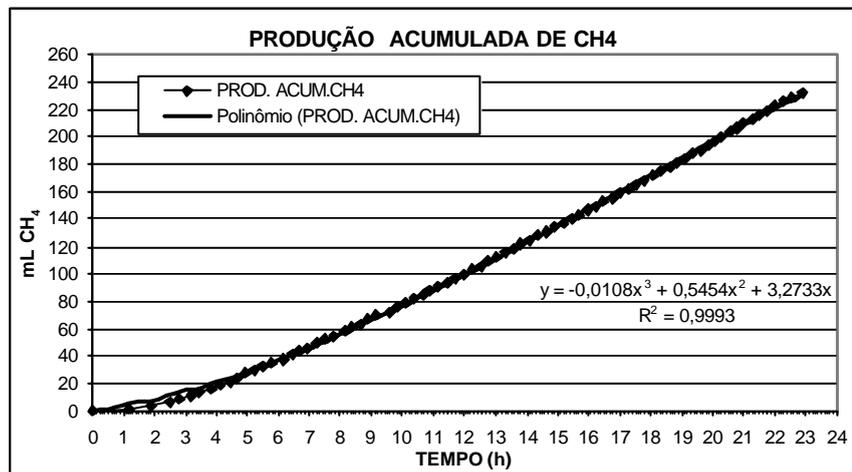
AME =11,58/4,8  
AME =2,4125 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA:5.122mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE :200 mg/L  
CONCETRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



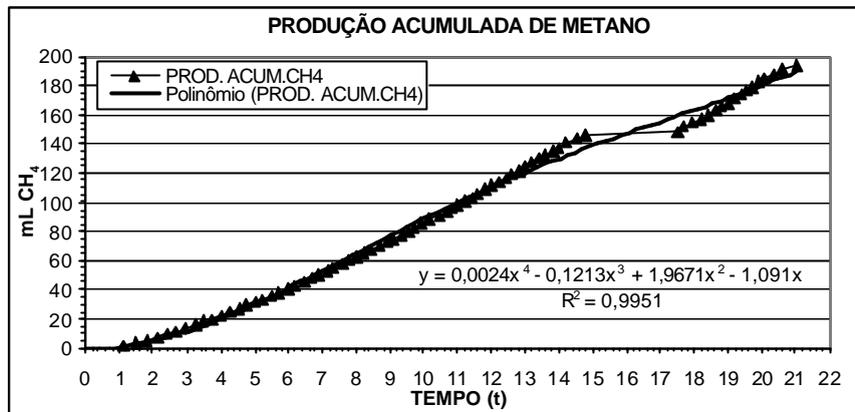
AME = 12,71/5,122  
AME = 2,480 mL CH<sub>4</sub>/g. SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA:4.463mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE :200 mg/L  
CONCETRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



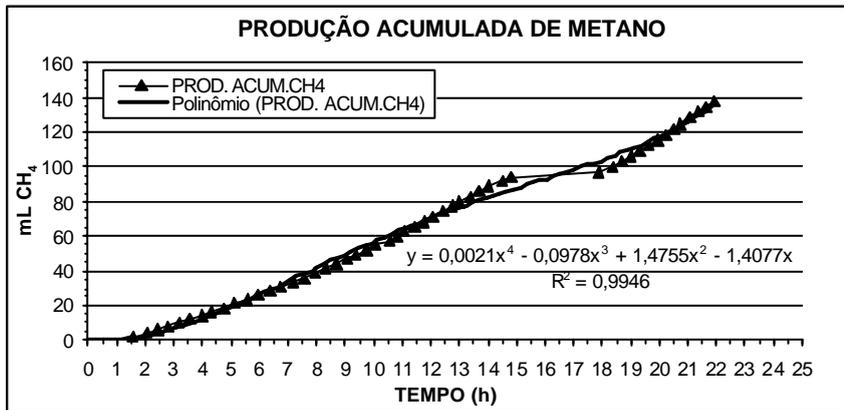
AME = 12,45/4,463  
AME = 2,789 mL CH<sub>4</sub>/g. SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.000 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



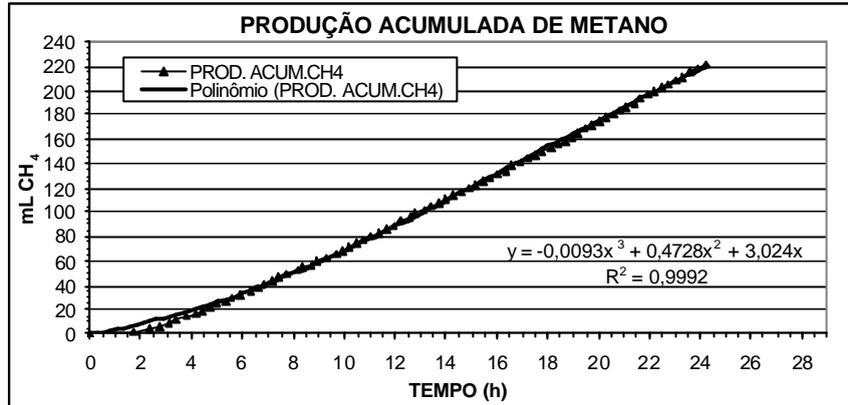
AME = 12,0118/5,000  
 AME = 2,402 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.000 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



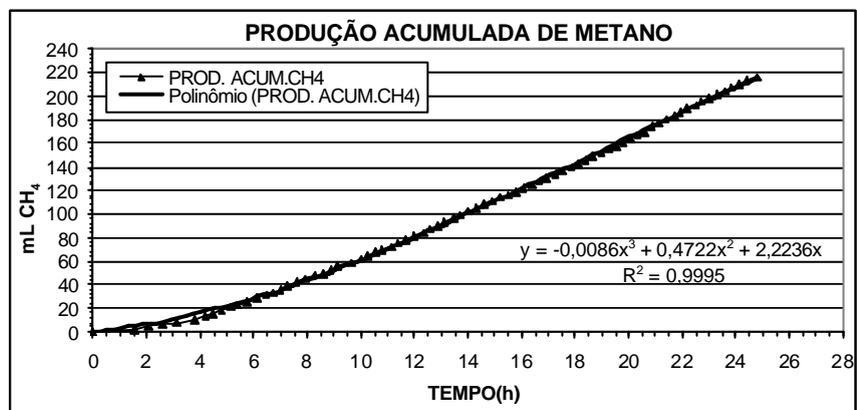
AME = 10,8498/5,000  
 AME = 2,169 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.876mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



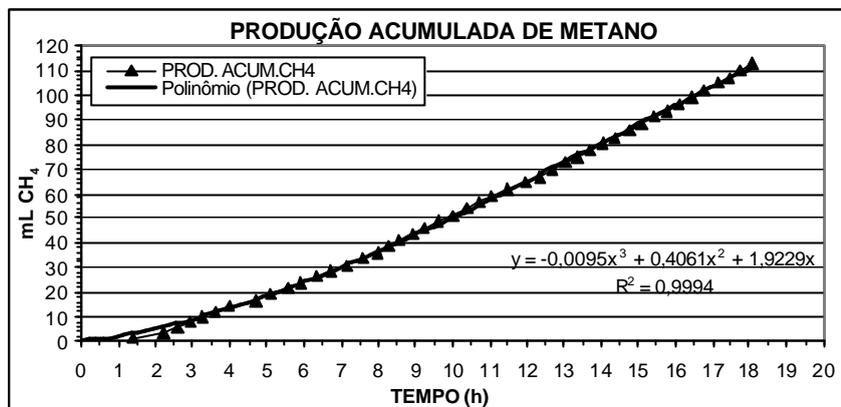
AME = 11,04/4,876  
AME = 2,264 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.018mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



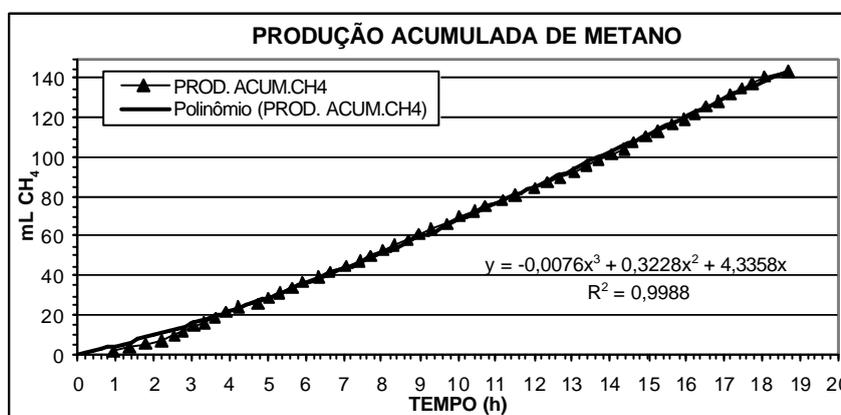
AME = 10,87/5,018  
AME = 2,166 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.000 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



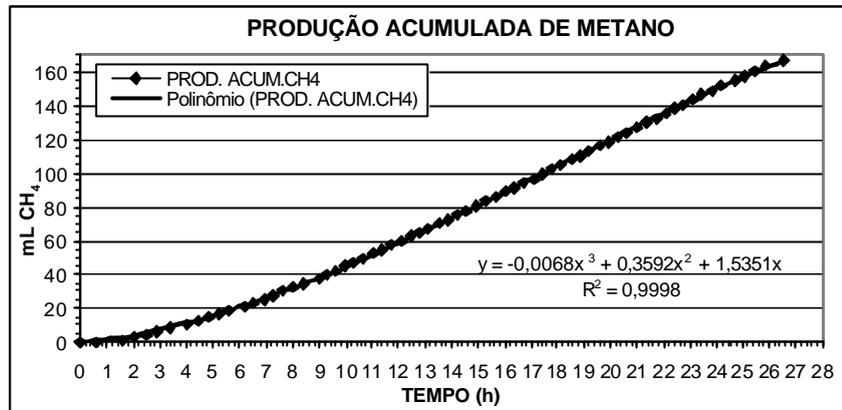
AME = 7,71/5,00  
 AME = 1,542 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.200 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



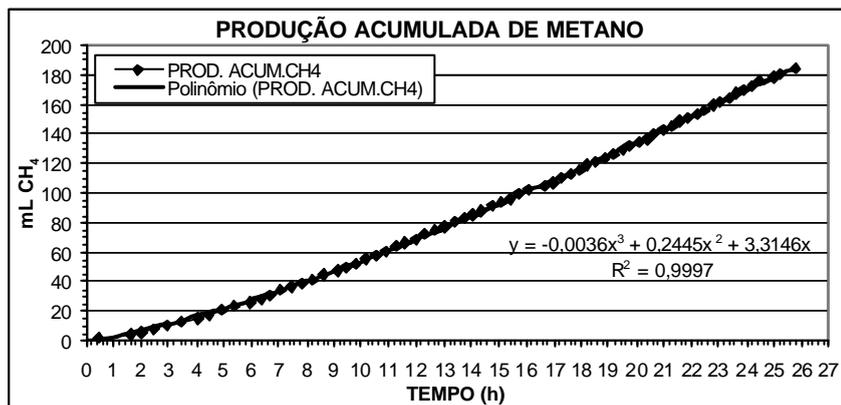
AME = 8,90/4,20  
 AME = 2,12 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.048mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



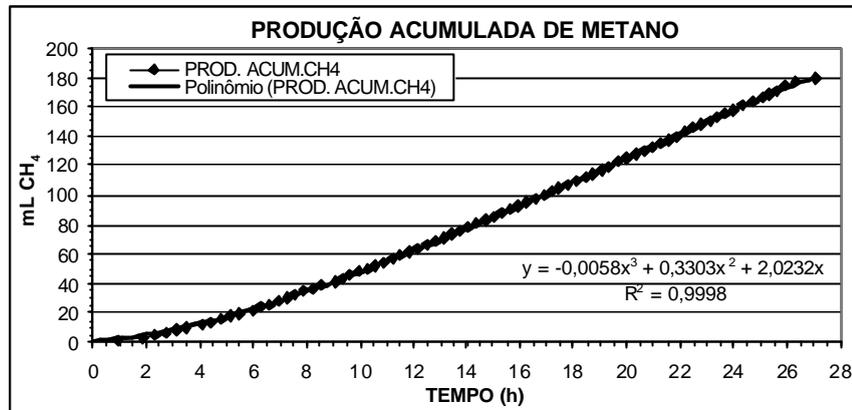
AME = 7,859/5,048  
 AME = 1,57 mL CH<sub>4</sub>/gSVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.505mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM : 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



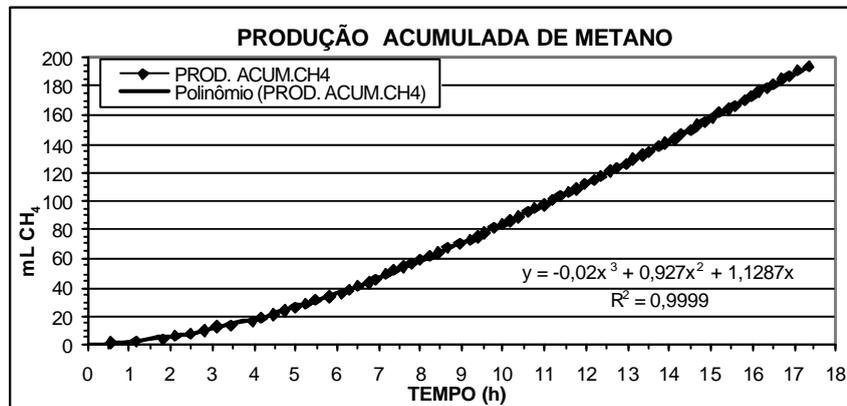
AME = 8,845/4,505  
 AME = 1,96 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.000mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM : 500 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



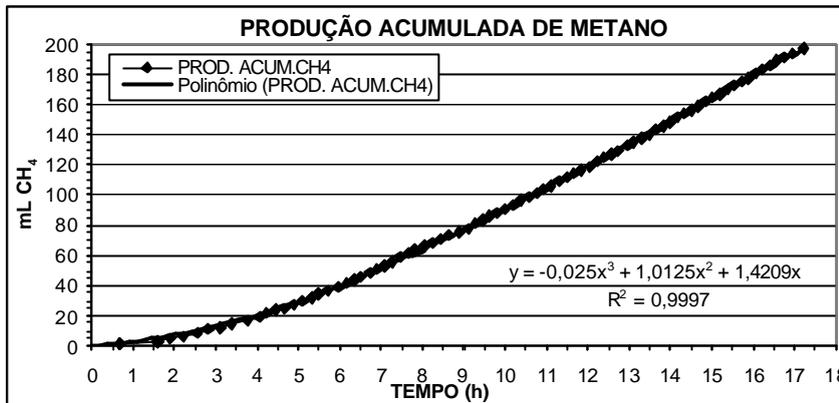
AME = 8,293/5,000  
 AME = 1,6586 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.388mg/L (STV)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 50 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 15,450/7,388  
 AME = 2,09 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

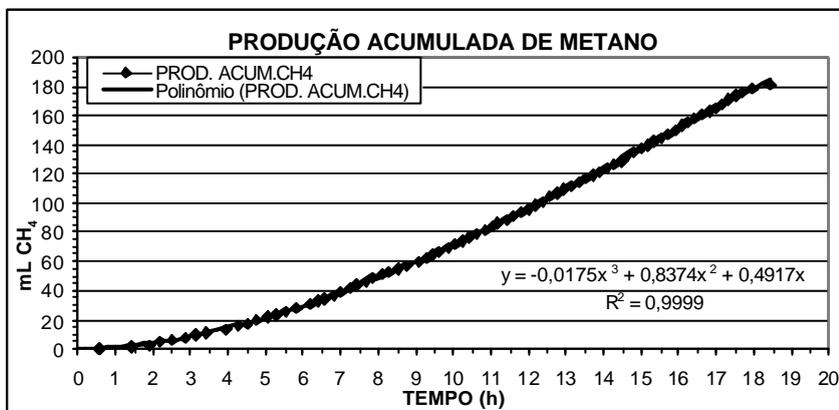
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.013mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 50 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 15,089/7,013$$

$$\text{AME} = 2,15 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

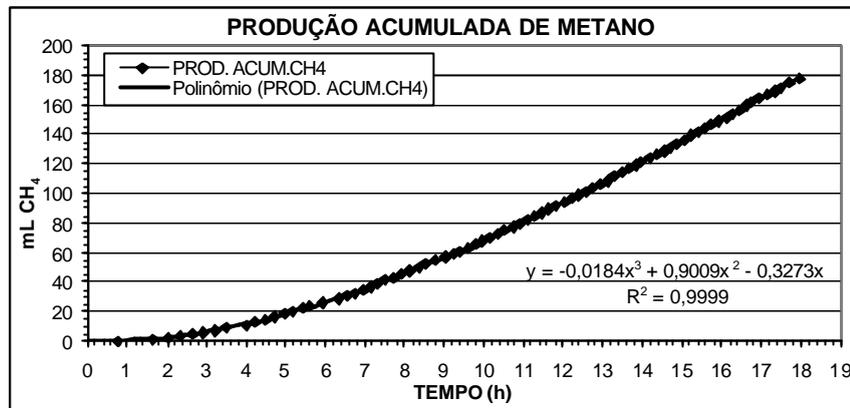
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.024mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 13,848/7,024$$

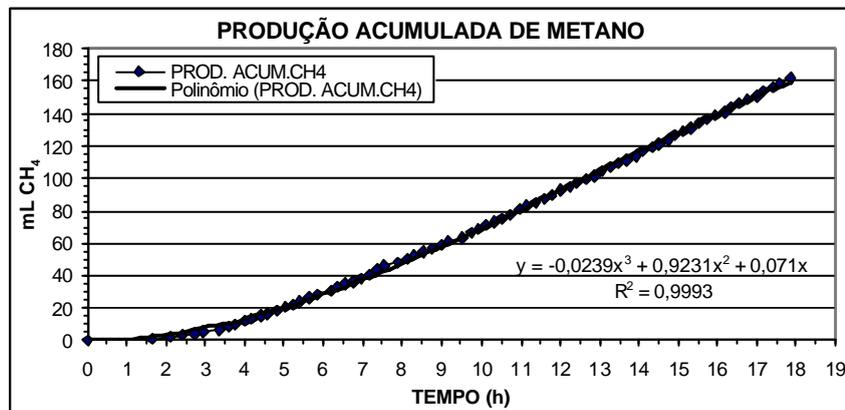
$$\text{AME} = 1,97 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.162mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



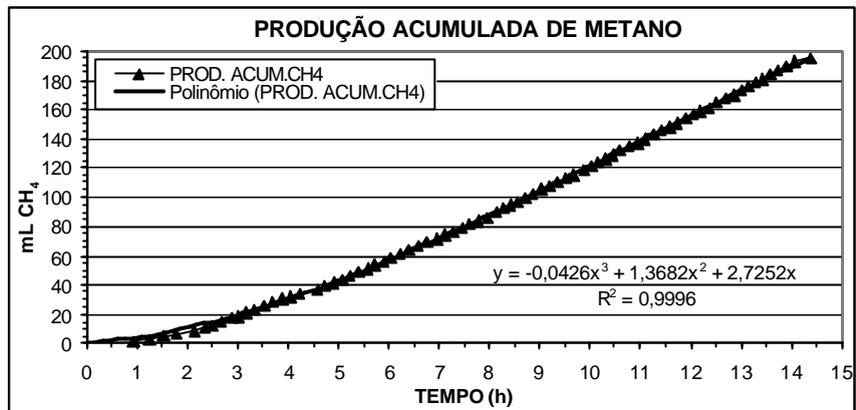
$$\text{AME} = 14,376/7,162$$
$$\text{AME} = 2,00 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.672 mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 200 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



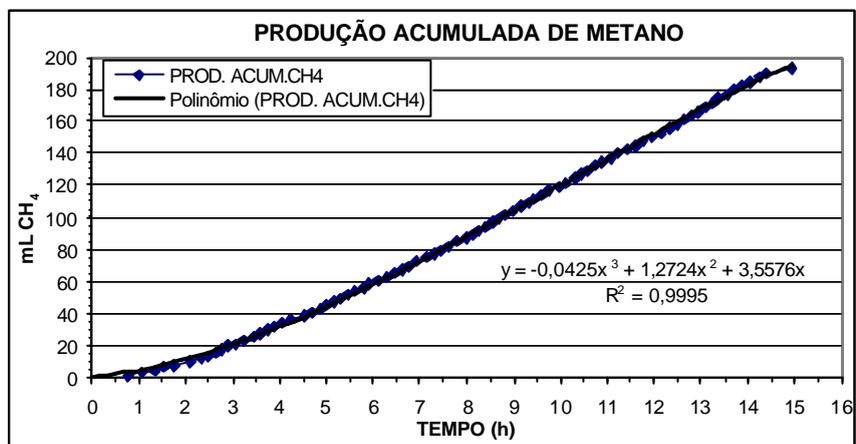
$$\text{AME} = 11,955/1,162$$
$$\text{AME} = 10,288 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.200 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



