

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Biorreatores com Membranas: uma
Alternativa para o Tratamento de Efluentes**

TESE DE DOUTORADO

Maurício Kipper da Silva

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Biorreatores com Membranas: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes

Maurício Kipper da Silva

Tese de doutorado apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Processos de Separação Aplicados ao Tratamento de Efluentes.

Orientador:
Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

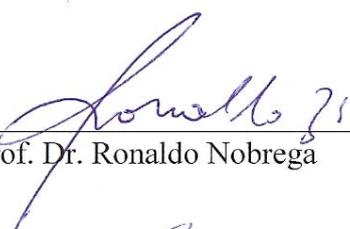
Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Biorreatores com Membranas: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes*, elaborada por Maurício Kipper da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

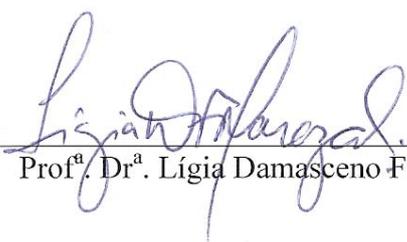
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Ronaldo Nobrega



Prof. Dr. Lademir Luiz Beal



Prof.ª Dr.ª Lígia Damasceno-Ferreira Marczak

*"Penso 99 vezes e nada descubro.
Deixo de pensar, mergulho no
silêncio, e a verdade me é revelada."*

Albert Einstein

Agradecimentos

À professora Isabel Cristina Tessaro pela orientação, apoio, incentivo e principalmente por sempre acreditarem na minha capacidade.

À PAM Membranas Seletivas por ter doado membranas para a realização deste trabalho.

À bolsista Liziane Lavarda pela colaboração em inúmeras tarefas enfrentadas no decorrer da parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que proporcionou recursos humanos e materiais, indispensáveis à minha formação.

À todos amigos da pós-graduação que, além da ótima companhia, sempre se mostraram dispostos a ajudar quando necessário.

Resumo

A integração da tecnologia de separação por membrana em processos convencionais de lodos ativados representa uma inovação importante na evolução da tecnologia de tratamento biológico de efluentes. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de um biorreator com membranas submersas, provido de um sistema de retrolavagem das membranas, utilizado para o tratamento contínuo de um efluente sintético. As membranas utilizadas foram do tipo fibras ocas e fabricadas do material poli(éter-imida). Foram testadas diferentes condições de aeração e frequências de retrolavagens. Em todas as condições testadas foi observado o decréscimo contínuo e acentuado do fluxo permeado com o decorrer do tempo, com fluxos permeados finais aproximados de $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, e o sistema de biorreator com membranas aparenta não responder de forma adequada aos métodos de controle do *fouling*. Os experimentos mais longos, 80 horas de duração, apresentaram um decréscimo de 50% do fluxo permeado inicial nas melhores condições experimentais testadas, não sendo observado um estado estacionário para o fluxo permeado. Foi verificado que as características do efluente sintético (a base de soro de leite) têm influência na formação do *fouling*, já que mesmo na ausência de lodo ativado foi observada a redução do fluxo permeado de forma semelhante aos demais experimentos. Entretanto, após a substituição do efluente sintético por outro mais simples (a base de glicose e peptona) continuou sendo observado *fouling* intenso. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Hermia e foi constatado que o mecanismo de formação de *fouling* segue os modelos de bloqueio completo e intermediário para a etapa inicial de permeação e o modelo de formação de camada de torta para a etapa final. Também foi realizado um estudo, em paralelo, sobre a adsorção de EPS nas membranas de poli(éter-imida). Foi verificado que a membrana de poli(éter-imida) sofre grande adsorção de EPS, mostrando elevada redução de permeabilidade. Foi proposto um modelo de redução de permeabilidade devido à adsorção de EPS que se revelou eficiente para a análise dos dados experimentais, mesmo quando utilizado na análise de dados de outros autores.

Abstract

The integration of the membrane separation technology in conventional processes of activated sludge represents an important innovation in the technology evolution of biological wastewater treatment. This work evaluated the performance of a submerged membrane bioreactor, provided with a membrane backwashing system, used for the continuous treatment of a synthetic wastewater. The hollow fiber membranes were manufactured by polyetherimide material. Different aeration and backwashing cycles conditions were tested. The membrane bioreactor system seems not to answer satisfactorily to the strategies to limiting fouling. The continued and accentuated decrease of the permeate flux over time were observed for all the conditions tested, with final permeate fluxes approached of $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. The longer experiments, 80 hours of duration, presented a decrease of 50% of the initial permeate flux in the best tested experimental conditions, not being observed a steady-state permeate flux. It was verified that the synthetic effluent (whey based) has some influence in the fouling formation, since even in the absence of activated sludge it was observed a permeate flux reduction similar to that observed on the others experiments. However, intense fouling still was observed after changing the synthetic effluent for another more simple (glucose and peptone based). The experimental data were adjusted to the Hermia model. Fouling mechanism follows the complete and intermediate blocking models at the beginning of the permeation stage and the cake formation model for the later stage. A parallel study of the EPS adsorption in polyetherimide membranes was also carried out. Polyetherimide membrane presented great EPS adsorption with high permeability reduction. An EPS adsorption model was proposed and it showed efficient for experimental data analysis, even when other authors data were analyzed.

Sumário

Introdução	1
Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	5
2.1 Tratamento de Efluentes	5
2.2 Processo de Lodos Ativados	6
2.3 Biorreatores com Membranas	12
2.4 Comparação entre os Processo de MBR e de TCE.....	16
2.5 Transporte através da Membrana	18
2.6 Incrustações das Membranas nos MBRs.....	23
2.6.1 Características das Membranas que Contribuem para o <i>Fouling</i>	25
2.6.1.1 Tamanho de Poro	25
2.6.1.2 Porosidade e Rugosidade	26
2.6.1.3 Material da Membrana	27
2.6.1.4 Hidrofilicidade	28
2.6.1.5 Geometria e Empacotamento das Membranas.....	29
2.6.2 Características da Biomassa que Contribuem para o <i>Fouling</i>	31
2.6.2.1 Concentração de Biomassa	31
2.6.2.2 Efeito do EPS	33
2.6.2.3 Estrutura e Tamanho do Floco	38
2.6.3 Condições de Operação que Contribuem para o <i>Fouling</i>	41
2.6.3.1 Pressão Transmembrana.....	41
2.6.3.2 Velocidade Tangencial e Intensidade de Aeração	43
2.6.3.3 TRH e TRC	45
2.6.3.4 Operações de Limpeza	46
2.6.4 Modelagem de Hermia para os Mecanismos de <i>Fouling</i>	48
2.7 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica.....	51
Materiais e Métodos.....	55
3.1 Sistema de Biorreator com Membranas	55
3.1.1 Membrana	60
3.1.2 Sistema de Aeração	62
3.2 Métodos Analíticos	63
3.2.3 Análise de Oxigênio Dissolvido (OD)	63
3.2.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	63
3.2.5 Teor de Sólidos	64
3.2.6 Análise de EPS	65
3.2.6.1 Método de Lowry	66
3.2.6.2 Método de Dubois	66
3.3 Caracterização da Membrana	67
3.3.1 Permeabilidade Hidráulica	67
3.3.2 Resistência à Permeação	67
3.3.3 Fluxo Crítico	68
3.3.4 Avaliação do Mecanismo de <i>Fouling</i>	68
3.4 Limpeza Química da Membrana.....	69

3.5 Solução de Alimentação do MBR.....	69
3.6 Metodologia Experimental.....	71
3.6.1 Compactação da Membrana.....	71
3.6.2 Determinação da Condição Ideal de Aeração.....	72
3.6.3 Determinação dos Tempos de Permeação/Retrolavagem.....	73
3.6.4 Avaliação da Concentração de Lodo Ativado.....	73
3.6.5 Avaliação do Novo Efluente Sintético.....	74
3.6.6 Experimentos de Longa Duração.....	74
3.6.7 Adsorção de EPS.....	75
Resultados e Discussão.....	79
4.1 Montagem e Pré-operação do Sistema de MBR.....	79
4.2 Construção dos Módulos de Membranas.....	88
4.3 Estudos Utilizando o MBR.....	90
4.3.1 Compactação da Membrana.....	90
4.3.2 Avaliação do Fluxo Crítico.....	92
4.3.3 Determinação da Condição Ideal de Aeração.....	93
4.3.4 Determinação dos Tempos de Permeação/Retrolavagem.....	101
4.3.5 Avaliação da Concentração de Lodo Ativado.....	104
4.3.6 Avaliação do Novo Efluente Sintético.....	109
4.3.7 Experimentos de Longa Duração.....	110
4.4 Avaliação dos Mecanismos de <i>Fouling</i>	114
4.5 Adsorção de EPS.....	118
Conclusões e Sugestões.....	131
5.1 Conclusões.....	131
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	133
Referências Bibliográficas.....	135
Anexo A: Conexões Elétricas do Equipamento de MBR.....	143
Anexo B: Rotina Lógica do PLC.....	149
Anexo C: Técnicas de Análise.....	161
C.1 Método de Lowry.....	161
C.2 Método Dubois - Fenol-Sulfúrico.....	162
Anexo D: Dados Experimentais.....	165
D.1 Calibração de Equipamentos.....	165
D.2 Compactação da Membrana e Fluxo Crítico.....	169
D.3 Experimentos com o MBR.....	171
D.4 Testes de Adsorção.....	179

Lista de Figuras

Figura 2.1: Módulo de membranas externo ao tanque de aeração.....	14
Figura 2.2: Módulo de membranas submerso no tanque de aeração.....	14
Figura 2.3: Diagrama de um biorreator com membranas.....	17
Figura 2.4: Diagrama de um tratamento de efluentes convencional.....	17
Figura 2.5: Ilustração do conceito de fluxo limite.....	21
Figura 2.6: Ilustração do conceito de polarização por concentração.....	22
Figura 2.7: Fatores que afetam o <i>fouling</i>	25
Figura 2.8: Fracionamento da camada de <i>fouling</i>	37
Figura 2.9: Exemplo de fluxo crítico retirada do artigo de Han <i>et al.</i> (2005).	43
Figura 3.1: Ilustração esquemática do sistema de biorreator com membranas.	57
Figura 3.2: Tela demonstrativa da interface gráfica do sistema de biorreator com membranas durante um processo de operação contínua.	59
Figura 3.3: <i>Niple</i> utilizado para a colagem das membranas.	61
Figura 3.4: Fotografia do feixe de membranas.	62
Figura 3.5: Fotografias do aerador utilizado para o sistema de MBR.	63
Figura 3.6: Representação esquemática das etapas de extração dos EPS.....	75
Figura 3.7: Equipamento de filtração por membranas utilizado nos testes de adsorção de EPS.....	76
Figura 4.1: Ilustração esquemática do sistema de biorreator com membranas..	80
Figura 4.2: Ilustração da interface gráfica: caixa de “Condições de Processo” do modo “Operação”.....	83
Figura 4.3: Ilustração da interface gráfica: Caixa de “Condições de Processo” do modo “Caracterização”.	83
Figura 4.4: Ilustração da interface gráfica: Caixa de “Acionamento de Equipamentos” do modo “Manutenção”.....	84
Figura 4.5: Vazão de permeado <i>versus</i> tempo para avaliação da precisão da medida. ...	85
Figura 4.6: Curva de calibração utilizada para correção da vazão média para a vazão real.....	86
Figura 4.7: Dados de vazão <i>versus</i> tempo: valor medido, valor real e média móvel.	87
Figura 4.8: Pressão absoluta <i>versus</i> tempo em testes de mudança de <i>set point</i> de pressão.....	87
Figura 4.9: Vazão <i>versus</i> tempo em testes de mudança de <i>set point</i> de vazão, onde a pressão é a variável de controle e a vazão a variável controlada.	88
Figura 4.10: Fotos dos módulos obtidos por duas técnicas de colagem diferentes.	89
Figura 4.11: Experimentos de compactação da membrana..	91
Figura 4.12: Avaliação do fluxo crítico utilizando o sistema de MBR.	93
Figura 4.13: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação em diferentes intensidades de aeração.	94
Figura 4.14: Curvas de permeabilidade hidráulica para a membrana utilizada nos experimentos de aeração.	99
Figura 4.15: Fotografia do feixe de membranas apresentando acúmulo de lodo na parte inferior do feixe.....	100
Figura 4.16: Alteração da disposição do feixe de membranas de A (módulo inicial) para B (módulo mais curto).	100

Figura 4.17: Testes de permeação em diferentes condições de permeação/ retrolavagem.....	102
Figura 4.18: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação em diferentes condições de concentração de lodo.	105
Figura 4.19: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para o teste de permeação de efluente.	106
Figura 4.20: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação B, C e D.....	107
Figura 4.21: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação com o novo efluente sintético em diferentes condições de permeação/retrolavagem.	110
Figura 4.22: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação de longa duração nas melhores condições operacionais encontradas.	111
Figura 4.23: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação de longa duração com mudança da pressão operação.....	112
Figura 4.24: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação de longa duração utilizando módulos de membrana com o dobro da área de permeação.	113
Figura 4.25: Fluxo permeado normalizado <i>versus</i> tempo para o exemplo de ajuste dos modelos de Hermia aos dados experimentais.....	115
Figura 4.26: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 1 e 2.....	120
Figura 4.27: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção realizados por Zhang <i>et al.</i> (2008).	120
Figura 4.28: Dados de fluxo permeado do teste de adsorção 1.	122
Figura 4.29: Exemplo ilustrativo dos fenômenos que causam a redução de permeabilidade.	122
Figura 4.30: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 3, 4 e 5.....	124
Figura A.1: Conexões elétricas do equipamento que utilizam a voltagem de 24 V.....	145
Figura A.2: Conexões do equipamento que utilizam a voltagem de 220 V	146
Figura A.3: Caixa de conexões elétricas que interliga todos os equipamentos envolvidos	147
Figura C.1: Curva de calibração do método Lowry utilizando o padrão BSA.....	164
Figura C.2: Curva de calibração do método Dubois utilizando o padrão glicose.	164