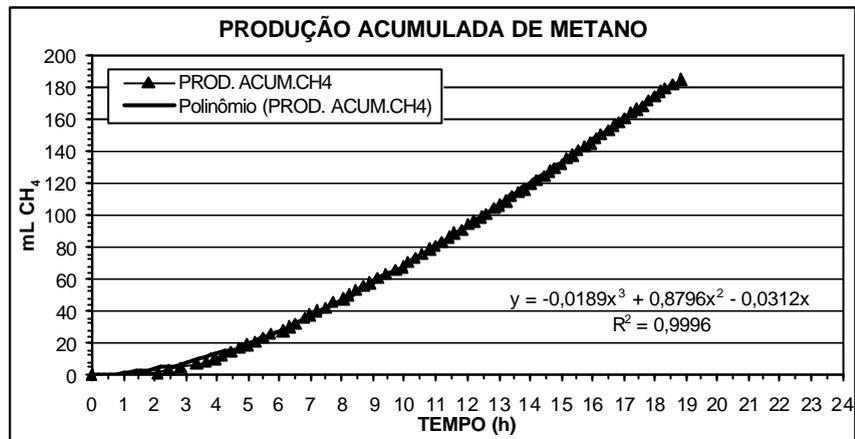
AME = 17,37/7,20  
 AME = 2,4125 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.800 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 12,26/7,80  
 AME = 1,5718 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

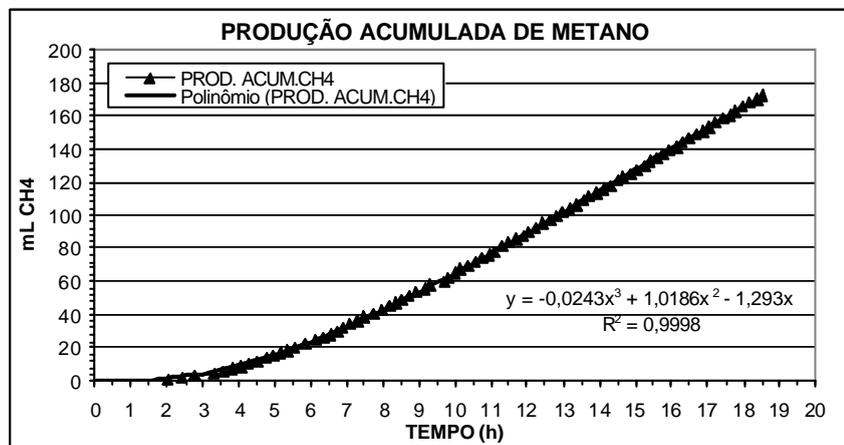
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.506 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 13,6140/6,506$$

$$\text{AME} = 2,09 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

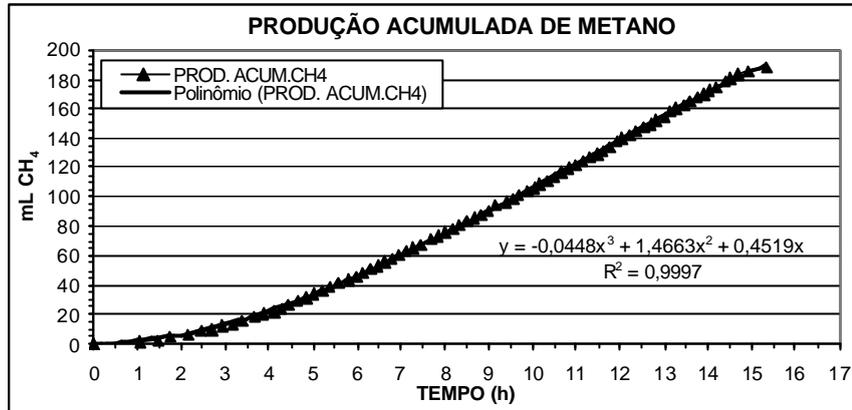
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.581mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 12,939/6,581$$

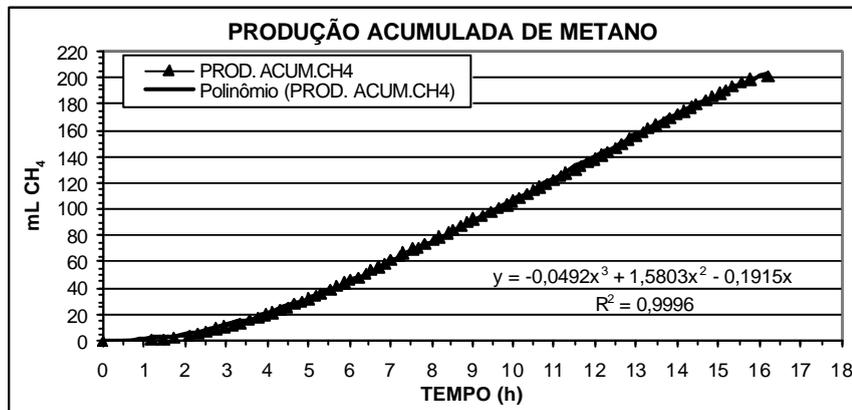
$$\text{AME} = 1,966 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.600 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



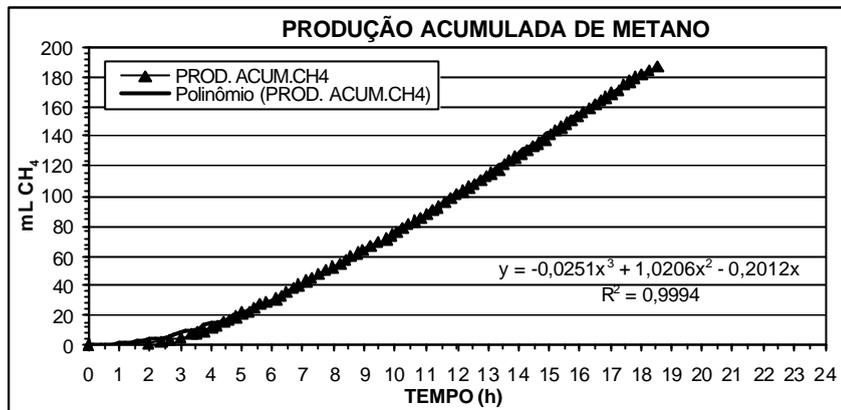
AME = 16,45/5,60  
 AME = 2,9375 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.200 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 16,73/6,2  
 AME = 2,6984 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

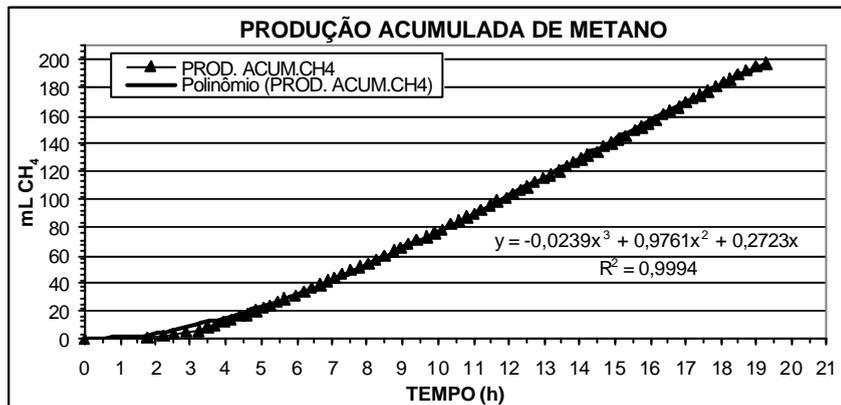
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.696mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$AME = 13,632/6,969$$

$$AME = 1,956 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

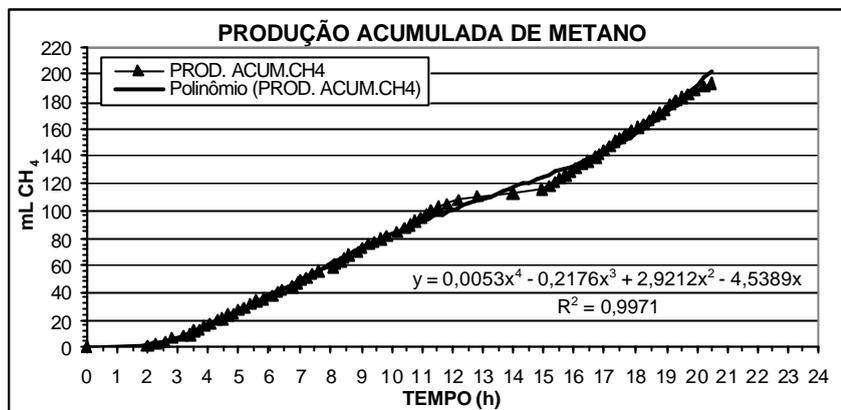
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.057mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$AME = 13,560/7,057$$

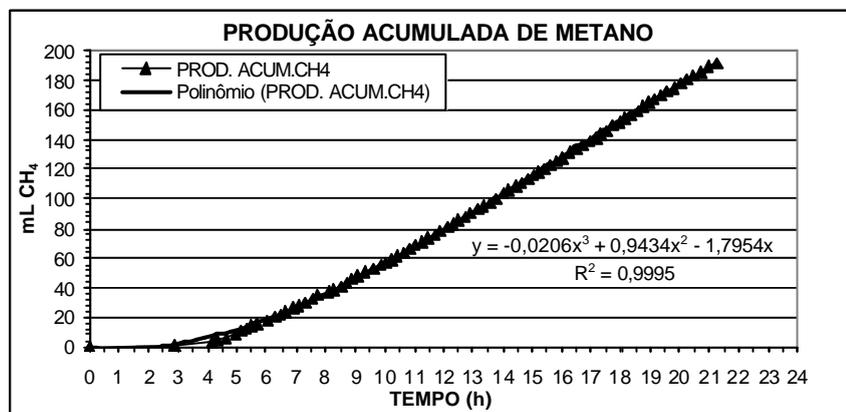
$$AME = 1,92 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.056mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



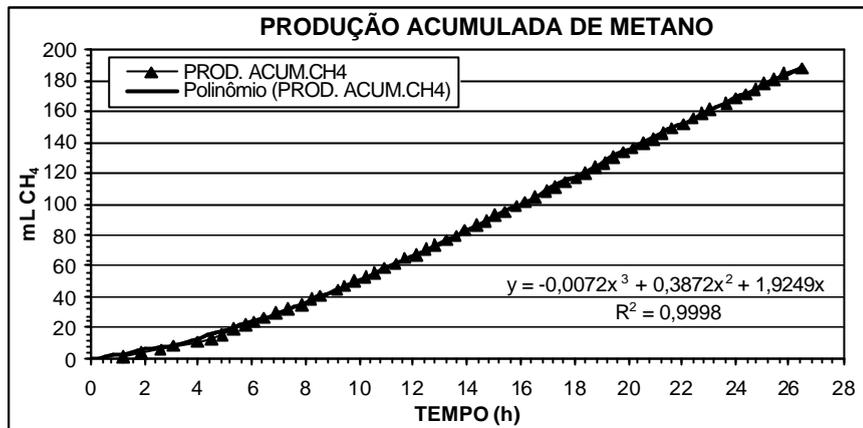
AME = 23,339/7,056  
 AME = 3,30 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.160mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE CORANTE IRGADERM: 500 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



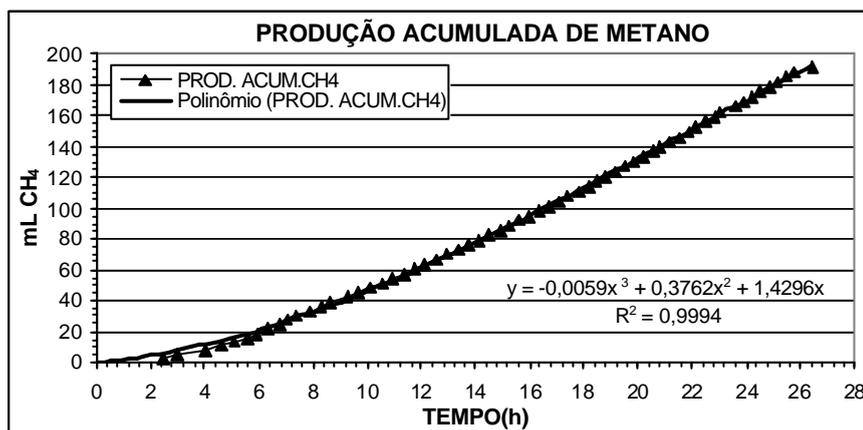
AME = 12,606/7,160  
 AME = 1,760 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.626mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA : 50 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



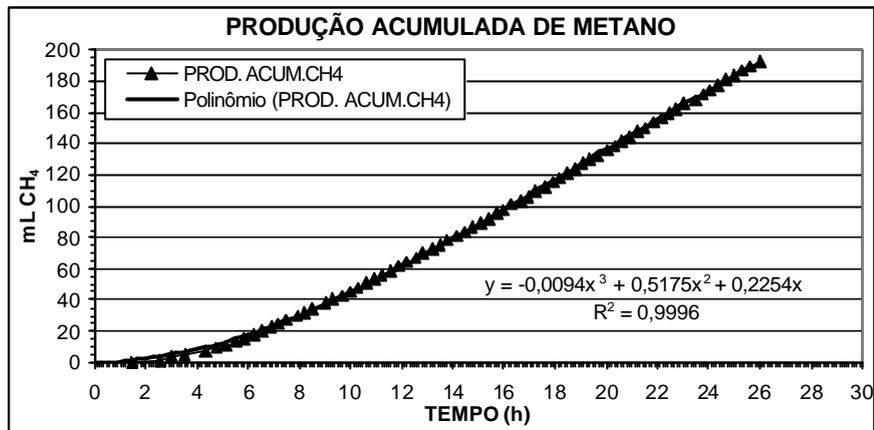
$$\text{AME} = 8,865/4,626$$
$$\text{AME} = 1,916 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.513mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 50 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 9,4254/4,513$$
$$\text{AME} = 2,0885 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

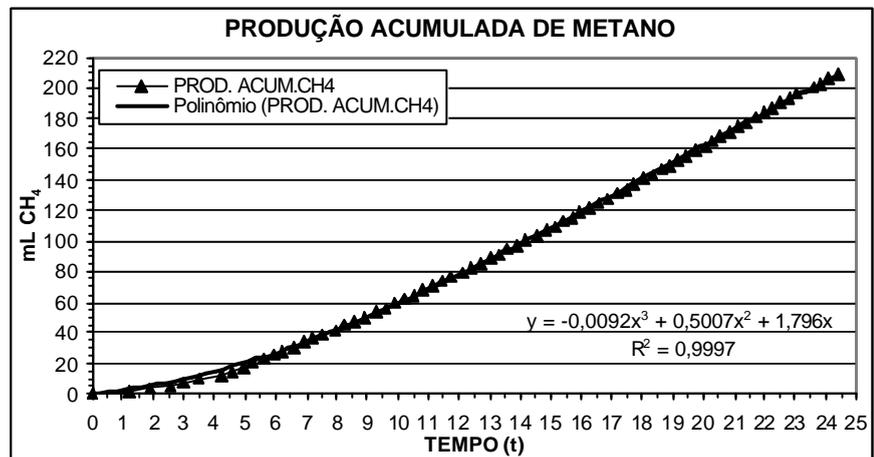
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.987mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 9,7216/4,987$$

$$\text{AME} = 1,949 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

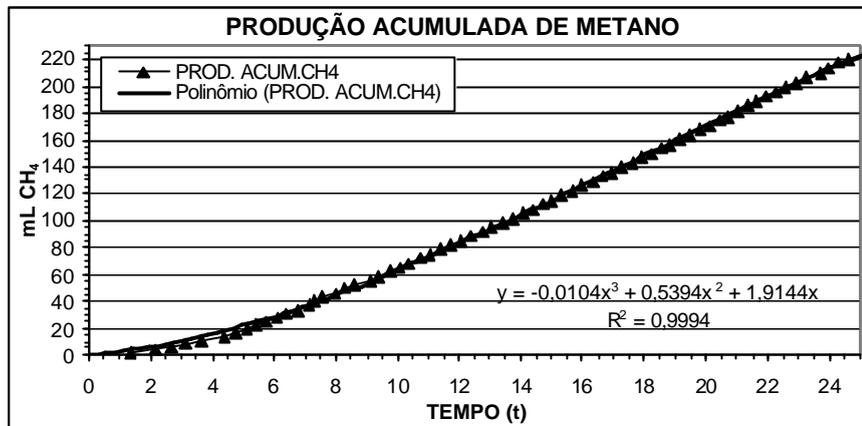
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.026mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA :100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 10,879/5,026$$

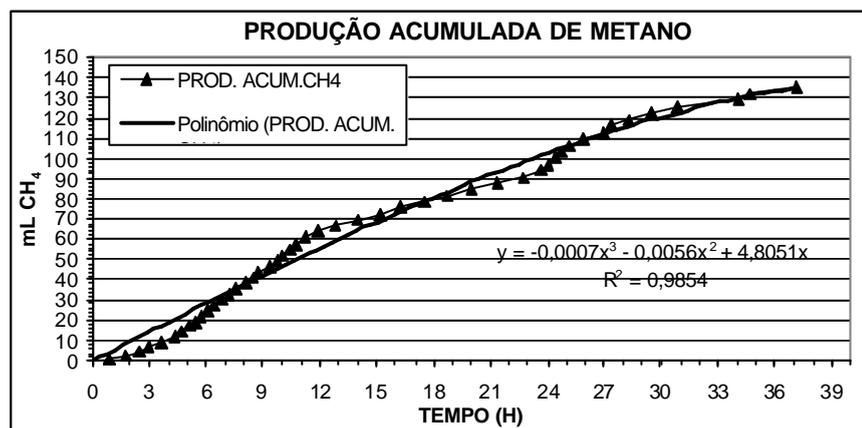
$$\text{AME} = 2,1645 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.979mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



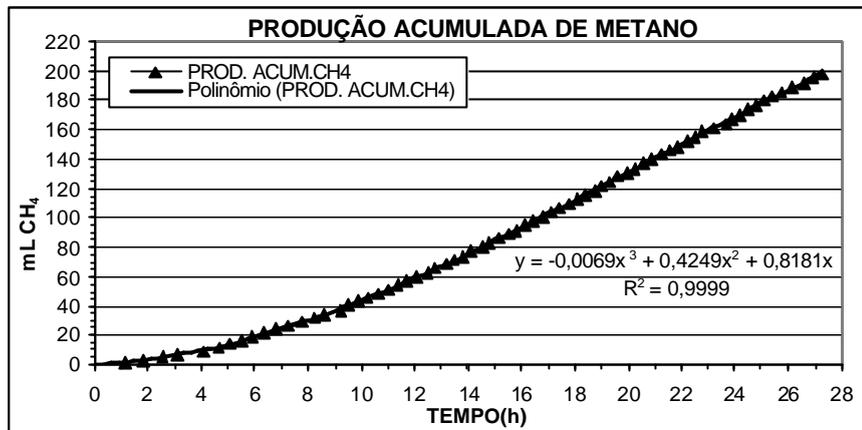
AME = 11,239/4,979  
 AME = 2,257 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.087mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



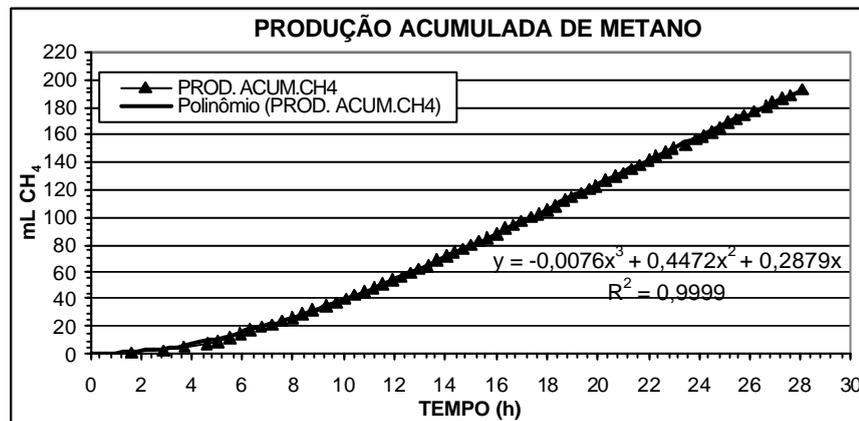
AME = 4,794/5,087  
 AME = 0,9424 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.066mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 300 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



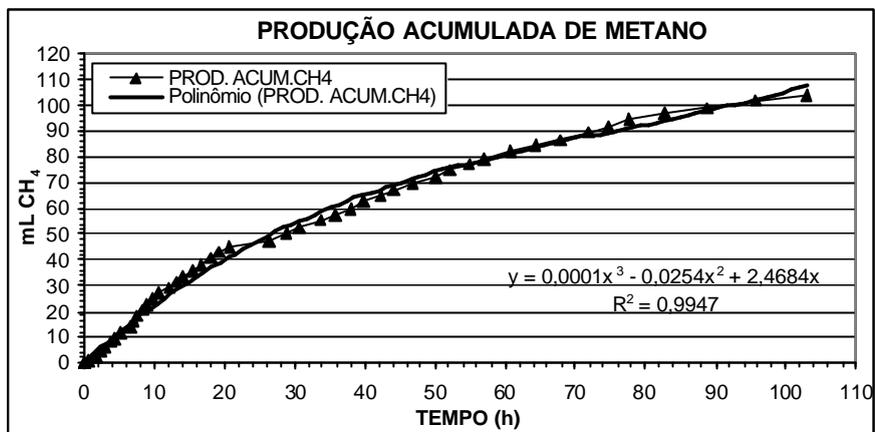
$$\text{AME} = 9,5398/5,066$$
$$\text{AME} = 1,883 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 4.928mg/L (SVT)  
CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 300 mg/L  
CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 9,0593/4,928$$
$$\text{AME} = 1,834 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

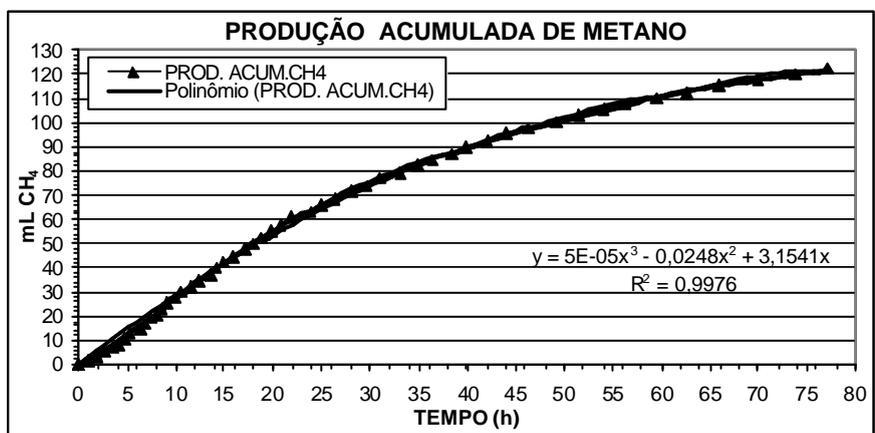
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.793mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 1.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 2,45/5,793$$

$$\text{AME} = 0,423 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

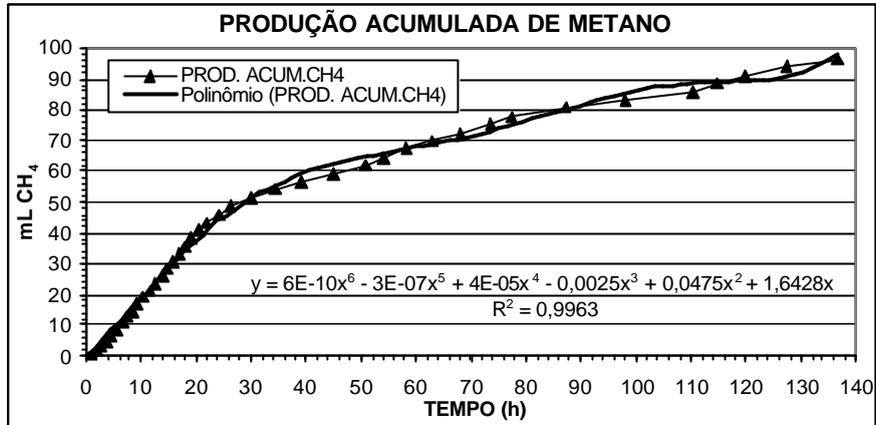
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 5.524mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 1.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 3,02/5,524$$

$$\text{AME} = 0,5467 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

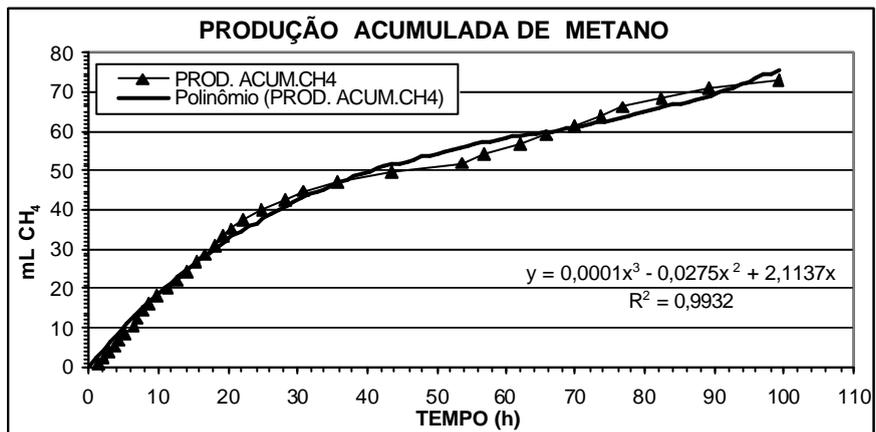
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.038 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 2.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 2,0/6,038

AME = 0,3312 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

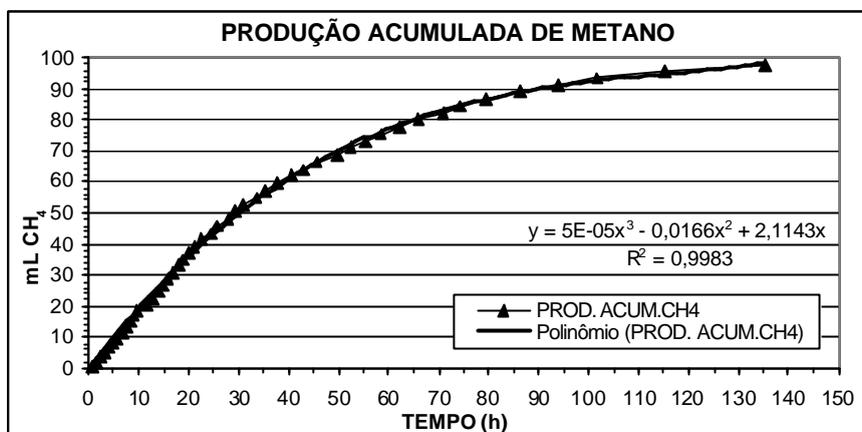
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.451 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 2.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 2,04/6,451

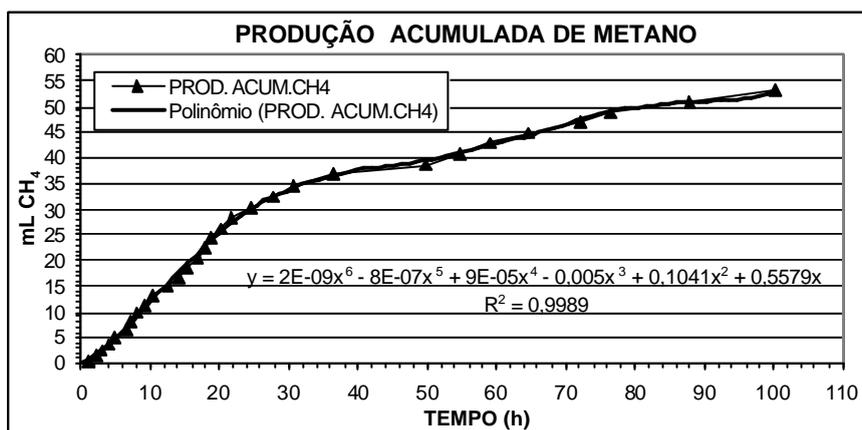
AME = 0,31623 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.482 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 3.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



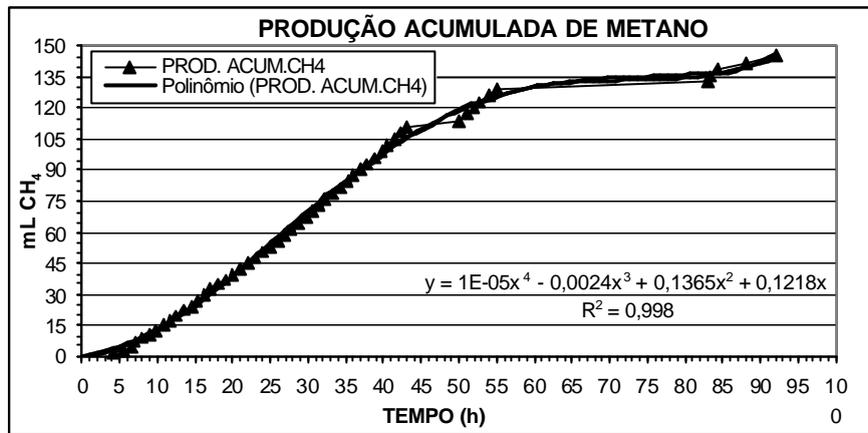
AME = 2,095/7,482  
 AME = 0,280 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.397 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 3.000 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



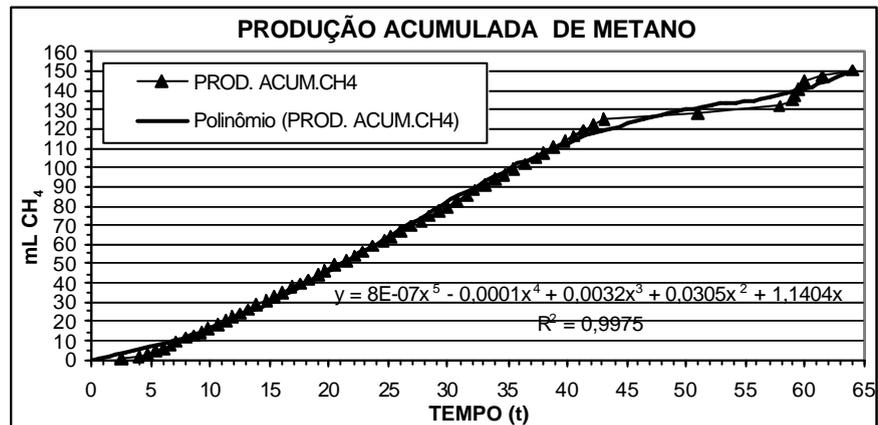
AME = 1,46/7,397  
 AME = 0,197 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.692 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



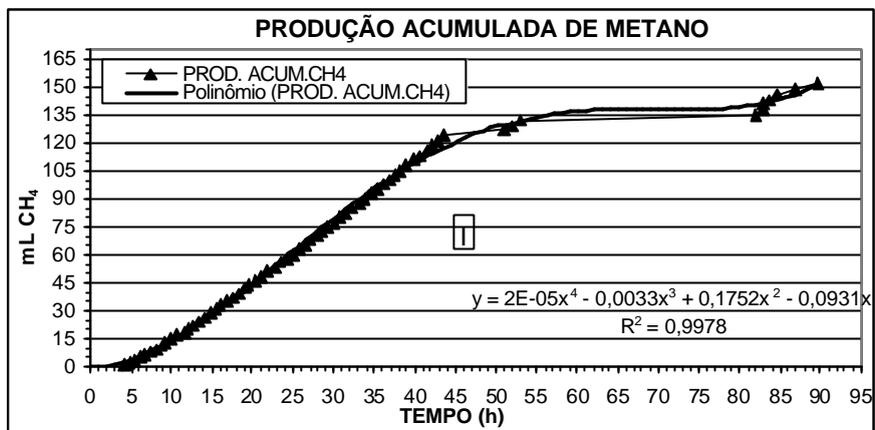
AME = 3,08/6,692  
 AME = 0,460 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.730 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 100 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 6,65/6,730  
 AME = 0,988 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

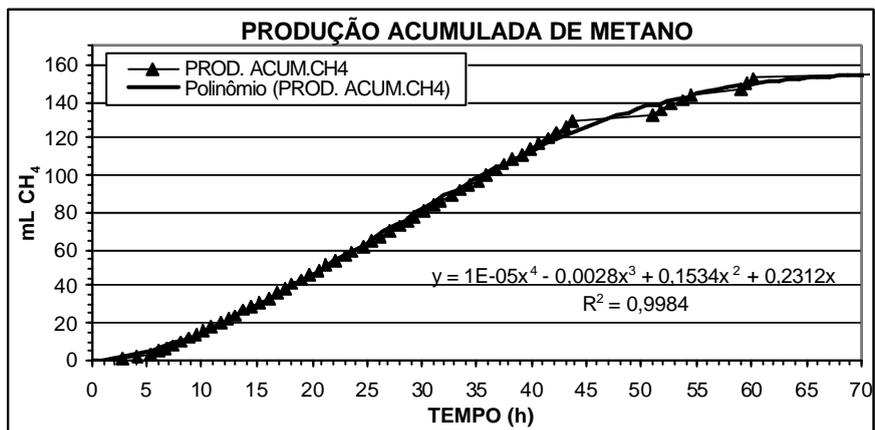
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.707 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 9,46/6,700$$

$$\text{AME} = 1,412 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

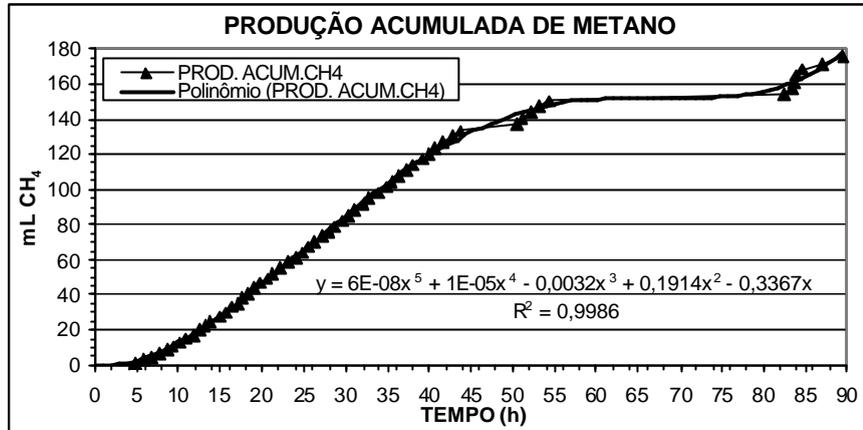
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.911 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 200 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\text{AME} = 3,34/6,911$$

$$\text{AME} = 0,4833 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

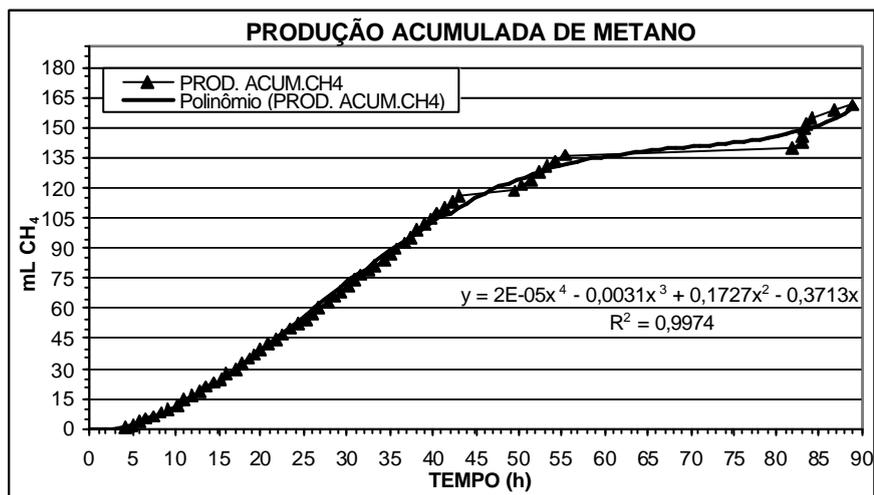
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.132 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$\tilde{AME} = 4,99/7,132$$

$$AME = 0,6996 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

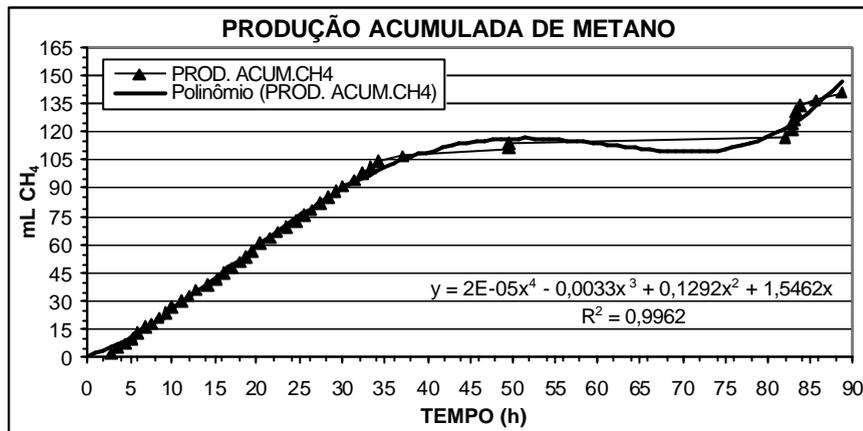
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 6.997 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 300 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



$$AME = 13/6,997$$

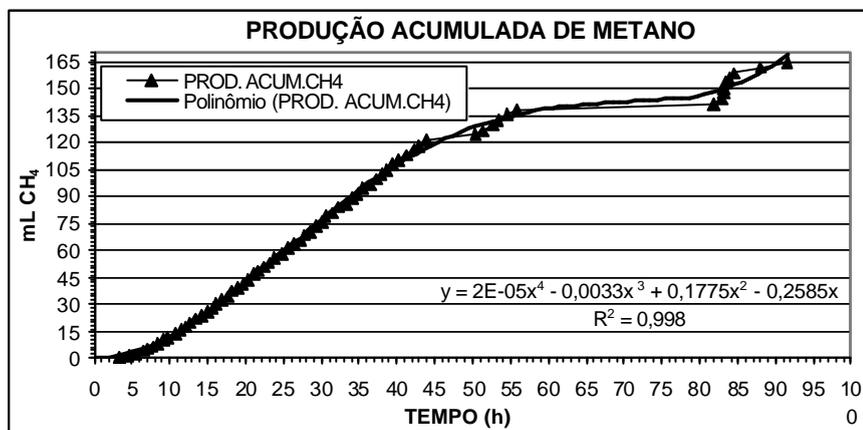
$$AME = 1,85794 \text{ CH}_4/\text{g SVT.h}$$

CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.270 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 3,47/7,270  
 AME = 0,4773 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

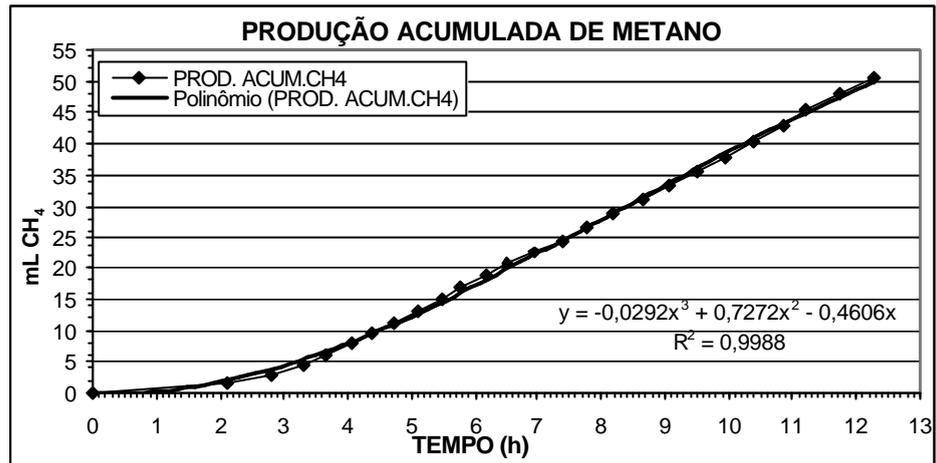
CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA: 7.500 mg/L (SVT)  
 CONCENTRAÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA: 400 mg/L  
 CONCENTRAÇÃO DE ACETATO: 2.000 mg/L



AME = 10,72/7,500  
 AME = 1,429 CH<sub>4</sub>/g SVT.h

ANEXO 3: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGÊNICA HIDROGENOTRÓFICA. PRESSÃO = 4 kgf/cm<sup>2</sup>