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características dos lodos utilizados no trabalho de Meng e Yang (2007)....	36
Tabela 2.2: Causas e efeitos relacionados à formação de flocos	41
Tabela 3.1: Características operacionais das membranas.....	60
Tabela 3.2: Características químicas dos efluentes domésticos.....	69
Tabela 3.3: Típica composição química de bactérias.....	70
Tabela 3.4: Composição do efluente semi-sintético.	71
Tabela 3.5: Condições operacionais dos testes de adsorção de EPS.	77
Tabela 4.1: Comparação dos valores médios das medidas de vazão com os valores reais e o desvio padrão das medidas em relação à média.	85
Tabela 4.2: Concentração média de EPS _c , EPS _p e EPS total dos lodos ativados utilizados nos testes de aeração.....	97
Tabela 4.3: Resultados de DQO para o permeado, concentrado e a remoção de DQO nos experimentos de permeação para diferentes condições de aeração.	98
Tabela 4.4: Permeabilidade hidráulica da membrana utilizada nos experimentos de aeração.....	99
Tabela 4.5: Análises da eficiência de remoção de DQO nos experimentos de permeação para diferentes condições de permeação/retrolavagem.	104
Tabela 4.6: Concentração média de EPS _c , EPS _p e EPS total dos lodos ativados utilizados nos testes de permeação/retrolavagem	104
Tabela 4.7: Medidas de DQO de amostras coletadas durante o Teste D.....	108
Tabela 4.8: Massa molar dos componentes do soro de leite e composição média destes componentes.....	108
Tabela 4.9: Parâmetros determinados na estimação dos modelos de Hermia.	116
Tabela 4.10: Ilustração e equação dos diferentes modelos de formação de <i>fouling</i>	117
Tabela 4.11: Concentração de EPS e DQO das amostras coletadas durante a avaliação do 4 ponto experimental do teste de adsorção 1.	121
Tabela 4.12: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de redução de permeabilidade ao modelo de adsorção.	125
Tabela 4.13: Dados de redução de permeabilidade devido a adsorção de EPS para diferentes membranas (Tabela adaptada do trabalho de Zhang <i>et al.</i> , 2008).....	127
Tabela 4.14: Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados redução de permeabilidade, obtidos por Zhang <i>et al.</i> (2008), ao modelo de adsorção.	128
Tabela D.1: Dados de vazão <i>versus</i> tempo utilizados na calibração do medidor de vazão (Figura 4.5).	165
Tabela D.2: Dados de vazão <i>versus</i> tempo: valor medido, valor real e média móvel (Figura 4.7).	166
Tabela D.3: Pressão absoluta <i>versus</i> tempo em testes de mudança de <i>set point</i> de pressão (Figura 4.8).	167
Tabela D.4: Vazão <i>versus</i> tempo em testes de mudança de <i>set point</i> de vazão, onde a pressão é a variável de controle e a vazão a variável controlada (Figura 4.9)...	168
Tabela D.5: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de compactação da membrana (Figura 4.11).....	169
Tabela D.6: Avaliação do fluxo crítico utilizando o sistema de MBR (Figura 4.12)...	170
Tabela D.7: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação em diferentes intensidades de aeração (Figura 4.13).....	171

Tabela D.8: Dados das curvas de fluxo permeado de água <i>versus</i> pressão transmembrana para a membrana utilizada nos experimentos de aeração (Figura 4.14).	172
Tabela D.9: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de permeação em diferentes condições de permeação/retrolavagem (Figuras 4.17).....	173
Tabela D.10: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de avaliação da concentração do lodo ativado (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20).	174
Tabela D.11: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de avaliação do novo efluente sintético (Figura 4.21).	175
Tabela D.12: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de longa duração (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24).	176
Tabela D.13: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de longa duração (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24) (continuação).	177
Tabela D.14: Fluxo permeado <i>versus</i> tempo para os testes de longa duração (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24) (continuação).	178
Tabela D.15: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 1 e 2 (Figura 4.26).....	179
Tabela D.16: Dados fluxo permeado do teste de adsorção 1 (Figura 4.28).....	179
Tabela D.17: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 3, 4 e 5 (Figura 4.30).....	180

Lista de Símbolos

A	área (m^2)
C	concentração de soluto ($kg.m^{-3}$)
C_{esg}^*	concentração de saturação de OD efluente ($mg\ O_2.L^{-1}$)
C_a	concentração do oxigênio dissolvido no meio líquido ($mg.L^{-1}$)
C_a^*	concentração de saturação de oxigênio dissolvido ($mg.L^{-1}$)
C_b	concentração de soluto do seio da solução ($kg.m^{-3}$)
C_{esg}	concentração de OD do efluente no tanque de aeração ($mg\ O_2.L^{-1}$)
C_p	concentração de soluto da corrente permeada ($kg.m^{-3}$)
C_V	carga orgânica volumétrica ($kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$)
C_w	concentração de soluto na superfície da membrana ($kg.m^{-3}$)
D	difusividade mássica ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
f	redução de permeabilidade (%)
F	redução de permeabilidade máxima (%)
F/M	carga orgânica mássica ($kgDQO.kgSSV^{-1}.d^{-1}$)
J_l	fluxo permeado líquido ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
J_o	fluxo permeado inicial ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
J_p	fluxo permeado ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
J_r	fluxo de massa de retorno ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
J_{ss}	fluxo permeado no estado estacionário ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
J_v	fluxo de massa de permeado ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
J_V	fluxo volumétrico de solvente ($m.s^{-1}$)
K	constante do modelo de Hermia
k	taxa específica de utilização de substrato ($L.mgSSV^{-1}.s^{-1}$)
K_c	constante do modelo de Hermia para bloqueio completo (m^{-1})
K_f	constante de velocidade do modelo de adsorção de EPS (h^{-1})
K_i	constante do modelo de Hermia para bloqueio intermediário (m^{-1})
K_{La}	coeficiente global de transferência de oxigênio (s^{-1})
K_m	constante de afinidade dos sítios ativos do modelo de Langmuir
K_p	constante do modelo de Hermia para bloqueio padrão ($m^{-1/2}.s^{-1/2}$)
K_S	constante de meia saturação de Monod ($mg\ DQO.L^{-1}$)
K_t	constante do modelo de Hermia para formação de torta ($s.m^{-2}$)
L_p	permeabilidade de água da membrana ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)
m	massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente (adimensional)
M	máxima massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente
n	constante do modelo de Hermia
N	taxa mássica de oxigênio transferida ($kg\ O_2.s^{-1}$)