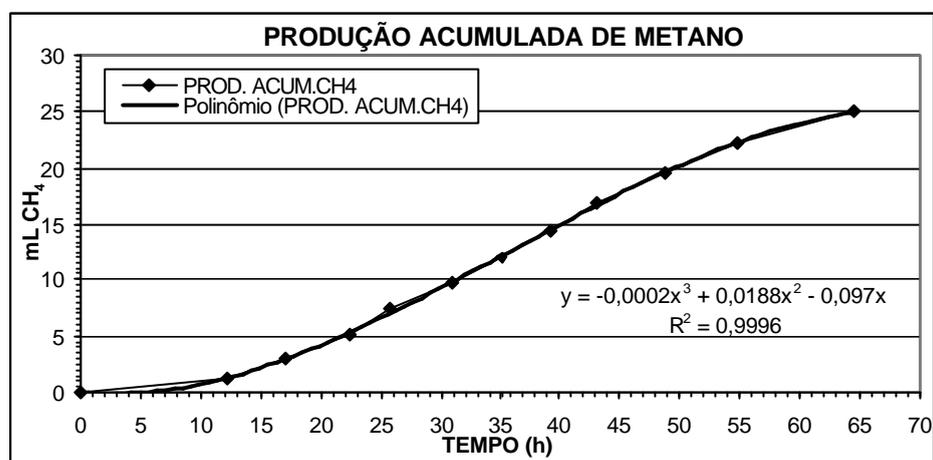
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: O HORA



$$\text{AME} = 5,575/2,002,5$$

$$\text{AME} = 2,78 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

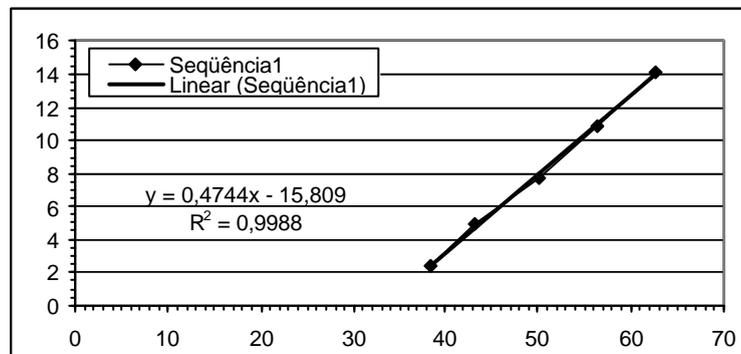
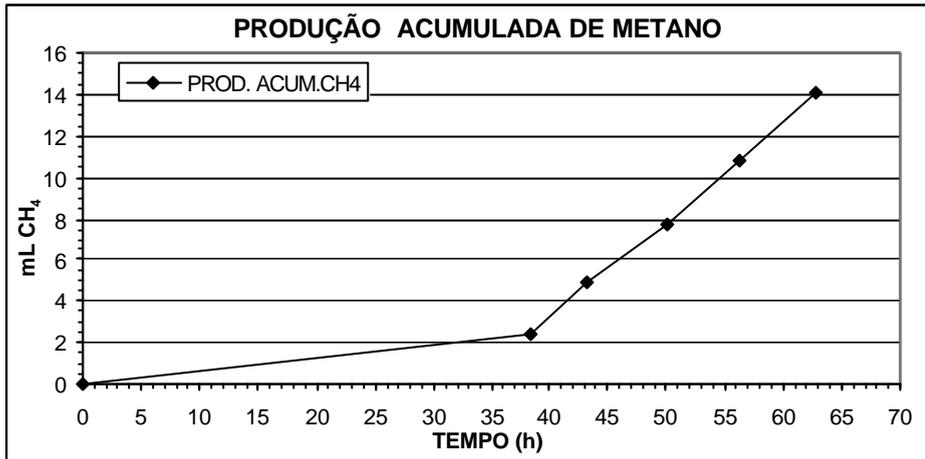
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



$$\text{AME} = 0,492/1,877$$

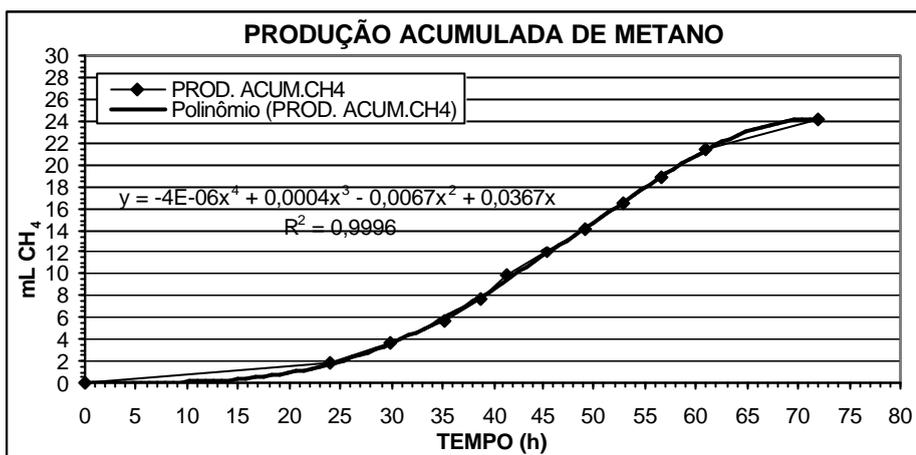
$$\text{AME} = 0,262 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



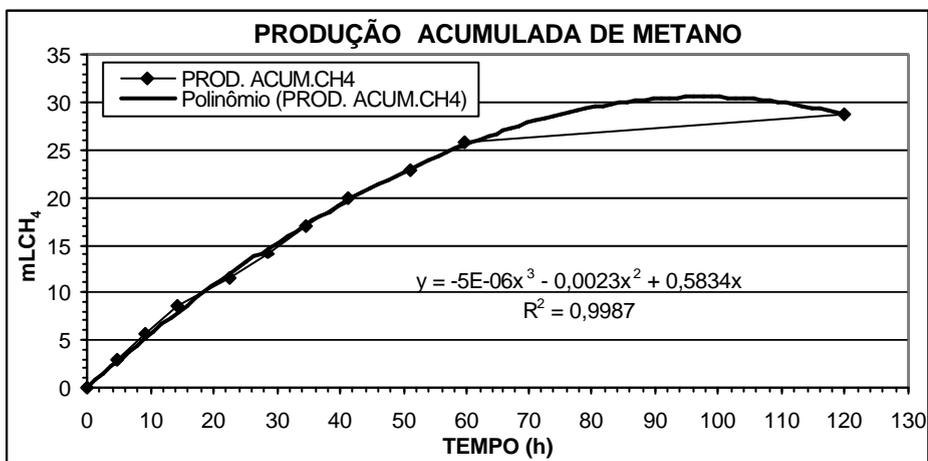
$$\text{AME} = 0,4744/1,269$$
$$\text{AME} = 0,374 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 24 HORAS



AME = 0,405/1,6805  
AME = 0,241 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

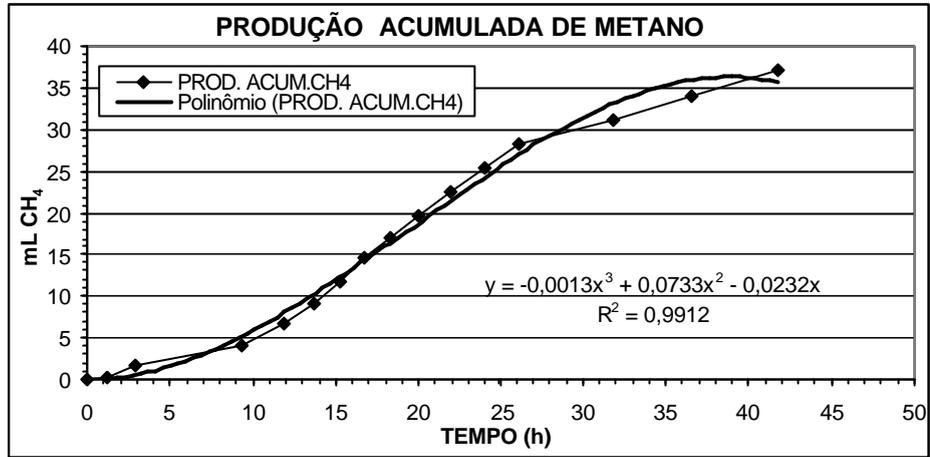
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 72 HORAS



AME = 0,5614/1,909  
AME = 0,294 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

ANEXO 4: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGÊNICA HIDROGENOTRÓFICA. PRESSÃO = 6 kgf/cm<sup>2</sup>

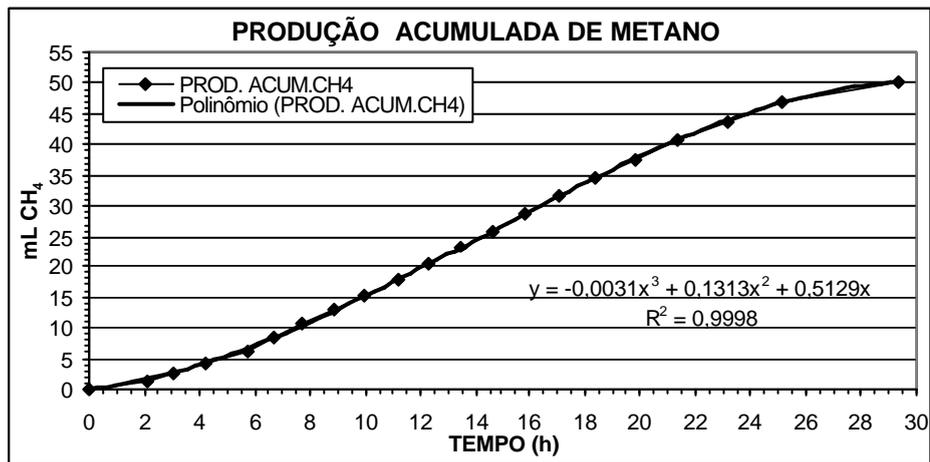
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



$$\text{AME} = 1,3536/1,359$$

$$\text{AME} = 0,996 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

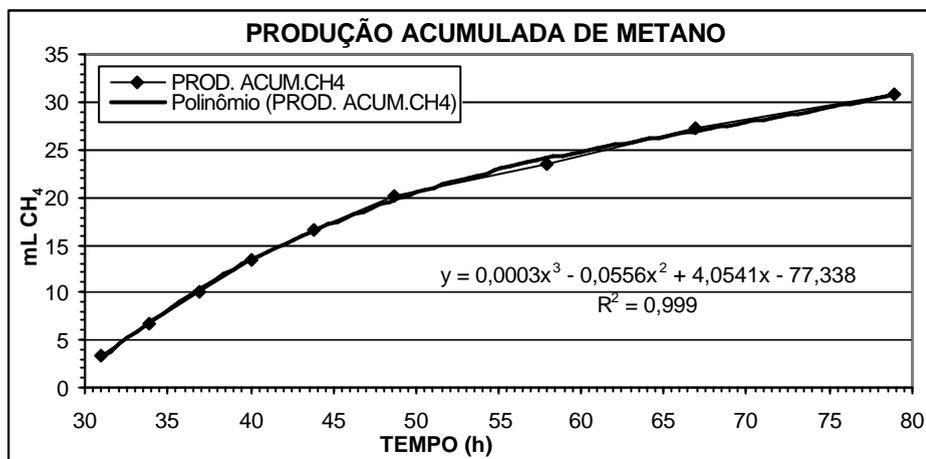
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



$$\text{AME} = 1,338/1,553$$

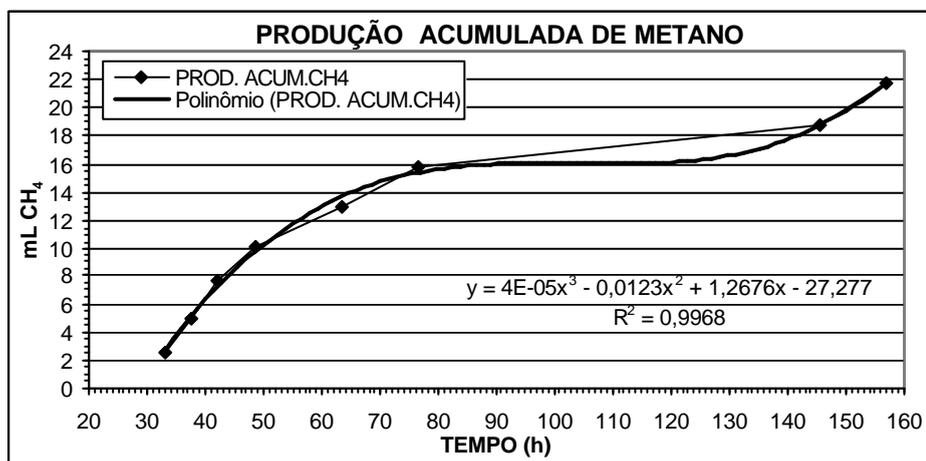
$$\text{AME} = 0,8668 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 24 HORAS



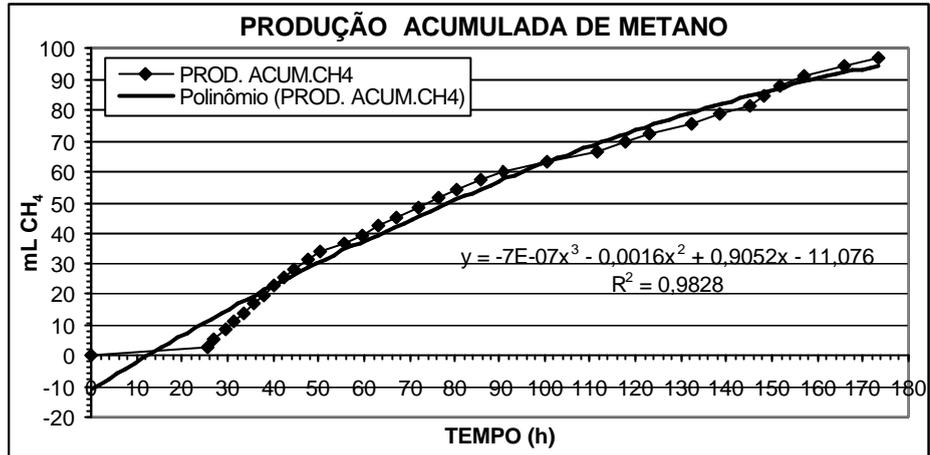
AME = 1,4716/1,6385  
AME = 0,898 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 72 HORAS



AME = 0,583/1,6845  
AME = 0,346 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 144 HORAS

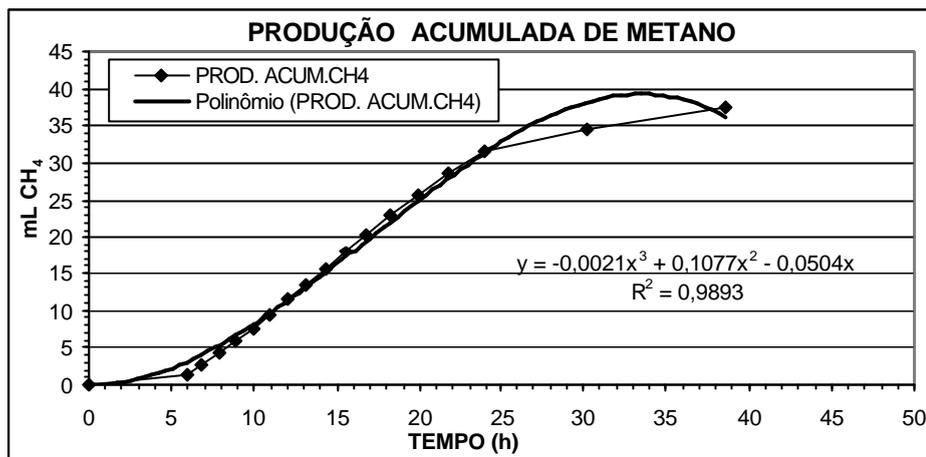


AME = 1,3836/1,819

AME = 0,76 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

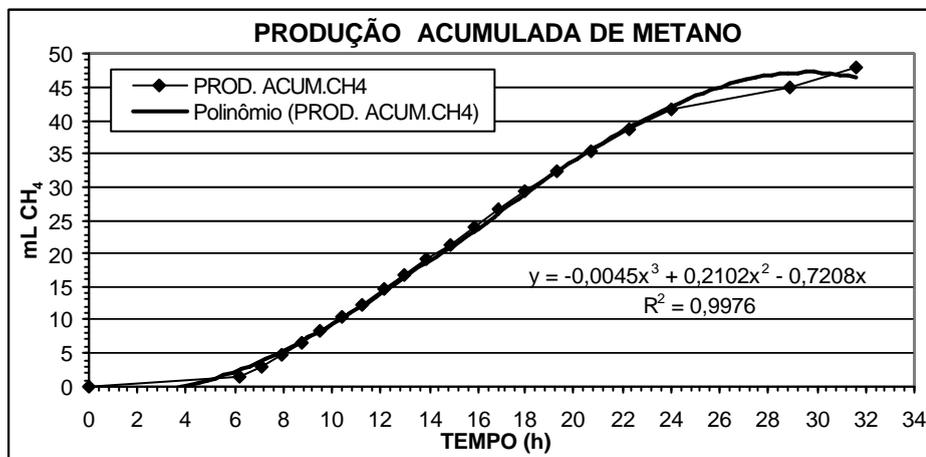
ANEXO 5: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGENÉTICA HIDROGENOTRÓFICA. PRESSÃO = 8 kgf/cm<sup>2</sup>

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



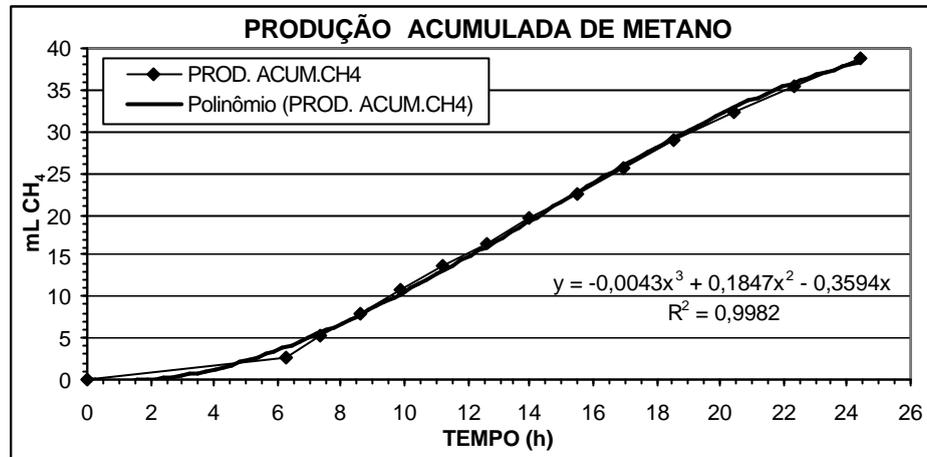
AME = 1,7902/1,656  
AME = 1,081 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



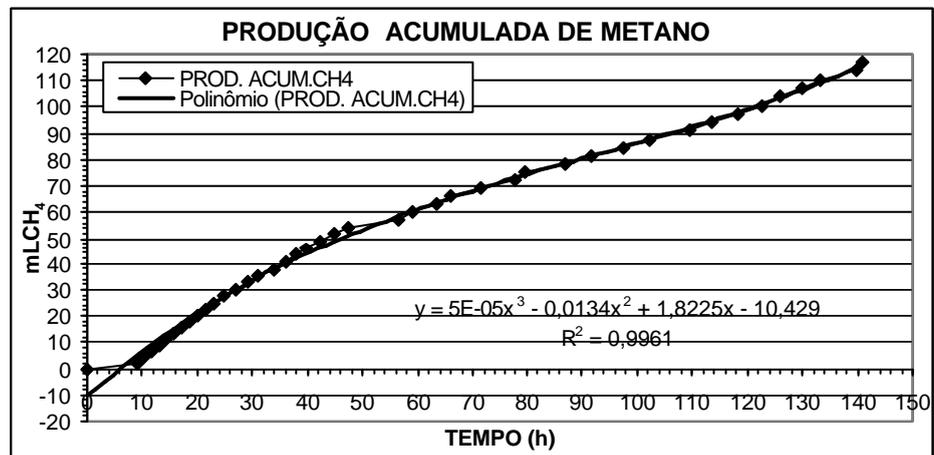
AME = 2,551/1,958  
AME = 1,303 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 24 HORAS



AME = 2,2836/1,8715  
AME = 1,22 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

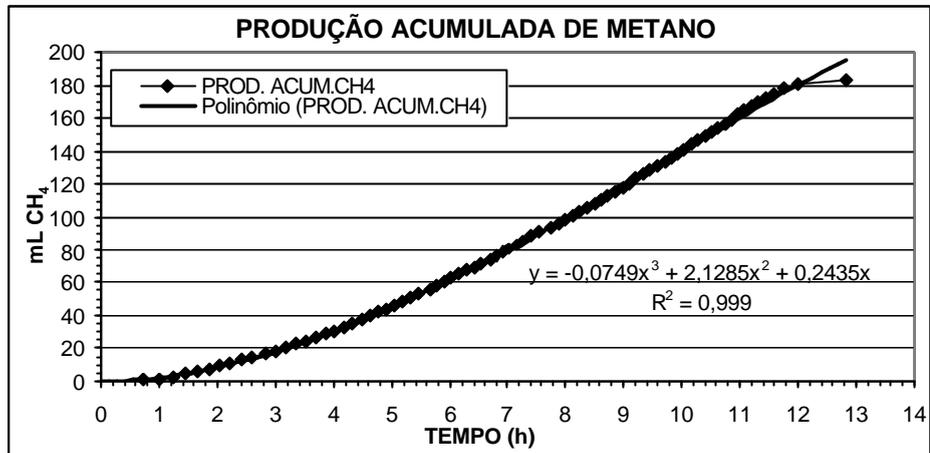
SUBSTRATO: FORMIATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 72 HORAS



AME = 1,592/2,434  
AME = 0,654 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