N_o	taxa mássica de oxigênio transferida para água pura ($\text{kg O}_2.\text{s}^{-1}$)
Q	taxa volumétrica de efluente ($\text{L}.\text{s}^{-1}$)
Q_p	taxa volumétrica de permeado ($\text{L}.\text{s}^{-1}$)
Q_{PR}	taxa volumétrica do processo de permeação ($\text{L}.\text{s}^{-1}$)
Q_{RL}	taxa volumétrica de retrolavagem ($\text{L}.\text{s}^{-1}$)
R	resistência a permeação (m^{-1})
R_p	raio do poro (m)
r_s	taxa de geração volumétrica de substrato ($\text{mgDQO}.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
S	concentração do substrato ($\text{mg DQO}.\text{L}^{-1}$)
S_o	concentração de substrato na entrada do reator ($\text{mgDQO}.\text{L}^{-1}$)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	tempo (s)
t_{PLX}	tempo de retrolavagem ou de relaxação (s)
t_{PR}	tempo de permeação (s)
TRH	tempo de retenção hidráulico (h)
V	volume do reator (L)
V_p	volume de permeado (m^3)
W	vazão de biomassa concentrada extraída do decantador ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)
x	concentração da biomassa ($\text{mgSSV}.\text{L}^{-1}$)
x_u	concentração da biomassa decantada ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)
Y	coeficiente de produção celular ($\text{kgSSV}.\text{kgDQO}^{-1}$)
α	fator de correção de K_La para o efluente (adimensional)
δ	camada de polarização por concentração (m)
ε	porosidade superficial da membrana (adimensional)
ΔP	diferença de pressão transmembrana (Pa)
Δx	espessura da membrana (m)
dC/dx	gradiente de concentração mássico ($\text{kg}.\text{m}^{-3}.\text{m}^{-1}$)
θ	fator de correção de temperatura (adimensional)
θ_c	tempo de retenção de sólidos (d)
τ	fator de tortuosidade (adimensional)
μ	viscosidade do líquido (Pa.s)
μ_b	taxa de crescimento específico (d^{-1})
$\mu_{b.máx}$	taxa de crescimento específico máxima (d^{-1})

Lista de Abreviaturas

cEPS	EPS presente nas células da biomassa
DBO	demanda biológica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
EPS	substâncias poliméricas extracelulares
EPSc	fração de carboidratos do EPS
EPSp	fração de proteínas do EPS
IVL	índice volumétrico de lodo
MBR	biorreator com membranas
MF	microfiltração
OD	oxigênio dissolvido
PLC	controlador lógico programável
PSM	processo de separação por membranas
PTM	pressão transmembrana
SDT	sólidos dissolvidos totais
sEPS	EPS presente solúvel no lodo
SMBR	biorreator com membranas submersas
SSF	sólidos suspensos fixos
SST	sólidos suspensos totais
SSV	sólidos suspensos voláteis
ST	sólidos totais
TCE	tratamento convencional de efluentes
TRC	tempo de retenção de celular
TRH	tempo de retenção hidráulico
UF	ultrafiltração

Capítulo 1

Introdução

A água é um insumo essencial utilizado em indústrias, atividades domésticas e agrícolas. Ela é fundamental para o transporte de energia, de sais minerais e de outras substâncias em geral. Entretanto, apesar da água ser abundante na superfície terrestre, o uso indiscriminado deste bem pode acarretar na sua escassez.

Devido a esta preocupação crescente sobre a economia da água e também das restrições da legislação, o reúso de águas servidas tem entrado em pauta no contexto mundial. Uma das alternativas para alcançar este objetivo é integrar as atividades de modo que a água de rejeito de um processo seja utilizada diretamente em outro processo que necessite água de menor qualidade. Esta alternativa permite uma economia significativa de água, preservando as fontes de suprimento (poços e águas de superfície). Outra alternativa interessante é a reutilização da água em um ciclo fechado, ou seja, todo efluente gerado deve ser tratado, utilizando um processo adequado, e reutilizado no mesmo processo.

Um processo que possibilita o tratamento da água para reúso é a associação da tecnologia de separação por membranas ao processo convencional de lodos ativados. Este conjunto de processos é denominado Biorreator com Membranas (MBR).

A integração da tecnologia de separação por membranas em processos convencionais de lodos ativados representa uma inovação importante na evolução da tecnologia de tratamento biológico de efluentes. Em comparação com as técnicas convencionais, os reatores

com membranas produzem efluente de melhor qualidade, uma vez que retêm completamente a biomassa. Isso torna possível o controle do tempo de retenção celular de forma independente do tempo de retenção hidráulica. Além disso, a degradação dos poluentes é muito mais eficiente em função da maior concentração de microorganismos no sistema.

Contrastando com as estações de tratamento convencionais, as unidades MBR são extremamente compactas. Este aspecto é particularmente importante para as grandes metrópoles, onde o espaço físico disponível para a instalação de unidades de tratamento de esgoto sanitário, ou mesmo industrial, é bastante reduzido. Quando comparado com o tratamento biológico convencional, o sistema de biorreatores com membranas apresenta uma baixa produção de lodo e uma maior resistência às flutuações da alimentação.

Entre todas estas vantagens, a que mais se destaca é a capacidade de obter um efluente tratado com uma excepcional qualidade que pode ser reutilizada no processo produtivo, diminuindo, desta forma, a captação de água e a geração de efluentes.

Entretanto, uma das principais limitações dos processos de separação por membranas continua sendo a formação de incrustações, o que tem como conseqüências a redução do fluxo permeado, um alto consumo de energia e a necessidade de limpezas freqüentes das membranas ou mesmo a substituição das mesmas. Esta limitação tem alavancado o desenvolvimento de inúmeros estudos.

Um conceito já aceito é que membranas hidrofóbicas são mais suscetíveis as incrustações devidas à natureza hidrofóbica do lodo, e por este motivo novos materiais têm sido introduzidos para produção de membranas mais hidrofílicas.

Neste contexto, devido ao crescente interesse em tecnologias que proporcionem economia de água através do reúso, o objetivo deste trabalho é estudar a utilização da membrana de poli(éter-imida) no processo de biorreatores com membranas no tratamento de efluentes. Pretende-se também, obter efluentes tratados com qualidade igual ou superior a inicialmente introduzida em um processo industrial.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar se a membrana de poli(éter-imida) é adequada na utilização de MBRs com módulo submerso e sistema de retrolavagem com água. Entre os

objetivos específicos pretende-se avaliar a condição ótima de aeração e a frequência de retrolavagem, avaliar a eficiência do MBR no tratamento do efluente e estudar a adsorção de EPS (substâncias poliméricas extracelulares) na membrana de poli(éter-imida).

O trabalho pode ser dividido em três fases distintas, descritas brevemente. Na primeira etapa foram estudados os biorreatores com membranas e os parâmetros envolvidos neste processo. Em seguida iniciou-se a aquisição e montagem do sistema de MBR e a automação do sistema para realização de experimentos de longa duração.

Na segunda fase foram realizados experimentos para avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais no controle das incrustações. Nesta avaliação, adotou-se a técnica de retrolavagem com água e estudou-se a intensidade de aeração, a frequência de retrolavagem, a influência da concentração de efluente e de lodo ativado.

Finalmente, na terceira fase, foi estudada a adsorção de EPS, extraídos do lodo ativado, na membrana de poli(éter-imida). Neste estudo a adsorção foi avaliada pela redução de permeabilidade hidráulica em experimentos de permeação da solução de EPS.

O presente trabalho está estruturado da forma descrita a seguir. No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos dos processos de separação por membranas e do tratamento de efluente com lodos ativados. Uma revisão bibliográfica sobre incrustações das membranas foi realizada enfocando no processo de biorreatores com membranas. Entre os aspectos que influenciam nas incrustações, foram estudados os fatores relacionados à membrana, à biomassa e às condições operacionais.

No Capítulo 3 é apresentado o sistema de biorreator com membranas utilizado neste trabalho, os métodos analíticos para caracterização dos efluentes, as técnicas utilizadas para a caracterização da membrana, a técnica de limpeza das membranas e a composição do efluente semi-sintético adotado.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados relativos à montagem do biorreator, ao estudo de controle das incrustações e ao estudo de adsorção de EPS. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos dos processos de separação por membranas e do tratamento de efluente com lodos ativados. Uma revisão bibliográfica das incrustações das membranas foi realizada enfocando no processo de biorreatores com membranas. Entre os aspectos que influenciam nas incrustações, foram estudados os fatores relacionados à membrana, à biomassa e às condições operacionais.

2.1 Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes líquidos visa diminuir ou remover os poluentes presentes em uma solução aquosa. Ele pode ser realizado através de processos físicos, químicos e biológicos de forma individual ou uma combinação destes processos. De forma geral, o tratamento de efluentes pode ser dividido em tratamento primário, secundário e terciário.

O tratamento primário tem como objetivo a remoção dos sólidos suspensos e a separação de materiais sobrenadantes (óleos e gorduras). Esta remoção se dá geralmente por métodos físicos, tais como a sedimentação e a flotação. Na grande maioria dos casos, a principal função do tratamento primário é preparar o efluente para o tratamento posterior (ou secundário), a fim de aumentar a sua eficiência.

O tratamento secundário, por sua vez, atua diretamente na remoção de compostos solúveis e sólidos suspensos biodegradáveis. Os processos utilizados no tratamento secundário podem ser subdivididos em tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios. No tratamento aeróbio a remoção se dá pela incorporação dos poluentes solúveis nas células dos microorganismos que posteriormente são removidos pelo decantador secundário. Já no tratamento anaeróbio as bactérias consomem o substrato produzindo gases, em especial o metano, que são removidos do sistema. O processo biológico escolhido vai depender do volume de efluente a ser tratado, da biodegradabilidade deste e da disponibilidade de espaço físico.

O tratamento terciário ou tratamento avançado é destinado à remoção de contaminantes específicos ou a fim de proporcionar o reúso do efluente como fonte de água. Algumas operações comuns do tratamento terciário são a remoção de fósforo através da coagulação química, a remoção do nitrogênio através de reações de nitrificação-desnitrificação em reatores biológicos, a remoção de resíduos orgânicos ou compostos que conferem cor ao líquido através da adsorção com carbono ativado e a remoção de solutos dissolvidos através de processos de separação com membranas.

2.2 Processo de Lodos Ativados

O processo de lodos ativados foi descoberto acidentalmente na Grã-Bretanha em 1913 por Gilbert John Fowler quando foram realizados experimentos que produziram um efluente altamente tratado. Acreditando que o lodo tinha sido ativado (de forma semelhante ao carvão ativado), o processo foi nomeado de lodo ativado. O que realmente tinha ocorrido foi posteriormente compreendido, isto é, havia sido criado um meio para concentrar organismos biológicos. Atualmente a tecnologia de lodos ativados é a mais difundida para o tratamento de águas residuárias.

O lodo ativado pode ser definido como uma massa ativa de microorganismos capazes de estabilizar os contaminantes presentes no efluente. O processo se baseia na oxidação da matéria orgânica por bactérias aeróbias em um tanque com aeração. O conteúdo do tanque é posteriormente direcionado ao decantador, onde parte do lodo sedimentado é retornada ao

tanque de aeração como forma de reativação da população de bactérias, aumentando-se assim a eficiência do processo.

Para um reator descontínuo de volume constante, a conversão da matéria orgânica em massa microbológica pode ser expressa em função da própria concentração de microorganismos num dado instante de acordo com a função de Monod. A taxa de crescimento do lodo ativado é definida empiricamente como uma equação diferencial de primeira ordem, conforme Equação 2.1:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_b \cdot x \quad (2.1)$$

onde x é a concentração de microorganismos (ou sólidos suspensos voláteis) (mgSSV.L^{-1}) e μ_b é a taxa (ou velocidade) de crescimento específico (d^{-1}).

A taxa de crescimento específico é função do substrato e pode ser expressa segundo a Equação 2.2:

$$\mu_b = \mu_{b \text{ máx}} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad (2.2)$$

onde $\mu_{b \text{ máx}}$ representa a taxa de crescimento específico máxima (d^{-1}), S é a concentração do substrato (mg DQO.L^{-1}) e K_S é a constante de meia saturação de Monod para remoção de matéria orgânica (mg DQO.L^{-1}). K_S representa o valor da concentração de substrato para o qual a taxa de crescimento seja a metade da taxa de crescimento máxima.

A conversão de matéria orgânica pode ser relacionada com o consumo de substrato através de um fator de proporcionalidade denominado de coeficiente de produção celular (Y) (kgSSV.kgDQO^{-1}), conforme a Equação 2.3:

$$\frac{dx}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} \quad (2.3)$$

Para um reator de mistura perfeita com volume constante, o balanço de massa para o substrato é dado pela Equação 2.4:

$$\frac{dS}{dt} \cdot V = Q \cdot (S_o - S) - r_s \cdot V \quad (2.4)$$

onde Q é a taxa volumétrica de efluente ($L \cdot s^{-1}$), V é o volume do reator (L), S_o é a concentração de substrato na entrada do reator ($mgDQO \cdot L^{-1}$) e r_s representa taxa de geração volumétrica de substrato ($mgDQO \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) que pode ser expressa, para o caso de substrato limitante, pela Equação 2.5:

$$r_s = k \cdot x \cdot S \quad (2.5)$$

onde k é denominada taxa específica de utilização de substrato ($L \cdot mgSSV^{-1} \cdot s^{-1}$).

Substituindo a equação de taxa de geração volumétrica de substrato, Equação 2.5, no balanço de massa para reator de mistura perfeita, Equação 2.4, tem-se, no estado estacionário, a equação do modelo de degradação do substrato, conforme Equação 2.6:

$$S = \frac{S_o}{1 + k \cdot x \cdot t} \quad (2.6)$$

Também é importante conhecer o consumo de oxigênio necessário para manutenção do processo. A massa real de oxigênio transferida para o reator pelo sistema de aeração por unidade de tempo deve ser igual ou superior à taxa de consumo de oxigênio pelos microorganismos.

A taxa de transferência de oxigênio do sistema de aeração, para o tanque contendo água pura, pode ser expressa pela Equação 2.7:

$$\frac{dC_a}{dt} = K_L a_{\acute{a}gua} \cdot (C_a^* - C_a) \quad (2.7)$$

onde $K_L a$ é coeficiente global de transferência de oxigênio (s^{-1}), C_a^* é a concentração de saturação de oxigênio dissolvido ($mg \cdot L^{-1}$) e C_a é concentração do oxigênio dissolvido no meio líquido ($mg \cdot L^{-1}$).

Assumindo C_a^* constante e integrando a Equação 2.7, obtém-se a Equação 2.8:

$$\ln(C_a^* - C_a) = -K_L a_{\acute{a}gua} \cdot t + constante \quad (2.8)$$

Desta maneira, obtém-se o valor do coeficiente global de transferência de oxigênio do sistema estudado; de posse deste dado é possível determinar a massa de oxigênio transferida por unidade de tempo (N_o) para água pura, utilizando a Equação 2.9:

$$N_o = K_L a_{\acute{a}gua} \cdot V \cdot (C_a^* - C_a) \quad (2.9)$$

A transferência de oxigênio, entretanto, não será realizada para água pura, mas para lodo ativado, logo $K_L a$ deve ser corrigido pelo fator α que, segundo dados encontrados na literatura, varia em torno de 0,8 a 0,9 para lodos ativados. Além disso, o valor de $K_L a$ é estabelecido para 20°C e deve ser corrigido para a temperatura do meio líquido no tanque de aeração pelo fator $\theta^{(T-20)}$ onde o valor de θ usualmente utilizado é de 1,024.