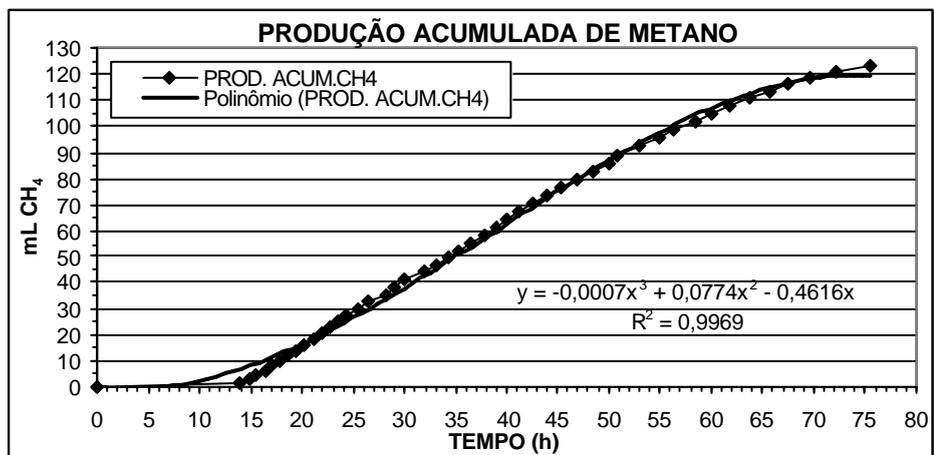
ANEXO 6: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGÊNICA ACETOTRÓFICA. PRESSÃO = 4 kgf/cm<sup>2</sup>

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 0 HORA



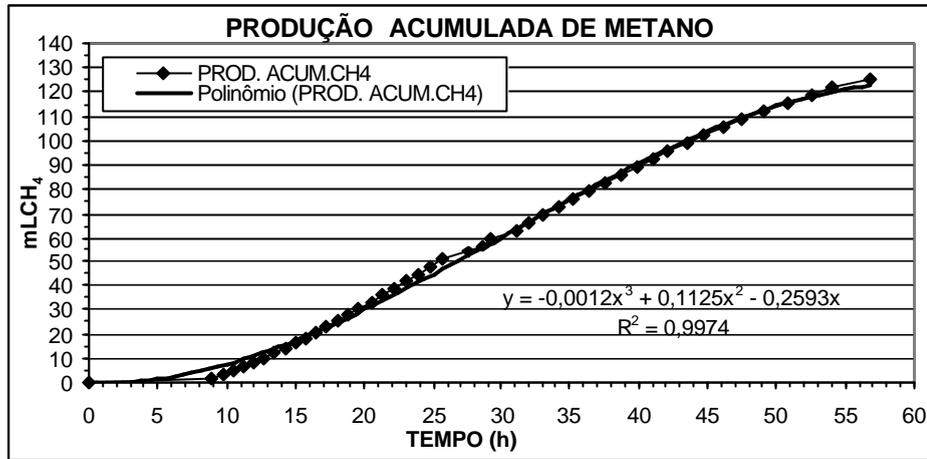
AME = 20,406/4,8  
AME = 4,25 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



AME = 2,3908/1,083  
AME = 2,2076 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

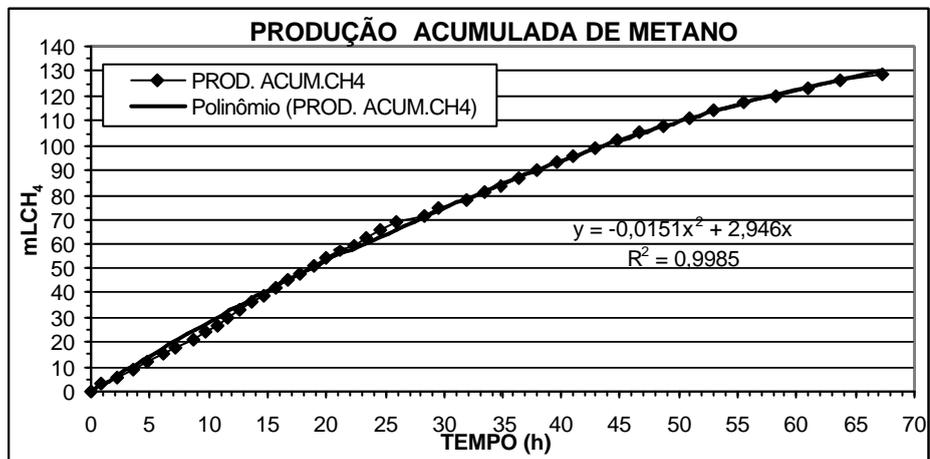
SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



$$AME = 3,25624/2,4305$$

$$AME = 1,34 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

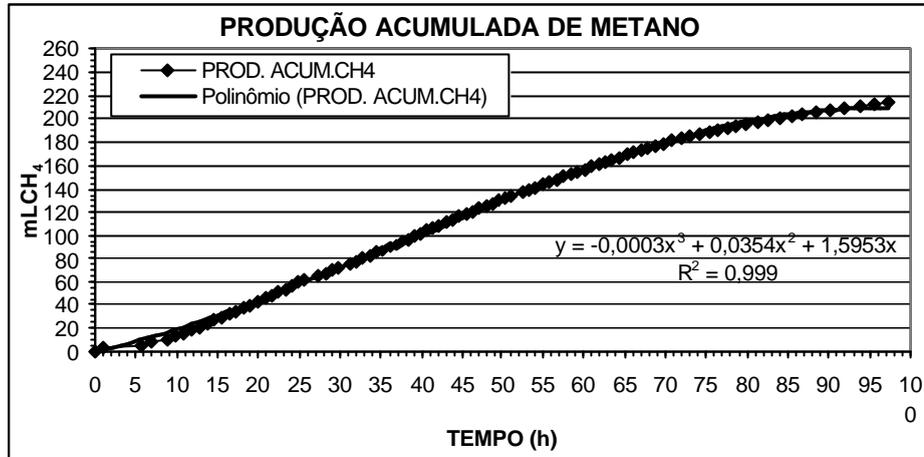
SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 21 HORAS



$$AME = 2,921/1,7455$$

$$AME = 1,6733 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 192 HORAS

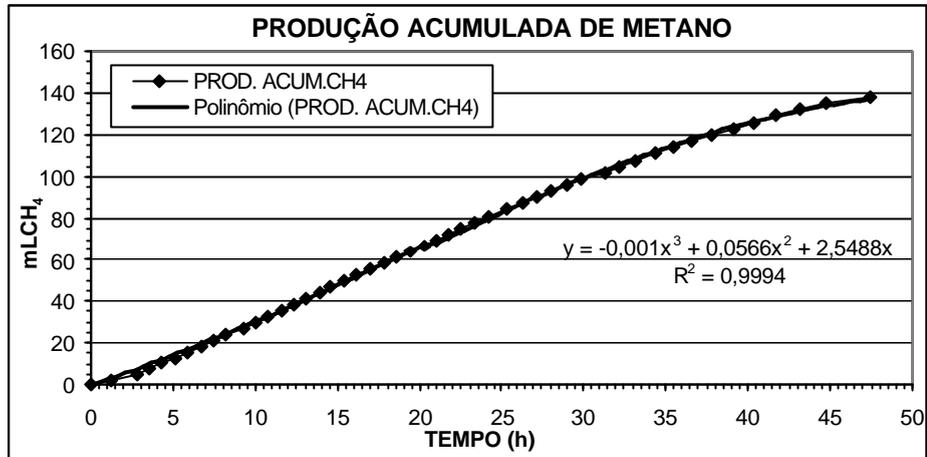


AME = 2,9876/2,4195

AME = 1,2348 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

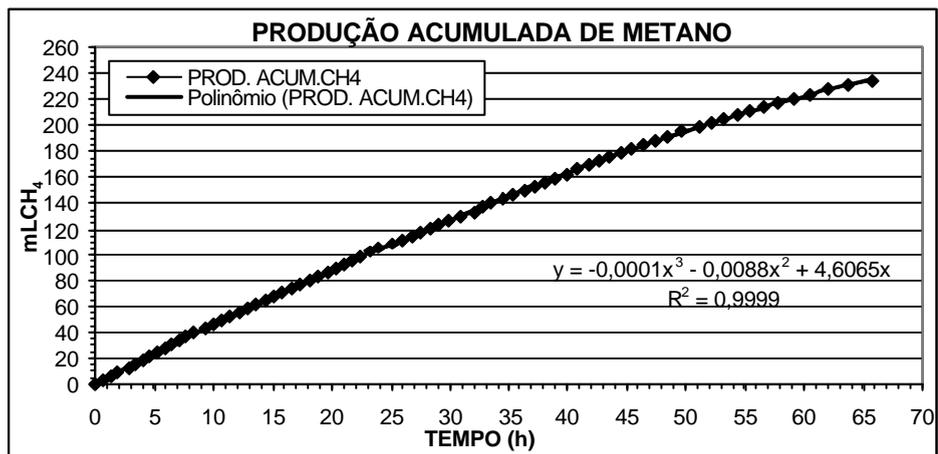
ANEXO 7: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGÊNICA ACETOTRÓFICA. PRESSÃO = 6 kgf/cm<sup>2</sup>

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



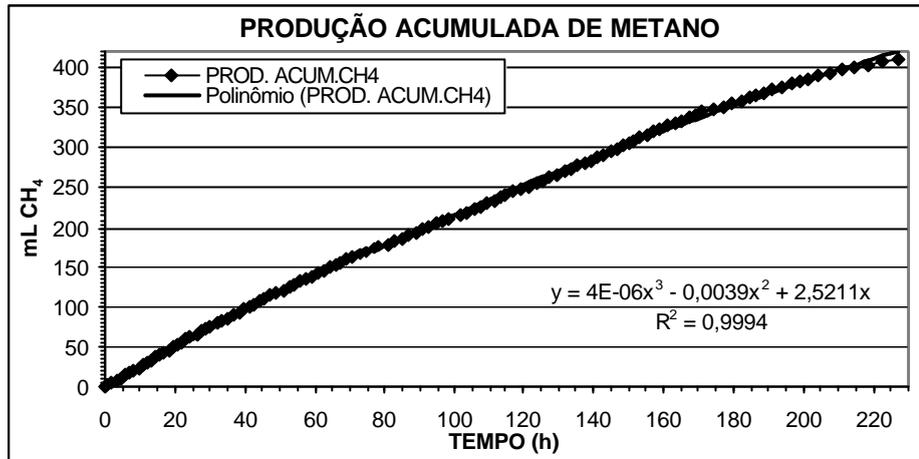
$$\text{AME} = 3,6116/1,511$$
$$\text{AME} = 2,39 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



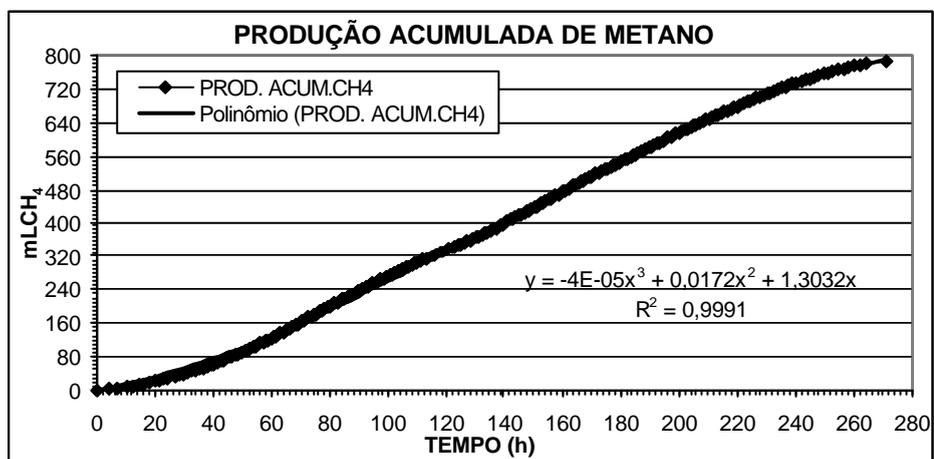
$$\text{AME} = 4,59334/2,3745$$
$$\text{AME} = 1,9344 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 24 HORAS



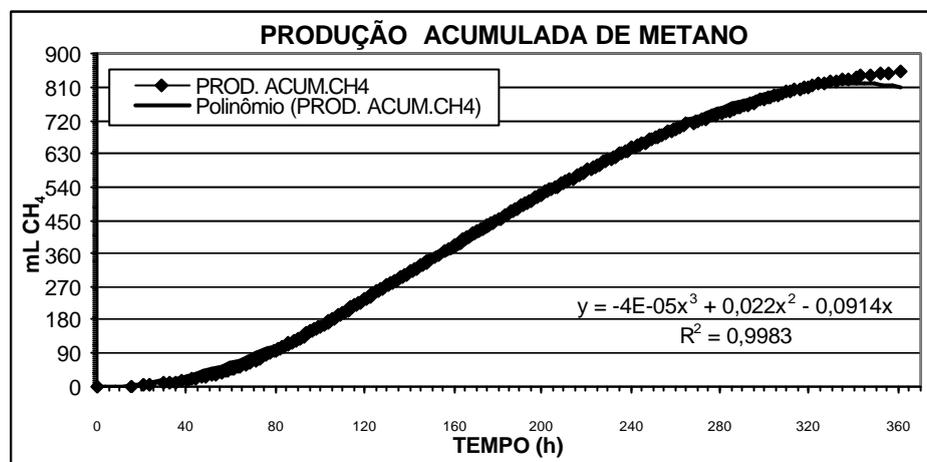
$$\text{AME} = 2,5068/1,574$$
$$\text{AME} = 1,593 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 72 HORAS



$$\text{AME} = 3,7685/2,156$$
$$\text{AME} = 1,7479 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 144 HORAS

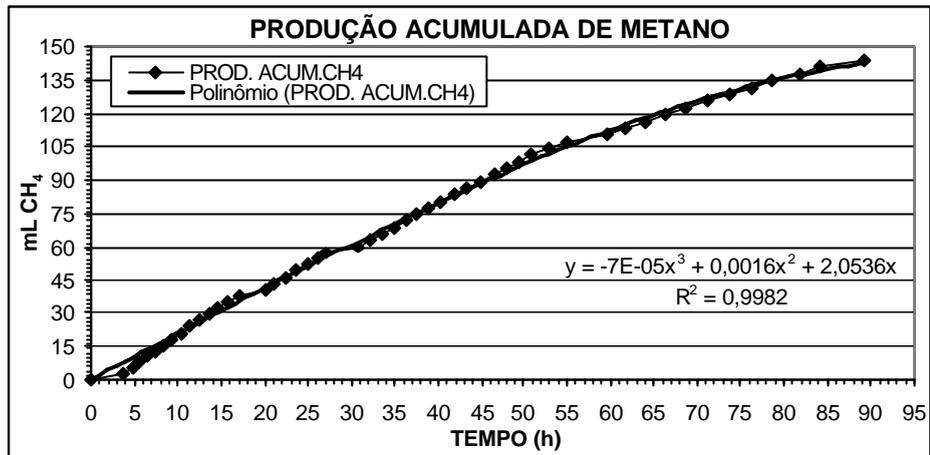


$$AME = 3,9419/2,099$$

$$AME = 1,88 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

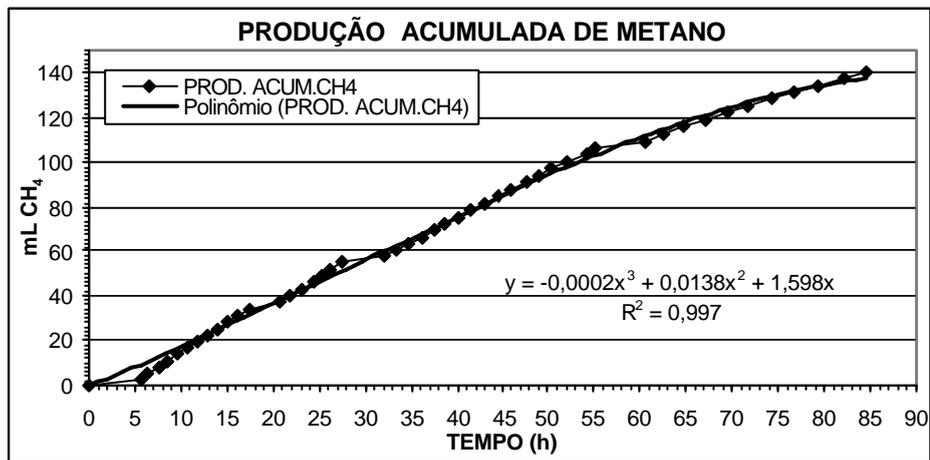
ANEXO 8: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROFILTRAÇÃO NA ATIVIDADE  
METANOGÊNICA ACETOTRÓFICA. PRESSÃO = 8 kgf/cm<sup>2</sup>

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 1 HORA



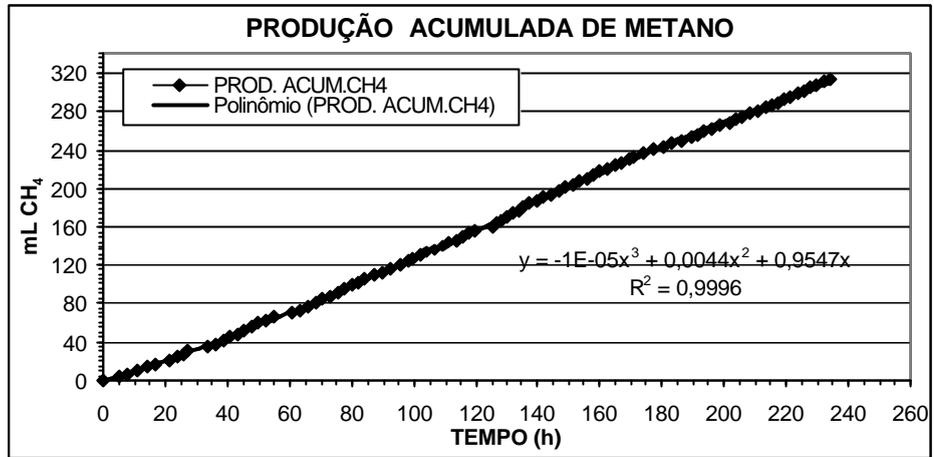
AME = 2,06578/1,3865  
AME = 1,49 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 4 HORAS



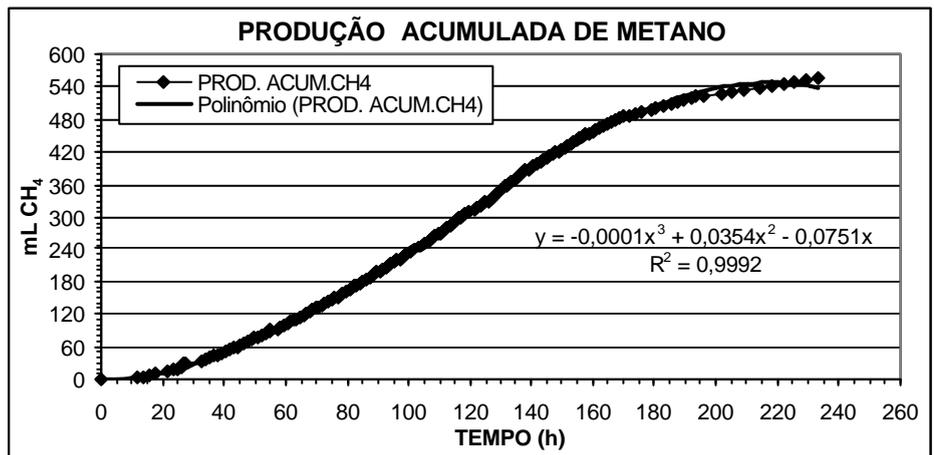
AME = 1,59459/1,536  
AME = 1,02 mL CH<sub>4</sub>/g SVT.h

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 24 HORAS



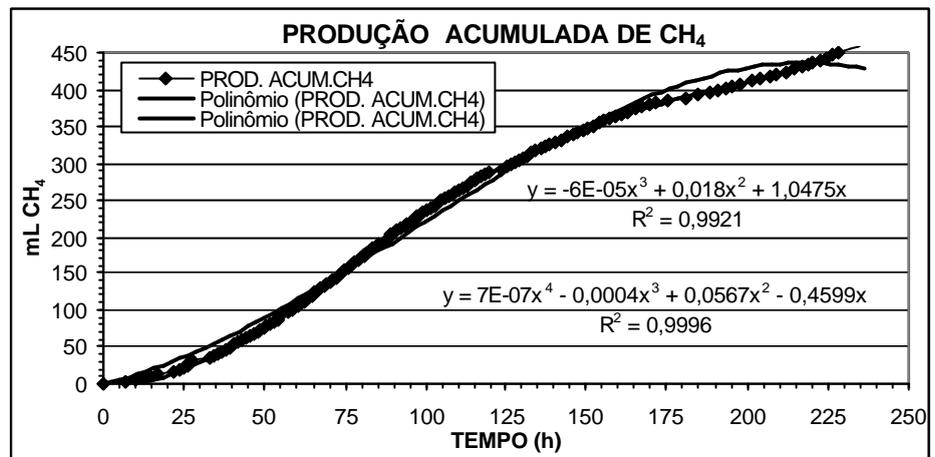
$$\text{AME} = 1,6/1,7375$$
$$\text{AME} = 0,921 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 72 HORAS



$$\text{AME} = 4,10209/2,850$$
$$\text{AME} = 1,439 \text{ mL CH}_4/\text{g SVT.h}$$

SUBSTRATO: ACETATO (2.000 mg/L DQO)  
TEMPO: 144 HORAS



$$\text{AME} = 2,8475/2,308,5$$

$$\text{AME} = 1,23 \text{ mLCH}_4/\text{gSVT.h}$$

ANEXO 9: ESTUDO HIDRODINÂMICO DAS MEMBRANAS DE MICRO E  
ULTRAFILTRAÇÃO

**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO**

**MICROFILTRAÇÃO - PRIMEIRA ETAPA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 675,94        | 3,743E-16 | 3,743E+00             | 4,261E+09 | 0,426                  |
| 19/jan | 1     | 1,46    | 132,91                  | 96,11         | 5,322E-17 | 5,322E-01             | 2,996E+10 | 2,996                  |
| 21/jan | 3     | 1,48    | 134,55                  | 98,33         | 5,445E-17 | 5,445E-01             | 2,929E+10 | 2,929                  |
| 22/jan | 4     | 1,50    | 135,91                  | 99,33         | 5,500E-17 | 5,500E-01             | 2,899E+10 | 2,899                  |
| 23/jan | 5     | 1,65    | 150,00                  | 109,63        | 6,070E-17 | 6,070E-01             | 2,627E+10 | 2,627                  |
| 25/jan | 7     | 1,63    | 148,45                  | 108,50        | 6,007E-17 | 6,007E-01             | 2,654E+10 | 2,654                  |
| 26/jan | 8     | 1,60    | 145,64                  | 106,44        | 5,893E-17 | 5,893E-01             | 2,706E+10 | 2,706                  |
| 5/fev  | 18    | 1,91    | 173,73                  | 130,57        | 7,229E-17 | 7,229E-01             | 2,206E+10 | 2,206                  |
| 6/fev  | 19    | 1,65    | 149,91                  | 109,56        | 6,066E-17 | 6,066E-01             | 2,629E+10 | 2,629                  |
| 8/fev  | 21    | 1,57    | 142,73                  | 114,08        | 6,317E-17 | 6,317E-01             | 2,524E+10 | 2,524                  |
| 9/fev  | 22    | 1,94    | 176,64                  | 129,10        | 7,148E-17 | 7,148E-01             | 2,231E+10 | 2,231                  |
| 10/fev | 23    | 1,70    | 154,55                  | 114,83        | 6,358E-17 | 6,358E-01             | 2,508E+10 | 2,508                  |
| 11/fev | 24    | 1,87    | 170,36                  | 125,36        | 6,941E-17 | 6,941E-01             | 2,297E+10 | 2,297                  |
| 12/fev | 25    | 1,75    | 159,18                  | 113,37        | 6,277E-17 | 6,277E-01             | 2,540E+10 | 2,540                  |
| 13/fev | 26    | 1,56    | 141,45                  | 100,74        | 5,578E-17 | 5,578E-01             | 2,859E+10 | 2,859                  |
| 14/fev | 27    | 2,03    | 184,82                  | 133,30        | 7,381E-17 | 7,381E-01             | 2,160E+10 | 2,160                  |
| 18/fev | 28    | 2,02    | 183,73                  | 132,52        | 7,337E-17 | 7,337E-01             | 2,173E+10 | 2,173                  |
| 24/fev | 33    | 1,81    | 164,36                  | 257,77        | 1,427E-16 | 1,427E+00             | 1,117E+10 | 1,117                  |
| 26/fev | 35    | 1,85    | 168,36                  | 127,46        | 7,057E-17 | 7,057E-01             | 2,260E+10 | 2,260                  |
| 28/fev | 37    | 2,13    | 193,35                  | 145,32        | 8,046E-17 | 8,046E-01             | 1,982E+10 | 1,982                  |
| 3/mar  | 40    | 2,05    | 186,36                  | 140,06        | 7,755E-17 | 7,755E-01             | 2,056E+10 | 2,056                  |
| 6/mar  | 43    | 2,02    | 183,18                  | 136,69        | 7,568E-17 | 7,568E-01             | 2,107E+10 | 2,107                  |
| 7/mar  | 44    | 1,90    | 172,91                  | 131,88        | 7,302E-17 | 7,302E-01             | 2,184E+10 | 2,184                  |
| 9/mar  | 46    | 1,70    | 154,55                  | 116,15        | 6,431E-17 | 6,431E-01             | 2,480E+10 | 2,480                  |
| 12/mar | 49    | 1,14    | 103,73                  | 77,18         | 4,273E-17 | 4,273E-01             | 3,731E+10 | 3,731                  |
| 14/mar | 51    | 1,15    | 104,55                  | 80,71         | 4,469E-17 | 4,469E-01             | 3,569E+10 | 3,569                  |

**LIMPEZA QUÍMICA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 711           | 3,937E-16 | 3,937E+00             | 4,051E+09 | 0,405                  |
| 17/mar | 1     | 0,78    | 70,64                   | 56,93         | 3,152E-17 | 3,152E-01             | 5,059E+10 | 5,059                  |
| 18/mar | 2     | 1,02    | 92,73                   | 70,72         | 3,916E-17 | 3,916E-01             | 4,072E+10 | 4,072                  |
| 20/mar | 4     | 0,93    | 84,91                   | 62,06         | 3,436E-17 | 3,436E-01             | 4,641E+10 | 4,641                  |
| 26/mar | 9     | 0,80    | 72,73                   | 54,66         | 3,026E-17 | 3,026E-01             | 5,269E+10 | 5,269                  |
| 27/mar | 10    | 0,40    | 36,36                   | 27,17         | 1,505E-17 | 1,505E-01             | 1,060E+11 | 10,599                 |
| 7/abr  | 21    | 1,30    | 118,27                  | 92,15         | 5,102E-17 | 5,102E-01             | 3,125E+10 | 3,125                  |
| 9/abr  | 23    | 0,94    | 85,76                   | 67,46         | 3,735E-17 | 3,735E-01             | 4,269E+10 | 4,269                  |
| 13/abr | 27    | 0,59    | 53,55                   | 39,62         | 2,194E-17 | 2,194E-01             | 7,269E+10 | 7,269                  |
| 17/abr | 31    | 0,51    | 46,36                   | 34,84         | 1,929E-17 | 1,929E-01             | 8,265E+10 | 8,265                  |

**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO**

**MICROFILTRAÇÃO - SEGUNDA ETAPA**

| DATA   | t(d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | k <sub>f</sub> | k <sub>i</sub> x 10 <sup>16</sup> | R <sub>m</sub> | R <sub>m</sub> x 10 <sup>10</sup> |
|--------|------|---------|-------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 18/mai | 1    | 1,020   | 92,700                  | 70,701        | 3,915E-17      | 3,915E-01                         | 4,074E+10      | 4,074                             |
| 21/mai | 3    | 1,200   | 109,091                 | 83,202        | 4,607E-17      | 4,607E-01                         | 3,461E+10      | 3,461                             |
| 25/mai | 7    | 1,250   | 113,636                 | 86,669        | 4,799E-17      | 4,799E-01                         | 3,323E+10      | 3,323                             |
| 28/mai | 10   | 1,348   | 122,527                 | 93,450        | 5,174E-17      | 5,174E-01                         | 3,082E+10      | 3,082                             |
| 1/jun  | 14   | 1,670   | 151,818                 | 115,789       | 6,411E-17      | 6,411E-01                         | 2,487E+10      | 2,487                             |
| 4/jun  | 17   | 1,400   | 127,273                 | 97,069        | 5,375E-17      | 5,375E-01                         | 2,967E+10      | 2,967                             |
| 8/jun  | 21   | 1,890   | 171,818                 | 131,043       | 7,256E-17      | 7,256E-01                         | 2,198E+10      | 2,198                             |
| 15/jun | 28   | 2,060   | 187,273                 | 142,830       | 7,908E-17      | 7,908E-01                         | 2,016E+10      | 2,016                             |
| 22/jun | 35   | 2,200   | 200,000                 | 152,537       | 8,446E-17      | 8,446E-01                         | 1,888E+10      | 1,888                             |
| 24/jun | 37   | 2,187   | 198,818                 | 151,636       | 8,396E-17      | 8,396E-01                         | 1,899E+10      | 1,899                             |
| 25/jun | 38   | 1,970   | 179,091                 | 134,597       | 7,452E-17      | 7,452E-01                         | 2,140E+10      | 2,140                             |
| 29/jun | 42   | 1,891   | 171,909                 | 129,200       | 7,154E-17      | 7,154E-01                         | 2,229E+10      | 2,229                             |
| 2/jul  | 45   | 2,118   | 192,514                 | 144,685       | 8,011E-17      | 8,011E-01                         | 1,991E+10      | 1,991                             |
| 6/jul  | 49   | 2,070   | 188,182                 | 141,429       | 7,831E-17      | 7,831E-01                         | 2,036E+10      | 2,036                             |
| 9/jul  | 52   | 2,080   | 189,091                 | 142,113       | 7,869E-17      | 7,869E-01                         | 2,027E+10      | 2,027                             |
| 12/jul | 55   | 2,053   | 186,636                 | 140,268       | 7,766E-17      | 7,766E-01                         | 2,053E+10      | 2,053                             |
| 14/jul | 57   | 2,408   | 218,927                 | 164,536       | 9,110E-17      | 9,110E-01                         | 1,750E+10      | 1,750                             |
| 17/jul | 60   | 2,119   | 192,636                 | 144,777       | 8,016E-17      | 8,016E-01                         | 1,989E+10      | 1,989                             |
| 20/jul | 63   | 1,960   | 178,182                 | 133,914       | 7,415E-17      | 7,415E-01                         | 2,151E+10      | 2,151                             |
| 23/jul | 66   | 1,577   | 143,327                 | 107,719       | 5,964E-17      | 5,964E-01                         | 2,674E+10      | 2,674                             |
| 27/jul | 70   | 1,550   | 140,909                 | 105,901       | 5,864E-17      | 5,864E-01                         | 2,720E+10      | 2,720                             |
| 30/jul | 73   | 1,450   | 131,818                 | 99,069        | 5,485E-17      | 5,485E-01                         | 2,907E+10      | 2,907                             |

**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO**

**MICROFILTRAÇÃO - TERCEIRA ETAPA**

| DATA   | t(d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0    |         |                         | 791,60        | 4,383E-16 | 4,383E+00             | 3,638E+09 | 0,364                  |
| 8/set  | 1    | 1,71    | 155,82                  | 117,11        | 6,484E-17 | 6,484E-01             | 2,459E+10 | 2,459                  |
| 10/set | 3    | 1,79    | 163,00                  | 122,50        | 6,783E-17 | 6,783E-01             | 2,351E+10 | 2,351                  |
| 11/set | 4    | 1,72    | 156,55                  | 117,65        | 6,514E-17 | 6,514E-01             | 2,448E+10 | 2,448                  |
| 13/set | 6    | 1,73    | 157,64                  | 118,47        | 6,560E-17 | 6,560E-01             | 2,431E+10 | 2,431                  |
| 14/set | 7    | 1,70    | 154,55                  | 116,15        | 6,431E-17 | 6,431E-01             | 2,480E+10 | 2,480                  |
| 15/set | 8    | 1,68    | 152,36                  | 114,51        | 6,340E-17 | 6,340E-01             | 2,515E+10 | 2,515                  |
| 17/set | 10   | 1,68    | 152,73                  | 114,78        | 6,355E-17 | 6,355E-01             | 2,509E+10 | 2,509                  |
| 24/set | 17   | 1,72    | 156,36                  | 117,52        | 6,507E-17 | 6,507E-01             | 2,451E+10 | 2,451                  |
| 28/set | 21   | 1,90    | 172,73                  | 129,81        | 7,188E-17 | 7,188E-01             | 2,219E+10 | 2,219                  |
| 1/out  | 24   | 1,81    | 164,45                  | 123,60        | 6,843E-17 | 6,843E-01             | 2,330E+10 | 2,330                  |

**LIMPEZA QUÍMICA**

| DATA   | t(d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0    |         |                         | 933           | 5,166E-16 | 5,166E+00             | 3,087E+09 | 0,309                  |
| 12/out | 1    | 1,80    | 163,64                  | 122,98        | 6,809E-17 | 6,809E-01             | 2,342E+10 | 2,342                  |
| 15/out | 3    | 2,10    | 190,91                  | 143,48        | 7,944E-17 | 7,944E-01             | 2,007E+10 | 2,007                  |
| 22/out | 10   | 2,04    | 185,73                  | 139,58        | 7,729E-17 | 7,729E-01             | 2,063E+10 | 2,063                  |
| 25/out | 13   | 1,70    | 154,78                  | 116,33        | 6,441E-17 | 6,441E-01             | 2,476E+10 | 2,476                  |
| 26/out | 14   | 1,65    | 150,00                  | 112,73        | 6,242E-17 | 6,242E-01             | 2,555E+10 | 2,555                  |
| 28/out | 16   | 1,66    | 150,83                  | 113,35        | 6,276E-17 | 6,276E-01             | 2,541E+10 | 2,541                  |
| 29/out | 17   | 1,66    | 150,91                  | 113,42        | 6,280E-17 | 6,280E-01             | 2,539E+10 | 2,539                  |
| 3/nov  | 22   | 1,70    | 154,54                  | 116,15        | 6,431E-17 | 6,431E-01             | 2,480E+10 | 2,480                  |
| 5/nov  | 24   | 1,71    | 155,82                  | 117,11        | 6,484E-17 | 6,484E-01             | 2,459E+10 | 2,459                  |
| 16/nov | 35   | 1,72    | 156,36                  | 117,52        | 6,507E-17 | 6,507E-01             | 2,451E+10 | 2,451                  |
| 19/nov | 38   | 1,66    | 150,91                  | 113,42        | 6,280E-17 | 6,280E-01             | 2,539E+10 | 2,539                  |
| 22/nov | 41   | 1,63    | 148,18                  | 111,37        | 6,166E-17 | 6,166E-01             | 2,586E+10 | 2,586                  |
| 27/nov | 46   | 1,65    | 150,00                  | 112,73        | 6,242E-17 | 6,242E-01             | 2,555E+10 | 2,555                  |
| 30/nov | 49   | 1,71    | 155,45                  | 116,83        | 6,469E-17 | 6,469E-01             | 2,465E+10 | 2,465                  |
| 3/dez  | 52   | 1,70    | 154,54                  | 116,15        | 6,431E-17 | 6,431E-01             | 2,480E+10 | 2,480                  |
| 7/dez  | 56   | 1,67    | 151,82                  | 114,10        | 6,318E-17 | 6,318E-01             | 2,524E+10 | 2,524                  |
| 11/dez | 60   | 1,65    | 150,00                  | 112,73        | 6,242E-17 | 6,242E-01             | 2,555E+10 | 2,555                  |

**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO**

**ULTRAFILTRAÇÃO - PRIMEIRA ETAPA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 446,67        | 2,473E-16 | 2,473E+00             | 6,448E+09 | 0,645                  |
| 20/jan | 1     | 0,91    | 82,91                   | 61,43         | 3,401E-17 | 3,401E-01             | 4,688E+10 | 4,688                  |
| 21/jan | 2     | 0,74    | 66,82                   | 49,51         | 2,741E-17 | 2,741E-01             | 5,817E+10 | 5,817                  |
| 22/jan | 3     | 0,72    | 65,45                   | 48,50         | 2,685E-17 | 2,685E-01             | 5,938E+10 | 5,938                  |
| 23/jan | 4     | 0,71    | 64,73                   | 47,31         | 2,619E-17 | 2,619E-01             | 6,088E+10 | 6,088                  |
| 25/jan | 5     | 0,75    | 68,00                   | 49,70         | 2,752E-17 | 2,752E-01             | 5,795E+10 | 5,795                  |
| 26/jan | 6     | 0,73    | 66,36                   | 48,50         | 2,686E-17 | 2,686E-01             | 5,938E+10 | 5,938                  |
| 5/fev  | 16    | 0,71    | 64,09                   | 46,84         | 2,594E-17 | 2,594E-01             | 6,148E+10 | 6,148                  |
| 6/fev  | 17    | 0,68    | 61,82                   | 45,18         | 2,502E-17 | 2,502E-01             | 6,374E+10 | 6,374                  |
| 8/fev  | 19    | 0,65    | 59,09                   | 48,02         | 2,659E-17 | 2,659E-01             | 5,997E+10 | 5,997                  |
| 9/fev  | 20    | 0,60    | 54,73                   | 41,74         | 2,311E-17 | 2,311E-01             | 6,900E+10 | 6,900                  |
| 10/fev | 21    | 0,44    | 39,64                   | 26,45         | 1,464E-17 | 1,464E-01             | 1,089E+11 | 10,889                 |
| 11/fev | 22    | 0,51    | 46,27                   | 36,40         | 2,015E-17 | 2,015E-01             | 7,913E+10 | 7,913                  |
| 12/fev | 23    | 0,42    | 38,09                   | 28,63         | 1,585E-17 | 1,585E-01             | 1,006E+11 | 10,060                 |
| 13/fev | 24    | 0,42    | 38,18                   | 27,91         | 1,545E-17 | 1,545E-01             | 1,032E+11 | 10,320                 |
| 14/fev | 25    | 0,43    | 39,09                   | 27,84         | 1,541E-17 | 1,541E-01             | 1,034E+11 | 10,345                 |
| 18/fev | 29    | 0,43    | 39,45                   | 26,58         | 1,472E-17 | 1,472E-01             | 1,084E+11 | 10,836                 |
| 24/fev | 30    | 0,50    | 45,45                   | 29,35         | 1,625E-17 | 1,625E-01             | 9,812E+10 | 9,812                  |
| 28/fev | 34    | 0,51    | 46,36                   | 29,94         | 1,658E-17 | 1,658E-01             | 9,619E+10 | 9,619                  |
| 3/mar  | 37    | 0,49    | 44,55                   | 28,39         | 1,572E-17 | 1,572E-01             | 1,015E+11 | 10,146                 |
| 6/mar  | 40    | 0,47    | 42,73                   | 29,71         | 1,645E-17 | 1,645E-01             | 9,693E+10 | 9,693                  |
| 7/mar  | 41    | 0,47    | 42,45                   | 30,24         | 1,674E-17 | 1,674E-01             | 9,525E+10 | 9,525                  |
| 8/mar  | 42    | 0,45    | 41,18                   | 29,33         | 1,624E-17 | 1,624E-01             | 9,820E+10 | 9,820                  |
| 9/mar  | 43    | 0,44    | 40,00                   | 29,23         | 1,619E-17 | 1,619E-01             | 9,851E+10 | 9,851                  |
| 12/mar | 46    | 0,46    | 41,82                   | 30,56         | 1,692E-17 | 1,692E-01             | 9,423E+10 | 9,423                  |

**LIMPEZA QUÍMICA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | ki x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 315,46        | 1,747E-16 | 1,747E+00             | 9,130E+09 | 0,913                  |
| 18/mar | 1     | 1,75    | 159,27                  | 127,31        | 7,049E-17 | 7,049E-01             | 2,262E+10 | 2,262                  |
| 26/mar | 9     | 1,36    | 123,27                  | 98,53         | 5,456E-17 | 5,456E-01             | 2,923E+10 | 2,923                  |
| 27/mar | 10    | 1,20    | 108,91                  | 70,33         | 3,894E-17 | 3,894E-01             | 4,095E+10 | 4,095                  |
| 29/mar | 12    | 1,03    | 93,64                   | 60,47         | 3,348E-17 | 3,348E-01             | 4,763E+10 | 4,763                  |
| 6/abr  | 18    | 0,95    | 86,36                   | 61,51         | 3,405E-17 | 3,405E-01             | 4,682E+10 | 4,682                  |
| 9/abr  | 21    | 0,90    | 81,39                   | 57,96         | 3,209E-17 | 3,209E-01             | 4,969E+10 | 4,969                  |
| 13/abr | 25    | 0,92    | 83,30                   | 59,32         | 3,285E-17 | 3,285E-01             | 4,855E+10 | 4,855                  |
| 17/abr | 29    | 0,70    | 63,64                   | 45,32         | 2,509E-17 | 2,509E-01             | 6,355E+10 | 6,355                  |