Além disso, deve ser considerado que o $K_L a$ foi determinado para concentração de oxigênio dissolvido (OD) na água pura e a concentração de saturação no lodo ativado é diferente. Por isso, costuma-se considerar, em sistemas de lodos ativados, a concentração de saturação de OD no tanque de aeração como aproximadamente 95% da concentração de saturação na água limpa.

Desta forma, levando-se em conta todas as correções que devem ser feitas para a determinação da massa real de oxigênio transferida para o tanque de aeração pelo aerador por unidade de tempo (N), obtém-se a Equação 2.10:

$$N = K_L a_{\acute{a}gua} \cdot V \cdot (C_a^* - C_a) \cdot \left(\frac{C_{esg}^* - C_{esg}}{C_a^*} \right) \cdot \alpha \cdot \theta^{(T-20)} \quad (2.10)$$

onde N representa a massa de oxigênio real transferida para o tanque de aeração ($\text{kg O}_2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_{esg}^* é a concentração de saturação de OD na temperatura do líquido no tanque de aeração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (onde $C_{esg}^* = 0,95 C_a^*$), C_{esg} é a concentração de OD do efluente no tanque de aeração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e T é a temperatura do líquido no tanque de aeração ($^{\circ}\text{C}$).

É importante relatar, ainda, que C_{esg} deve ser suficientemente alto a fim de que o oxigênio não seja um reagente limitante no processo de degradação da matéria orgânica.

Bailey e Ollis (1986) apresentam valores de concentrações críticas de oxigênio onde abaixo destes valores a degradação da matéria orgânica é comprometida; para os microorganismos citados por estes autores a concentração crítica situa-se entre 0,3 e 0,7 ppm de O₂. De forma geral, os valores de C_{esg} utilizados em estações de tratamento são entre 1 e 2 ppm de O₂, garantindo, desta forma, uma concentração de oxigênio suficiente para o processo.

Para o perfeito funcionamento dos processos de biodegradação que ocorrem nos reatores biológicos deve-se ainda considerar alguns parâmetros operacionais, tais como: a carga orgânica (mássica ou volumétrica), o tempo médio de retenção de sólidos, a sedimentabilidade do lodo e o tempo de retenção hidráulica.

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é um dos parâmetros fundamentais para o projeto e operação de biorreatores. Ele é geralmente expresso em horas e definido pela Equação 2.11:

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (2.11)$$

Normalmente, o custo do tratamento é proporcional ao TRH. No entanto, há restrições quanto ao uso de tempos de retenção hidráulica reduzidos, visto que a capacidade de processamento de picos de carga orgânica diminui. Além disso, a redução de TRH deveria ser compensada por um aumento na concentração de biomassa, de forma a produzir uma biodegradação eficiente, o que não se consegue obter nos sistemas convencionais.

A carga orgânica mássica (A/M) é a relação entre a massa de substrato que é alimentada diariamente no reator e a massa de microorganismos contida nesse reator, e é expresso em kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹, conforme Equação 2.12:

$$\frac{A}{M} = \frac{Q \cdot S_o}{V \cdot x} \quad (2.12)$$

Segundo Metcalf e Eddy (1979) valores usuais da relação A/M para o tratamento convencional de efluentes (TCE) variam entre 0,2 – 1,0 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹. Nos processos de lodos ativados com baixas cargas orgânicas mássicas obtêm-se altas eficiências de degradação, com baixa produção de biomassa, sendo que esta se torna mais mineralizada às

custas de um maior consumo de oxigênio, quando comparados com processos operando com altas cargas.

A carga volumétrica (C_V), apresentada pela Equação **2.13** e expressa em $\text{kg}\cdot\text{DQO}$ ou $\text{kg}\cdot\text{DBO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, é uma variável menos importante que a relação A/M, mas fornece informação da quantidade mínima de oxigênio requerida no tanque de aeração para degradação do substrato. Os valores de carga volumétrica recomendados para o TCE, segundo Metcalf e Eddy (1979), variam entre $0,8 - 2,0 \text{ kgDBO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

$$C_V = \frac{Q \cdot S_o}{V} \quad (2.13)$$

Em um biorreator, a concentração microbiana é uma variável de processo importante, visto que esta apresenta uma dependência com a taxa de degradação. A concentração de biomassa pode ser controlada pelo reciclo do lodo adensado nos decantadores. Neste contexto, a utilização da variável tempo de retenção celular (TRC) ou idade do lodo pode ser utilizada para este controle. Ela é definida pela relação entre a massa microbiana presente no reator e a massa extraída diariamente do processo, como mostra a Equação **2.14**, e corresponde ao tempo médio de retenção celular dentro do reator, expresso em dias.

$$\text{TRC} = \frac{V \cdot x}{W \cdot x_u} \quad (2.14)$$

onde W representa a vazão da corrente concentrada em biomassa extraída do decantador ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$) e x_u é a concentração do lodo decantado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

De forma geral, um valor elevado de TRC resulta em degradação mais eficiente, e por consequência, em menor tamanho do reator e em menor custo. Se o TRC for reduzido para um valor menor do que o tempo médio de geração celular, a biomassa será totalmente arrastada do reator. Nos casos envolvendo MBRs, não há arraste de biomassa, pois esta fica retida pelas membranas. Logo, como a etapa de decantação não é necessária, a Equação **2.14** se reduz a Equação **2.15**, uma vez que a concentração de sólidos no reator é igual à concentração da porção retirada.

$$TRC = \frac{V}{W} \quad (2.15)$$

No processo convencional, o TRC costuma ser mantido em torno de 4 - 10 dias e no processo de aeração prolongada entre 20 e 30 dias (METCALF e EDDY, 1979). Em MBR encontram-se trabalhos utilizando TRC maior que 1 ano e, normalmente, são reconhecidos como tempo infinito (CHUA, ARNOT e HOWELL, 2002, ROSENBERGER *et al.*, 2002, HAN, *et al.*, 2005, LE-CLECH *et al.*, 2003).

O índice volumétrico do lodo (IVL) é um bom parâmetro para avaliação das condições da biomassa, embora a sedimentabilidade do lodo não seja um fator fundamental para a operação dos MBR. O IVL é definido pela relação entre o volume de lodo após 30 min de decantação e a massa de sólidos presentes neste volume e é expresso em mL.g SSV⁻¹.

2.3 Biorreatores com Membranas

Os MBRs são o resultado da combinação do processo de tratamento biológico de efluentes e da separação por membranas. Estes processos são tecnicamente similares ao TCE, exceto pelo sistema de separação do lodo ativado e da água tratada. As membranas têm a função de reter a biomassa, substituindo os decantadores das estações de tratamento biológico convencionais, o que garante a produção de um efluente tratado com alta qualidade, uma vez que as membranas retêm totalmente a biomassa (HOLBROOK, MASSIE e NOVAK, 2005) e uma redução significativa da área ocupada pelas instalações de tratamento.

O processo foi introduzido no final dos anos 60, assim que as membranas comerciais de micro e ultrafiltração estavam disponíveis no mercado. O projeto original foi introduzido por Smith, DiGregorio e Talcott (1969) combinando o uso de reatores de lodo ativado com membranas operando em fluxo tangencial.

A idéia não atraiu muito interesse na época devido ao alto custo das membranas, bem como ao baixo valor econômico do produto e ao alto potencial de perda de desempenho devido às incrustações. A redescoberta do processo ocorreu em 1989 com a idéia de Yamamoto *et al.* (1989) de utilizar membranas submersas dentro do reator.

As membranas externas ao reator exigiam um espaço especial para as instalações, bem como altas pressões e velocidades tangenciais. Outro passo chave foi a aceitação de fluxos modestos e a idéia de uso de borbulhamento para controle das incrustações.

Muitos outros aprimoramentos foram sendo introduzidos desde os anos 90, bem como a redução significativa dos custos na produção das membranas que permitiu o uso deste processo na indústria.

Dois tipos de MBRs estão comercialmente disponíveis para o tratamento de efluentes domésticos ou industriais; ambos são ilustrados nas Figuras 2.2 e 2.1: com módulo externo ao tanque de aeração e módulo submerso ao tanque de aeração. Estes reatores podem ter os módulos de membrana em configuração tipo casco-tubo, placa e quadro ou fibra oca.

No reator com módulo externo, o conteúdo do reator é bombeado para os módulos, normalmente tubulares, e o processo opera em fluxo cruzado, ou seja, a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma.

A velocidade tangencial ao módulo promove a turbulência próxima à membrana necessária para arrastar as partículas sólidas que tenderiam a se depositar sobre a superfície da membrana e reduzir os efeitos de polarização por concentração. A velocidade de circulação dentro dos módulos tubulares é geralmente alta, segundo Ueda *et al.* (1997), de cerca de 4 m.s^{-1} , o que implica em alta perda de carga e, com isso, alto consumo energético, que pode ser até 10 vezes maior do que o dos processos convencionais de lodos ativados (BRINDLE e STEPHENSON, 1996).

Embora o MBR com módulo externo seja simples, estável e de fácil operação, apresenta um alto consumo energético para manter a diferença de pressão necessária à permeação, bem como para fornecer velocidade à suspensão. O alto cisalhamento produzido na circulação da suspensão pode, por sua vez, provocar a liberação de macromoléculas do interior das células para a solução, aumentando a concentração de compostos que podem ser adsorvidos nos poros das membranas, reduzindo o fluxo.

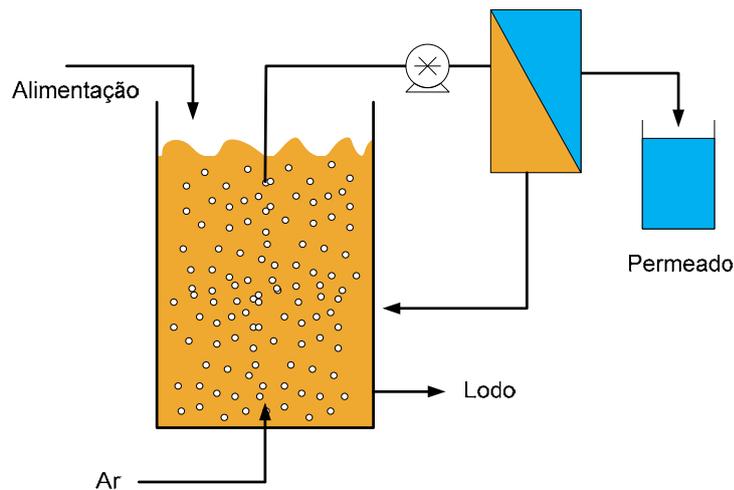


Figura 2.1: Módulo de membranas externo ao tanque de aeração.

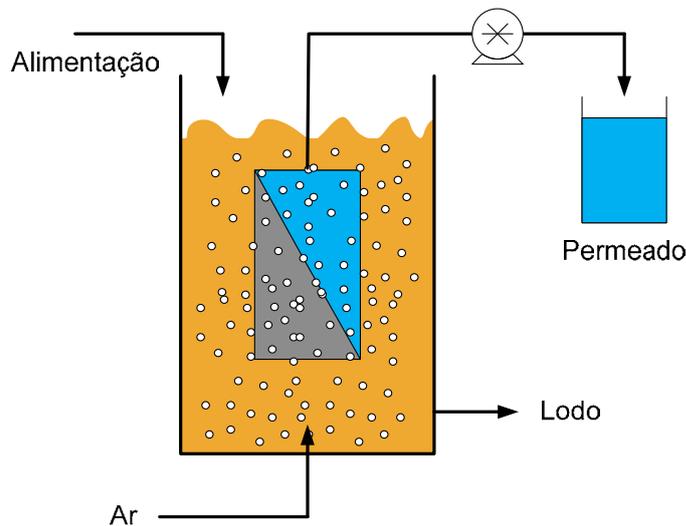


Figura 2.2: Módulo de membranas submerso no tanque de aeração.

No reator com módulo submerso (SMBR), o módulo ou feixe de membrana é imerso no tanque aerado e o conteúdo do biorreator está em contato com a superfície externa das membranas. O permeado é obtido através da sucção do conteúdo do reator que atravessa as paredes da membrana. Esta diferença de pressão que promove a separação pode ser provocada pela coluna de líquido no interior do reator e/ou aplicando-se vácuo no lado do permeado.

Os sistemas com membranas submersas utilizam, em geral, membranas tipo fibra oca ou placa plana. Enquanto as membranas planas são instaladas verticalmente, as fibras ocas podem ser instaladas vertical ou horizontalmente. Neste tipo de MBR, a aeração tem as

seguintes funções: manutenção da limpeza na superfície das membranas, fornecimento de oxigênio para a comunidade microbiana e manutenção da suspensão da biomassa no interior do reator.

O fluxo de bolhas ascendentes move-se axial ou transversalmente às fibras promovendo turbulência para minimizar o depósito de partículas na superfície da membrana, que gera um efeito similar ao do fluxo cruzado.

A força de cisalhamento exercida sobre a suspensão é bem menor do que aquela para os sistemas de módulo externo; como consequência, tem-se flocos de lodo ativado com melhores características. A turbulência existente no tanque aerado e o efeito das bolhas são suficientes para produzir condições de operação satisfatórias para manter o fluxo praticamente constante e a taxa de aumento da pressão transmembrana (PTM) relativamente baixa.

Segundo Ueda *et al.* (1997) e Cui, Chang e Fane (2003) os efeitos das bolhas são essenciais para limitar a formação de depósito na superfície das membranas. O fluxo permeado geralmente é baixo ($15-30 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), porém, relativamente constante. Segundo Bouhabila, Aïm e Buisson (1998), esse tipo de MBR pode operar em campanhas longas, com retrolavagens periódicas.