**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO  
ULTRAFILTRAÇÃO - SEGUNDA ETAPA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | k <sub>i</sub> | k <sub>i</sub> x 10 <sup>16</sup> | R <sub>m</sub> | R <sub>m</sub> x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|
|        | 0     |         |                         | 273,88        | 1,516E-16      | 1,516E+00                         | 1,052E+10      | 1,052                              |
| 19/mai | 1     | 1,60    | 145,45                  | 110,94        | 6,142E-17      | 6,142E-01                         | 2,596E+10      | 2,596                              |
| 21/mai | 3     | 1,43    | 130,00                  | 99,15         | 5,490E-17      | 5,490E-01                         | 2,905E+10      | 2,905                              |
| 25/mai | 7     | 1,29    | 116,82                  | 85,96         | 4,759E-17      | 4,759E-01                         | 3,350E+10      | 3,350                              |
| 28/mai | 10    | 1,08    | 97,91                   | 74,67         | 4,135E-17      | 4,135E-01                         | 3,857E+10      | 3,857                              |
| 1/jun  | 14    | 0,97    | 88,18                   | 67,25         | 3,724E-17      | 3,724E-01                         | 4,282E+10      | 4,282                              |
| 20/jun | 15    | 0,91    | 82,77                   | 63,13         | 3,495E-17      | 3,495E-01                         | 4,562E+10      | 4,562                              |
| 4/jun  | 17    | 0,86    | 77,82                   | 59,35         | 3,286E-17      | 3,286E-01                         | 4,853E+10      | 4,853                              |
| 8/jun  | 21    | 0,82    | 74,55                   | 56,85         | 3,148E-17      | 3,148E-01                         | 5,066E+10      | 5,066                              |
| 22/jun | 22    | 0,77    | 70,00                   | 53,39         | 2,956E-17      | 2,956E-01                         | 5,394E+10      | 5,394                              |
| 25/jun | 25    | 0,70    | 63,36                   | 48,33         | 2,676E-17      | 2,676E-01                         | 5,959E+10      | 5,959                              |
| 29/jun | 29    | 0,63    | 56,82                   | 43,33         | 2,399E-17      | 2,399E-01                         | 6,646E+10      | 6,646                              |
| 2/jul  | 32    | 0,59    | 53,55                   | 40,84         | 2,261E-17      | 2,261E-01                         | 7,052E+10      | 7,052                              |
| 6/jul  | 36    | 0,51    | 46,36                   | 34,84         | 1,929E-17      | 1,929E-01                         | 8,265E+10      | 8,265                              |

**LIMPEZA QUÍMICA**

| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | k <sub>i</sub> | k <sub>i</sub> x 10 <sup>16</sup> | R <sub>m</sub> | R <sub>m</sub> x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|
|        | 0     |         |                         | 302,29        | 1,674E-16      | 1,674E+00                         | 9,527E+09      | 0,953                              |
| 13/jul | 1     | 2,28    | 206,85                  | 151,18        | 8,370E-17      | 8,370E-01                         | 1,905E+10      | 1,905                              |
| 14/jul | 2     | 2,26    | 205,18                  | 149,96        | 8,303E-17      | 8,303E-01                         | 1,921E+10      | 1,921                              |
| 16/jul | 4     | 1,97    | 178,64                  | 130,56        | 7,229E-17      | 7,229E-01                         | 2,206E+10      | 2,206                              |
| 17/jul | 5     | 1,69    | 153,95                  | 107,06        | 5,927E-17      | 5,927E-01                         | 2,690E+10      | 2,690                              |
| 20/jul | 8     | 1,01    | 92,15                   | 68,28         | 3,781E-17      | 3,781E-01                         | 4,218E+10      | 4,218                              |
| 23/jul | 11    | 0,71    | 64,94                   | 48,80         | 2,702E-17      | 2,702E-01                         | 5,901E+10      | 5,901                              |
| 27/jul | 14    | 0,59    | 53,64                   | 40,31         | 2,232E-17      | 2,232E-01                         | 7,144E+10      | 7,144                              |
| 30/jul | 17    | 0,50    | 45,18                   | 33,96         | 1,880E-17      | 1,880E-01                         | 8,481E+10      | 8,481                              |

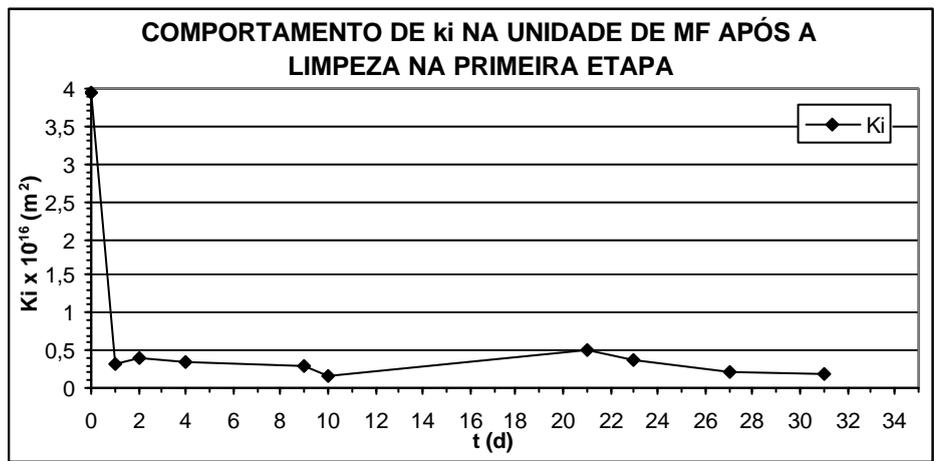
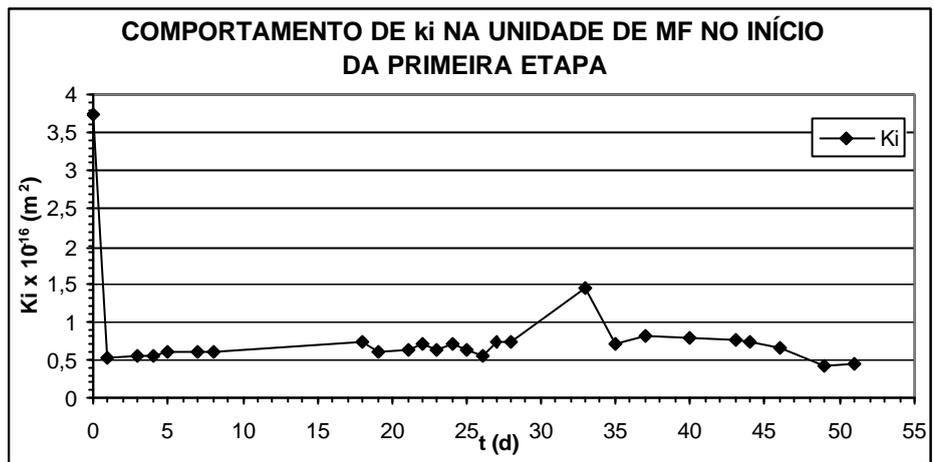
**RESULTADOS DE PERMEABILIDADE, RESISTÊNCIA DA MEMBRANA  
E DE FLUXO DE PERMEADO**

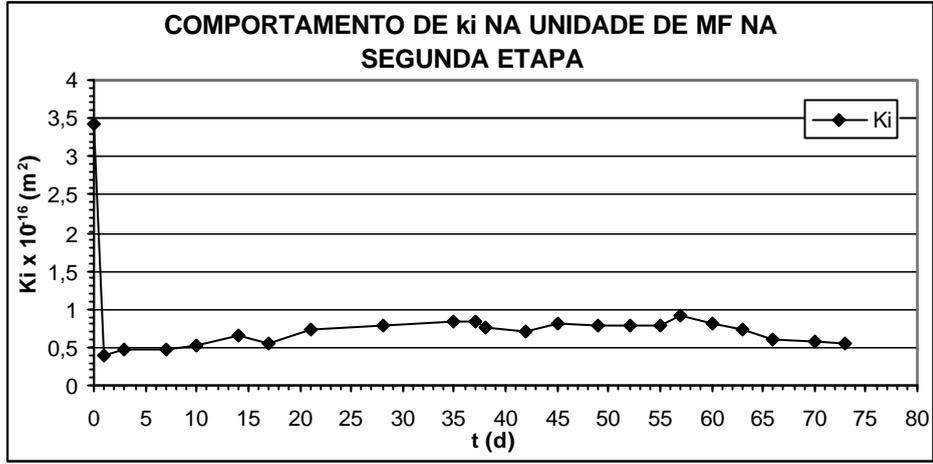
**ULTRAFILTRAÇÃO - TERCEIRA ETAPA**

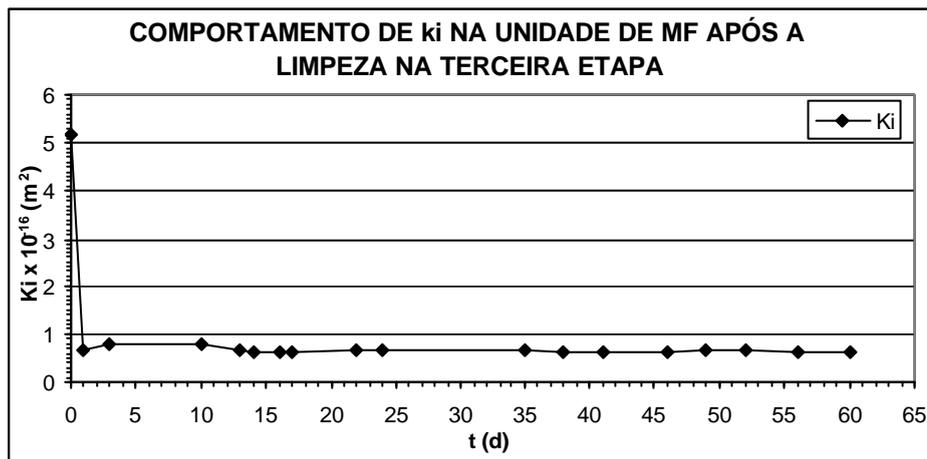
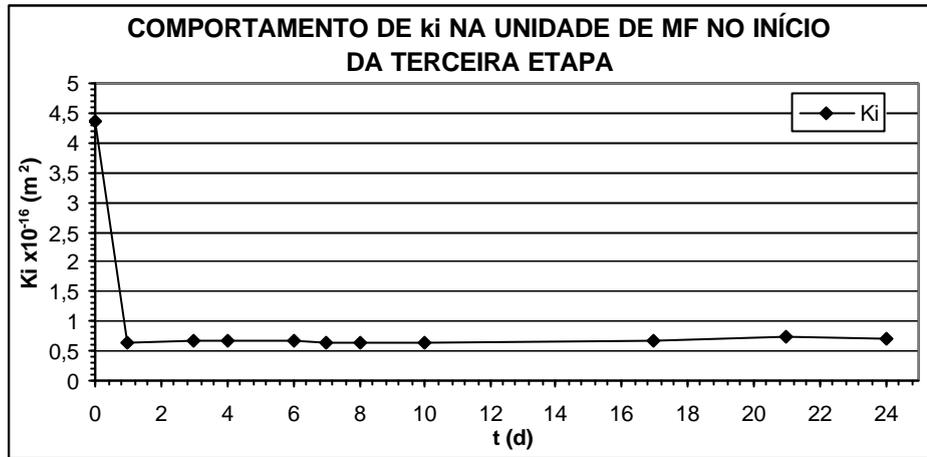
| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | k <sub>i</sub> x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 270,46        | 1,497E-16 | 1,497E+00                         | 1,065E+10 | 1,065                  |
| 10/set | 1     | 1,48    | 134,09                  | 134,09        | 7,424E-17 | 7,424E-01                         | 2,148E+10 | 2,148                  |
| 13/set | 3     | 1,21    | 110,27                  | 82,88         | 4,589E-17 | 4,589E-01                         | 3,475E+10 | 3,475                  |
| 14/set | 4     | 0,85    | 77,55                   | 58,28         | 3,227E-17 | 3,227E-01                         | 4,942E+10 | 4,942                  |
| 17/set | 7     | 0,71    | 64,09                   | 48,88         | 2,706E-17 | 2,706E-01                         | 5,892E+10 | 5,892                  |
| 24/set | 14    | 0,51    | 46,18                   | 34,71         | 1,922E-17 | 1,922E-01                         | 8,298E+10 | 8,298                  |
| 28/set | 18    | 0,37    | 33,36                   | 25,07         | 1,388E-17 | 1,388E-01                         | 1,149E+11 | 11,486                 |
| 1/out  | 21    | 0,25    | 22,73                   | 20,97         | 1,161E-17 | 1,161E-01                         | 1,373E+11 | 13,732                 |
| 12/out | 22    | 0,20    | 18,18                   | 13,66         | 7,566E-18 | 7,566E-02                         | 2,108E+11 | 21,076                 |

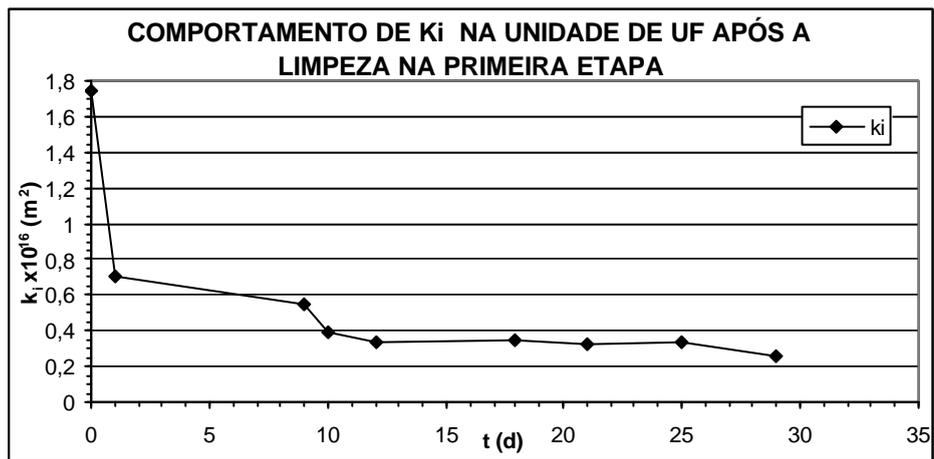
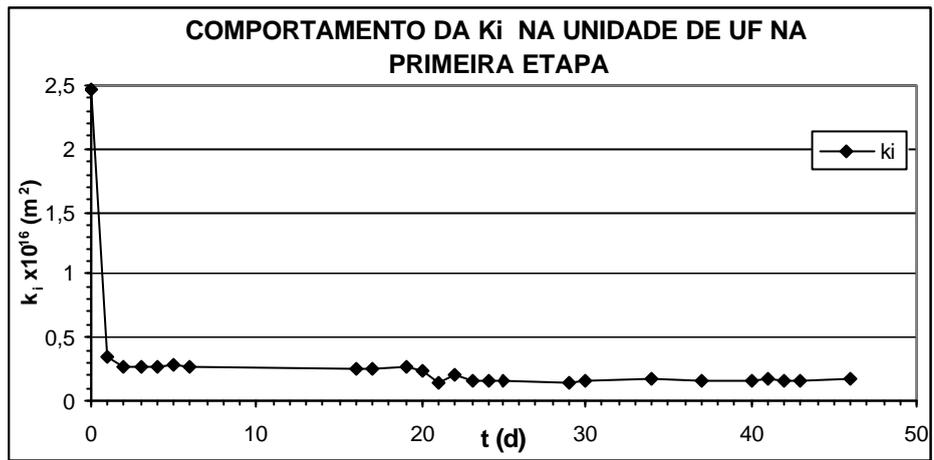
**LIMPEZA QUÍMICA**

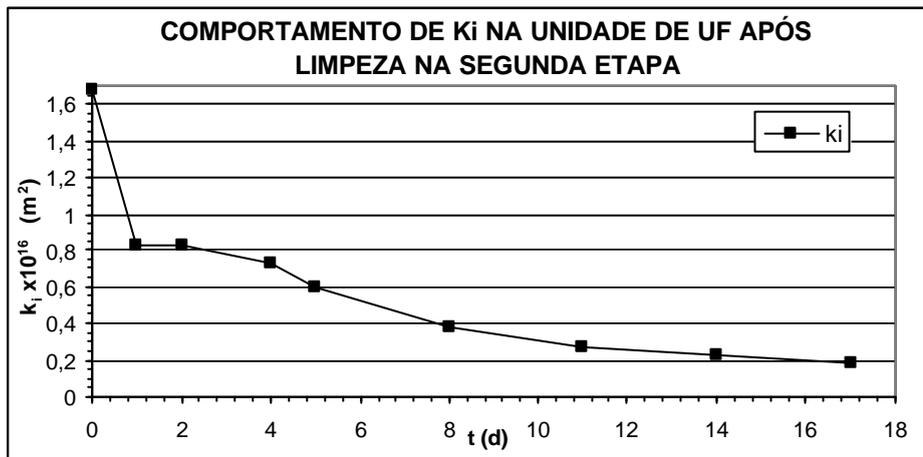
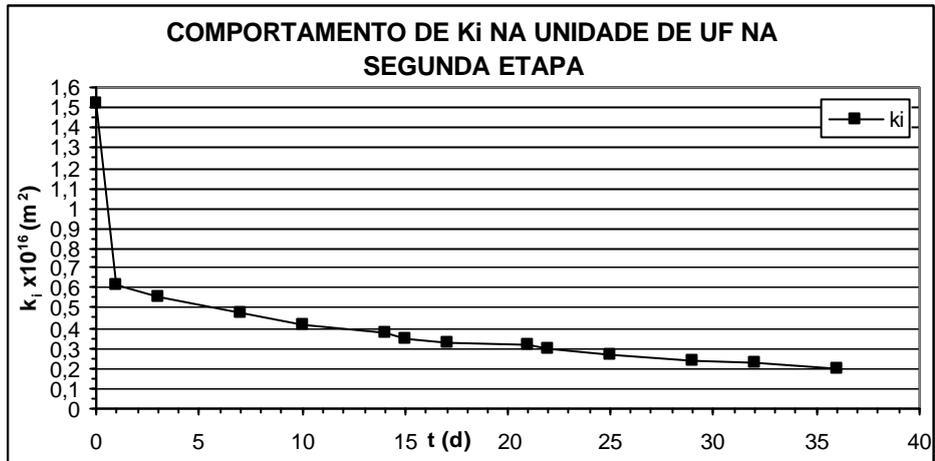
| DATA   | t (d) | Q (L/h) | J (L/h/m <sup>2</sup> ) | J NORMALIZADO | ki        | k <sub>i</sub> x 10 <sup>16</sup> | Rm        | Rm x 10 <sup>-10</sup> |
|--------|-------|---------|-------------------------|---------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|
|        | 0     |         |                         | 213,50        | 1,182E-16 | 1,182E+00                         | 1,349E+10 | 1,349                  |
| 15/out | 1     | 1,49    | 135,18                  | 101,60        | 5,625E-17 | 5,625E-01                         | 2,835E+10 | 2,835                  |
| 22/out | 7     | 1,23    | 111,82                  | 84,04         | 4,653E-17 | 4,653E-01                         | 3,427E+10 | 3,427                  |
| 25/out | 10    | 1,15    | 104,36                  | 78,44         | 4,343E-17 | 4,343E-01                         | 3,672E+10 | 3,672                  |
| 26/out | 11    | 1,03    | 94,00                   | 70,65         | 3,912E-17 | 3,912E-01                         | 4,077E+10 | 4,077                  |
| 27/out | 12    | 0,98    | 88,91                   | 66,82         | 3,700E-17 | 3,700E-01                         | 4,310E+10 | 4,310                  |
| 28/out | 13    | 0,93    | 84,45                   | 77,94         | 4,315E-17 | 4,315E-01                         | 3,695E+10 | 3,695                  |
| 29/out | 14    | 0,53    | 48,55                   | 36,48         | 2,020E-17 | 2,020E-01                         | 7,894E+10 | 7,894                  |
| 3/nov  | 19    | 0,53    | 47,91                   | 33,71         | 1,866E-17 | 1,866E-01                         | 8,544E+10 | 8,544                  |
| 5/nov  | 21    | 0,59    | 54,00                   | 40,58         | 2,247E-17 | 2,247E-01                         | 7,096E+10 | 7,096                  |
| 16/nov | 22    | 0,51    | 46,36                   | 34,84         | 1,929E-17 | 1,929E-01                         | 8,265E+10 | 8,265                  |
| 19/nov | 25    | 0,47    | 42,73                   | 32,11         | 1,778E-17 | 1,778E-01                         | 8,969E+10 | 8,969                  |
| 22/nov | 28    | 0,43    | 39,09                   | 29,38         | 1,627E-17 | 1,627E-01                         | 9,803E+10 | 9,803                  |
| 30/nov | 29    | 0,37    | 33,64                   | 25,28         | 1,400E-17 | 1,400E-01                         | 1,139E+11 | 11,393                 |
| 3/dez  | 32    | 0,35    | 31,82                   | 23,91         | 1,324E-17 | 1,324E-01                         | 1,204E+11 | 12,044                 |
| 7/dez  | 34    | 31,00   | 2818,18                 | 21,18         | 1,173E-17 | 1,173E-01                         | 1,360E+11 | 13,598                 |
| 11/dez | 38    | 0,27    | 24,09                   | 18,11         | 1,002E-17 | 1,002E-01                         | 1,591E+11 | 15,907                 |

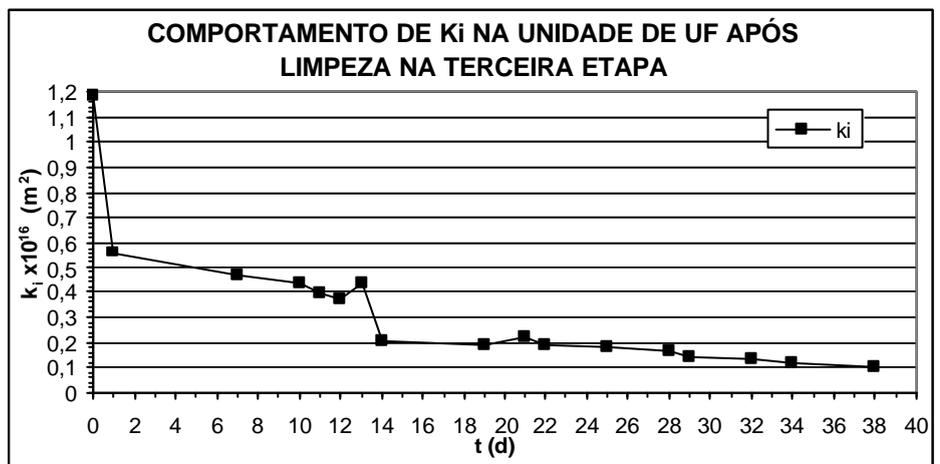
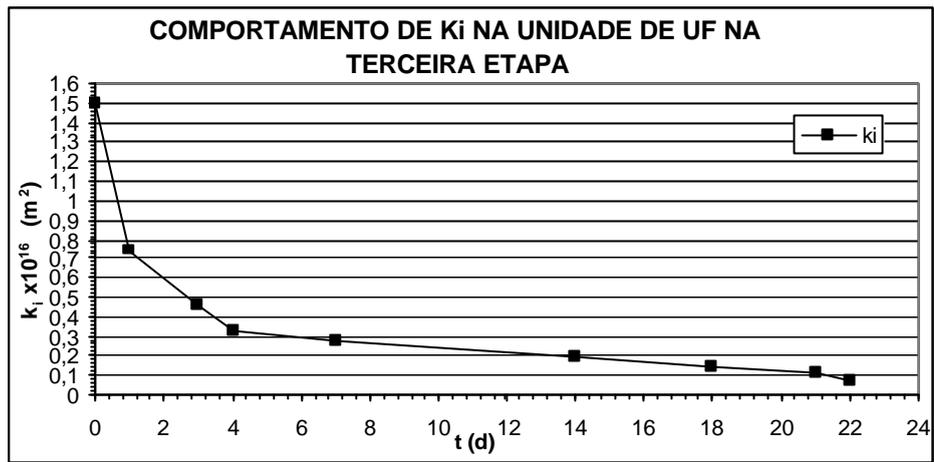












## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### MICROFILTRAÇÃO - PRIMEIRA ETAPA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V    | MFI      |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|--------|----------|
| 0     | 0     | 675,94        | 0                   | 0           | 0      |          |
| 1     | 24    | 96,11         | 0,102               | 0,102       | 235,50 | 2.310,85 |
| 3     | 72    | 98,33         | 0,051               | 0,153       | 469,84 | 4.564,90 |
| 4     | 96    | 99,33         | 0,026               | 0,179       | 535,31 | 2.509,20 |
| 5     | 120   | 109,63        | 0,028               | 0,207       | 579,94 | 1.618,03 |
| 7     | 168   | 108,50        | 0,058               | 0,265       | 635,15 | 958,76   |
| 8     | 192   | 106,44        | 0,028               | 0,293       | 655,56 | 719,60   |
| 18    | 432   | 130,57        | 0,313               | 0,606       | 713,19 | 184,21   |
| 19    | 456   | 109,56        | 0,032               | 0,637       | 715,38 | 68,99    |
| 21    | 504   | 114,08        | 0,059               | 0,696       | 723,65 | 140,12   |
| 22    | 528   | 129,10        | 0,032               | 0,729       | 724,71 | 32,95    |
| 23    | 552   | 114,83        | 0,032               | 0,761       | 725,59 | 27,16    |
| 24    | 576   | 125,36        | 0,032               | 0,792       | 726,84 | 39,60    |
| 25    | 600   | 113,37        | 0,032               | 0,824       | 728,17 | 42,20    |
| 26    | 624   | 100,74        | 0,028               | 0,852       | 732,18 | 142,01   |
| 27    | 648   | 133,30        | 0,031               | 0,883       | 733,75 | 50,58    |
| 28    | 672   | 132,52        | 0,035               | 0,918       | 731,85 | -54,20   |
| 33    | 792   | 257,77        | 0,258               | 1,176       | 673,58 | -226,21  |
| 35    | 840   | 127,46        | 0,102               | 1,278       | 657,53 | -157,81  |
| 37    | 888   | 145,32        | 0,072               | 1,350       | 658,01 | 6,68     |
| 40    | 960   | 140,06        | 0,113               | 1,463       | 656,39 | -14,29   |
| 43    | 1.032 | 136,69        | 0,110               | 1,572       | 656,43 | 0,37     |
| 44    | 1.056 | 131,88        | 0,035               | 1,608       | 656,89 | 12,79    |
| 46    | 1.104 | 116,15        | 0,065               | 1,673       | 659,87 | 45,53    |
| 49    | 1.176 | 77,18         | 0,077               | 1,750       | 672,15 | 160,37   |
| 51    | 1.224 | 80,71         | 0,042               | 1,791       | 683,30 | 267,64   |

### LIMPEZA QUÍMICA

| t (d) | t(h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI       |
|-------|------|---------------|---------------------|-------------|----------|-----------|
| 0     | 0    | 711           |                     | 0           | 0        |           |
| 1     | 24   | 56,93         | 0,101               | 0,101       | 236,77   | 2.335,75  |
| 2     | 48   | 70,72         | 0,017               | 0,118       | 406,04   | 10.046,04 |
| 4     | 96   | 62,06         | 0,035               | 0,153       | 626,35   | 6.284,99  |
| 9     | 216  | 54,66         | 0,077               | 0,230       | 937,90   | 4.044,43  |
| 10    | 240  | 27,17         | 0,011               | 0,241       | 995,42   | 5.325,34  |
| 21    | 504  | 92,15         | 0,173               | 0,414       | 1.216,32 | 1.274,90  |
| 23    | 552  | 67,46         | 0,042               | 0,457       | 1.209,19 | -169,09   |
| 27    | 648  | 39,62         | 0,057               | 0,513       | 1.263,06 | 952,78    |
| 31    | 744  | 34,84         | 0,039               | 0,552       | 1.346,95 | 2.133,80  |

## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### MICROFILTRAÇÃO - SEGUNDA ETAPA

| t(d) | t(h)  | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V    | MFI      |
|------|-------|---------------|---------------------|-------------|--------|----------|
| 0    | 0     | 617           |                     |             |        | 0        |
| 1    | 24    | 70,70         | 0,091               | 0,091       | 264,39 | 2.912,49 |
| 3    | 72    | 83,20         | 0,041               | 0,131       | 547,92 | 6.978,31 |
| 7    | 168   | 86,67         | 0,090               | 0,221       | 759,84 | 2.362,82 |
| 10   | 240   | 93,45         | 0,071               | 0,292       | 820,72 | 853,53   |
| 14   | 336   | 115,79        | 0,110               | 0,403       | 833,95 | 119,70   |
| 17   | 408   | 97,07         | 0,084               | 0,487       | 837,45 | 41,52    |
| 21   | 504   | 131,04        | 0,120               | 0,608       | 829,44 | -66,47   |
| 28   | 672   | 142,83        | 0,253               | 0,861       | 780,76 | -192,36  |
| 35   | 840   | 152,54        | 0,273               | 1,134       | 740,99 | -145,72  |
| 37   | 888   | 151,64        | 0,080               | 1,214       | 731,52 | -118,00  |
| 38   | 912   | 134,60        | 0,038               | 1,252       | 728,61 | -76,94   |
| 42   | 1.008 | 129,20        | 0,139               | 1,391       | 724,67 | -28,31   |
| 45   | 1.080 | 144,69        | 0,108               | 1,499       | 720,27 | -40,56   |
| 49   | 1.176 | 141,43        | 0,151               | 1,651       | 712,51 | -51,37   |
| 52   | 1.248 | 142,11        | 0,112               | 1,763       | 707,97 | -40,43   |
| 55   | 1.320 | 140,27        | 0,112               | 1,875       | 704,14 | -34,19   |
| 57   | 1.368 | 164,54        | 0,080               | 1,955       | 699,71 | -55,05   |
| 60   | 1.440 | 144,78        | 0,122               | 2,078       | 693,12 | -53,86   |
| 63   | 1.512 | 133,91        | 0,110               | 2,188       | 691,06 | -18,61   |
| 66   | 1.584 | 107,72        | 0,096               | 2,284       | 693,63 | 26,88    |
| 70   | 1.680 | 105,90        | 0,113               | 2,396       | 701,05 | 65,72    |
| 73   | 1.752 | 99,07         | 0,081               | 2,478       | 707,14 | 75,07    |

## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### MICROFILTRAÇÃO - TERCEIRA ETAPA

| t(d) | t(h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V    | MFI      |
|------|------|---------------|---------------------|-------------|--------|----------|
| 0    |      | 791,6         |                     | 0           | 0      |          |
| 1    | 24   | 117,11        | 0,120               | 0,120       | 200,08 | 1.668,08 |
| 3    | 72   | 122,50        | 0,063               | 0,183       | 393,00 | 3.049,70 |
| 4    | 96   | 117,65        | 0,032               | 0,215       | 446,70 | 1.694,14 |
| 6    | 144  | 118,47        | 0,062               | 0,277       | 519,40 | 1.166,12 |
| 7    | 168  | 116,15        | 0,031               | 0,308       | 545,08 | 829,10   |
| 8    | 192  | 114,51        | 0,030               | 0,339       | 566,94 | 718,06   |
| 10   | 240  | 114,78        | 0,061               | 0,399       | 601,21 | 566,17   |
| 17   | 408  | 117,52        | 0,215               | 0,614       | 664,67 | 295,64   |
| 21   | 504  | 129,81        | 0,131               | 0,744       | 677,03 | 94,64    |
| 24   | 576  | 123,60        | 0,100               | 0,845       | 681,83 | 47,89    |

### LIMPEZA QUÍMICA

| t(d) | t(h)  | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V    | MFI      |
|------|-------|---------------|---------------------|-------------|--------|----------|
| 0    |       | 933,00        |                     | 0           | 0,00   |          |
| 1    | 24    | 122,98        | 0,139               | 0,139       | 172,18 | 1.235,24 |
| 3    | 72    | 143,48        | 0,070               | 0,210       | 343,29 | 2.432,42 |
| 10   | 240   | 139,58        | 0,262               | 0,471       | 509,24 | 634,50   |
| 13   | 312   | 116,33        | 0,101               | 0,573       | 544,86 | 351,41   |
| 14   | 336   | 112,73        | 0,030               | 0,603       | 557,34 | 412,86   |
| 16   | 384   | 113,36        | 0,060               | 0,663       | 579,58 | 372,57   |
| 17   | 408   | 113,42        | 0,030               | 0,692       | 589,18 | 320,86   |
| 22   | 528   | 116,15        | 0,152               | 0,844       | 625,59 | 240,31   |
| 24   | 576   | 117,11        | 0,062               | 0,906       | 636,06 | 169,93   |
| 35   | 840   | 117,52        | 0,341               | 1,246       | 674,02 | 111,44   |
| 38   | 912   | 113,42        | 0,091               | 1,338       | 681,77 | 84,70    |
| 41   | 984   | 111,37        | 0,089               | 1,427       | 689,70 | 89,08    |
| 46   | 1.104 | 112,73        | 0,148               | 1,575       | 701,12 | 77,24    |
| 49   | 1.176 | 116,83        | 0,091               | 1,666       | 706,08 | 54,57    |
| 52   | 1.248 | 116,15        | 0,092               | 1,758       | 709,98 | 42,28    |
| 56   | 1.344 | 114,10        | 0,122               | 1,879       | 715,14 | 42,39    |
| 60   | 1.440 | 112,73        | 0,120               | 1,999       | 720,31 | 43,22    |

## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### ULTRAFILTRAÇÃO - PRIMEIRA ETAPA

| t (d) | t(h)  | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI       |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|-----------|
| 0     | 0     | 446,67        |                     | 0,000       | 0        |           |
| 1     | 24    | 61,43         | 0,067               | 0,067       | 357,84   |           |
| 2     | 48    | 49,51         | 0,015               | 0,082       | 587,42   | 15.677,12 |
| 3     | 72    | 48,50         | 0,013               | 0,095       | 760,69   | 13.393,66 |
| 4     | 96    | 47,31         | 0,013               | 0,107       | 894,71   | 10.597,60 |
| 5     | 120   | 49,70         | 0,013               | 0,120       | 999,15   | 8.156,38  |
| 6     | 144   | 48,50         | 0,013               | 0,133       | 1.082,18 | 6.405,39  |
| 16    | 384   | 46,84         | 0,126               | 0,259       | 1.483,09 | 3.185,47  |
| 17    | 408   | 45,18         | 0,012               | 0,271       | 1.505,17 | 1.817,70  |
| 19    | 456   | 48,02         | 0,025               | 0,296       | 1.542,25 | 1.507,24  |
| 20    | 480   | 41,74         | 0,012               | 0,308       | 1.560,88 | 1.571,76  |
| 21    | 504   | 26,45         | 0,009               | 0,317       | 1.592,32 | 3.492,81  |
| 22    | 528   | 36,40         | 0,008               | 0,325       | 1.625,54 | 4.004,82  |
| 23    | 552   | 28,63         | 0,009               | 0,333       | 1.655,67 | 3.511,27  |
| 24    | 576   | 27,91         | 0,007               | 0,341       | 1.689,84 | 4.577,98  |
| 25    | 600   | 27,84         | 0,007               | 0,348       | 1.723,05 | 4.513,67  |
| 29    | 696   | 26,58         | 0,029               | 0,377       | 1.846,39 | 4.292,44  |
| 30    | 720   | 29,35         | 0,007               | 0,384       | 1.873,36 | 3.653,94  |
| 34    | 816   | 29,94         | 0,031               | 0,416       | 1.963,23 | 2.870,54  |
| 37    | 888   | 28,39         | 0,023               | 0,439       | 2.023,98 | 2.630,32  |
| 40    | 960   | 29,71         | 0,023               | 0,462       | 2.079,06 | 2.394,02  |
| 41    | 984   | 30,24         | 0,008               | 0,470       | 2.095,13 | 2.030,97  |
| 42    | 1.008 | 29,33         | 0,008               | 0,478       | 2.110,90 | 2.004,84  |
| 43    | 1.032 | 29,23         | 0,008               | 0,485       | 2.126,73 | 2.047,90  |
| 46    | 1.104 | 30,56         | 0,024               | 0,509       | 2.169,25 | 1.795,55  |

### LIMPEZA QUÍMICA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI      |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|----------|
| 0     | 0     | 315,46        |                     | 0,000       | 0        |          |
| 1     | 24    | 127,31        | 0,058               | 0,058       | 410,64   | 7.025,98 |
| 9     | 216   | 98,53         | 0,238               | 0,297       | 727,43   | 1.328,30 |
| 10    | 240   | 70,33         | 0,022               | 0,319       | 751,82   | 1.094,18 |
| 12    | 288   | 60,47         | 0,035               | 0,354       | 814,12   | 1.804,30 |
| 18    | 432   | 61,51         | 0,097               | 0,450       | 959,23   | 1.502,20 |
| 21    | 504   | 57,96         | 0,047               | 0,498       | 1.012,72 | 1.130,52 |
| 25    | 600   | 59,32         | 0,062               | 0,560       | 1.072,20 | 960,42   |
| 29    | 696   | 45,32         | 0,055               | 0,615       | 1.131,98 | 1.082,02 |

## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### ULTRAFILTRAÇÃO - SEGUNDA ETAPA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI      |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|----------|
| 0     | 0     | 273,88        |                     | 0,000       | 0,00     |          |
| 1     | 24    | 110,94        | 0,051               | 0,051       | 472,48   | 9.301,59 |
| 3     | 72    | 99,15         | 0,055               | 0,106       | 677,60   | 3.698,26 |
| 7     | 168   | 85,96         | 0,098               | 0,204       | 823,55   | 1.493,30 |
| 10    | 240   | 74,67         | 0,064               | 0,268       | 896,84   | 1.152,17 |
| 14    | 336   | 67,25         | 0,075               | 0,343       | 980,89   | 1.121,63 |
| 15    | 360   | 63,13         | 0,017               | 0,360       | 1.000,68 | 1.149,63 |
| 17    | 408   | 59,35         | 0,032               | 0,392       | 1.040,57 | 1.233,88 |
| 21    | 504   | 56,85         | 0,061               | 0,453       | 1.111,48 | 1.155,71 |
| 22    | 528   | 53,39         | 0,015               | 0,468       | 1.128,21 | 1.149,08 |
| 25    | 600   | 48,33         | 0,040               | 0,508       | 1.180,46 | 1.297,18 |
| 29    | 696   | 43,33         | 0,048               | 0,557       | 1.250,28 | 1.442,75 |
| 32    | 768   | 40,84         | 0,033               | 0,590       | 1.301,68 | 1.541,98 |
| 36    | 864   | 34,84         | 0,040               | 0,630       | 1.371,50 | 1.747,20 |

### LIMPEZA QUÍMICA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI      |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|----------|
| 0     | 0     | 302,29        |                     | 0,000       | 0,00     |          |
| 1     | 24    | 151,18        | 0,060               | 0,060       | 400,95   | 6.698,45 |
| 2     | 48    | 149,96        | 0,040               | 0,100       | 481,89   | 2.036,22 |
| 4     | 96    | 130,56        | 0,074               | 0,174       | 552,79   | 957,35   |
| 5     | 120   | 107,06        | 0,031               | 0,205       | 585,28   | 1.035,91 |
| 8     | 192   | 68,28         | 0,069               | 0,274       | 699,55   | 1.645,69 |
| 11    | 264   | 48,80         | 0,046               | 0,321       | 822,87   | 2.659,73 |
| 14    | 336   | 40,31         | 0,035               | 0,356       | 943,51   | 3.418,57 |
| 17    | 408   | 33,96         | 0,029               | 0,386       | 1.058,29 | 3.902,82 |

## CÁLCULO DO ÍNDICE MODIFICADO DE "FOULING"

### ULTRAFILTRAÇÃO - TERCEIRA ETAPA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI       |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|-----------|
| 0     | 0     | 270,46        |                     | 0,000       | 0,00     |           |
| 1     | 24    | 134,09        | 0,053               | 0,053       | 449,43   | 8.416,22  |
| 3     | 72    | 82,88         | 0,057               | 0,111       | 650,52   | 3.510,72  |
| 4     | 96    | 58,28         | 0,019               | 0,129       | 742,39   | 4.930,23  |
| 7     | 168   | 48,88         | 0,042               | 0,172       | 978,17   | 5.556,36  |
| 14    | 336   | 34,71         | 0,077               | 0,249       | 1.349,48 | 4.807,35  |
| 18    | 432   | 25,07         | 0,032               | 0,281       | 1.539,83 | 6.030,38  |
| 21    | 504   | 20,97         | 0,018               | 0,299       | 1.686,83 | 8.061,31  |
| 22    | 528   | 13,66         | 0,005               | 0,303       | 1.740,52 | 11.742,70 |

### LIMPEZA QUÍMICA

| t (d) | t (h) | J NORMALIZADO | V (m <sup>3</sup> ) | V acumulado | t/V      | MFI       |
|-------|-------|---------------|---------------------|-------------|----------|-----------|
| 0     | 0     | 213,5         |                     | 0,000       | 0,00     |           |
| 1     | 24    | 101,60        | 0,042               | 0,042       | 577,02   | 13.873,15 |
| 7     | 168   | 84,04         | 0,147               | 0,189       | 890,70   | 2.133,54  |
| 10    | 240   | 78,44         | 0,064               | 0,253       | 948,79   | 902,79    |
| 11    | 264   | 70,65         | 0,020               | 0,273       | 968,33   | 993,28    |
| 12    | 288   | 66,82         | 0,018               | 0,291       | 990,44   | 1.218,46  |
| 13    | 312   | 77,94         | 0,019               | 0,310       | 1.006,82 | 857,00    |
| 14    | 336   | 36,48         | 0,015               | 0,325       | 1.033,88 | 1.791,41  |
| 19    | 456   | 33,71         | 0,046               | 0,371       | 1.228,06 | 4.191,67  |
| 21    | 504   | 40,58         | 0,020               | 0,391       | 1.289,23 | 3.119,02  |
| 22    | 528   | 34,84         | 0,010               | 0,401       | 1.317,08 | 2.796,85  |
| 25    | 600   | 32,11         | 0,027               | 0,427       | 1.403,83 | 3.271,79  |
| 28    | 672   | 29,38         | 0,024               | 0,452       | 1.487,54 | 3.437,71  |
| 29    | 696   | 25,28         | 0,007               | 0,459       | 1.516,45 | 4.006,57  |
| 32    | 768   | 23,91         | 0,019               | 0,478       | 1.605,19 | 4.555,53  |
| 34    | 816   | 21,18         | 0,012               | 0,490       | 1.664,11 | 4.949,18  |
| 38    | 912   | 18,11         | 0,021               | 0,511       | 1.784,40 | 5.799,24  |