De acordo com Cui, Chang e Fane (2003), ao contrário das membranas planas, as fibras ocas são auto-suportadas, podem ser submetidas à retrolavagem vigorosa e a fabricação dos feixes é relativamente simples e econômica.

Os módulos de membranas submersas geralmente são denominados feixes de membranas, pois são utilizados arranjos de fibras sem uma carcaça envoltória. Para aplicações industriais, as fibras são arranjadas de modo que ambas as extremidades de cada fibra fiquem presas e seladas em uma resina sólida para evitar a contaminação do permeado, que é extraído pelo interior das fibras.

Uma das principais vantagens dos SMBRs é o baixo consumo energético. A energia necessária para produzir vácuo para estes biorreatores é, normalmente, menor do que a energia utilizada para os biorreatores de módulo externo, que utilizam bombas centrífugas ou de deslocamento positivo. No entanto, os fluxos permeados das SMBRs são menores em

comparação aos obtidos com os MBRs com módulo externo, pois, estes últimos, são capazes de operar com PTM maiores. Porém, os altos fluxos permeados implicam em maior propensão à redução de fluxo causada pela incrustação das membranas de reatores com módulo externo, o que causa um aumento na resistência ao transporte.

Entre as dificuldades na utilização de MBRs podem ser citados a polarização de concentração e as incrustações. Estas interações entre a membrana e o conteúdo do reator ocorrem em todos os processos de separação com membranas e reduzem o fluxo de permeado.

Normalmente, a técnica de operação empregada para manutenção do fluxo permeado estável consiste de permeação, obtida por sucção, alternada com retrolavagem, em que uma porção do permeado é bombeada no sentido inverso ao da permeação. Alguns autores utilizam, ao invés do permeado, ar para realizar a operação de retrolavagem. Períodos de relaxação da membrana, onde nenhuma operação é realizada, também têm sido utilizados para recuperação do fluxo permeado.

2.4 Comparação entre os Processo de MBR e de TCE

Em comparação com as técnicas convencionais de tratamento de efluentes, os biorreatores com membranas apresentam uma série de vantagens. Nas Figuras 2.3 e 2.4 são apresentados dois fluxogramas de tratamento de um mesmo efluente que servirão de exemplo para a comparação; um deles representa o sistema de MBR e outro representa o TCE.

A primeira comparação que pode ser feita é relativa ao número de etapas envolvidas em cada processo. Enquanto que no TCE são necessárias 7 etapas, no sistema de MBR são utilizadas apenas 4. Nos MBRs, as membranas substituem o decantador secundário e o filtro de areia do TCE, pois as membranas são capazes de reter completamente a biomassa produzindo um efluente tratado de melhor qualidade. Além disso, como o efluente tratado está livre de microorganismos, o processo elimina a necessidade de uma etapa de desinfecção.

Concentrações extremamente altas de biomassa são inaceitáveis em sistemas de TCE em função da possibilidade de problemas como a sobrecarga do processo de clarificação subsequente, bem como da dificuldade de transferência de quantidades de oxigênio adequadas.

Logo, no TCE, o dimensionamento do decantador secundário é dependente da concentração de biomassa no reator biológico e da sedimentabilidade do lodo. Como nos MBRs não é necessária esta preocupação com o decantador, é possível trabalhar com concentrações muito mais elevadas de biomassa no reator biológico, chegando a ser de 3 a 6 vezes maiores que nos TCEs. Por esta razão, pode-se trabalhar nos MBRs com cargas de efluentes maiores que no TCEs, o que torna possível, em alguns casos, a eliminação do decantador primário.

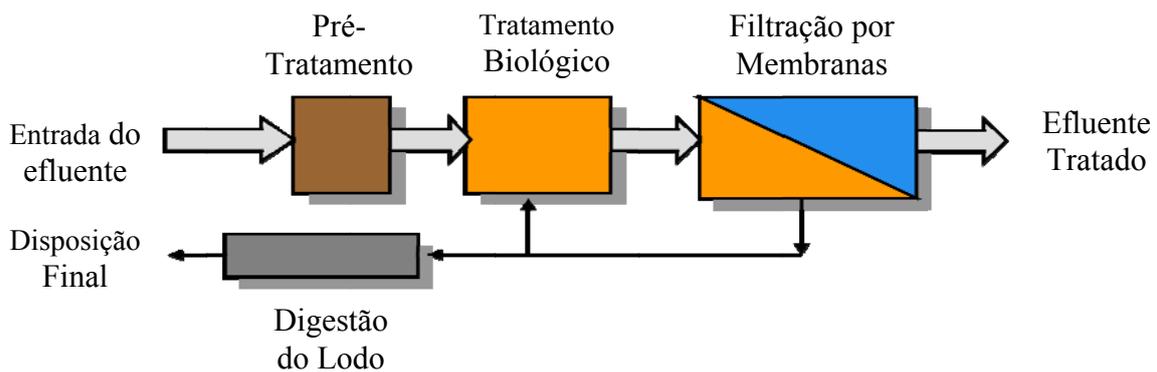


Figura 2.3: Diagrama de um biorreator com membranas.

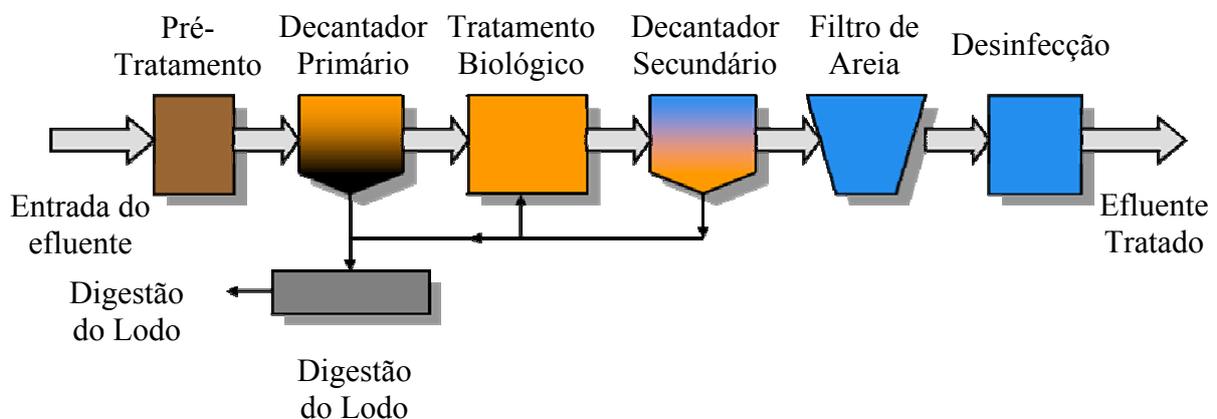


Figura 2.4: Diagrama de um tratamento de efluentes convencional.

A alta concentração de microorganismos no reator permite que picos de carga orgânica e cargas com toxicidades sejam aceitos com maior amenidade e macromoléculas de lenta degradação tenham mais chance de serem degradadas.

Com um número reduzido de etapas de tratamento e considerando que o volume do reator biológico do MBR será menor, devido à alta concentração de biomassa, os MBRs ocupam áreas muito menores que os TCEs, tornando menor o custo com relação à área e facilitando a sua instalação em regiões de grande concentração populacional, podendo ser instalado, inclusive, em condomínios e centros comerciais.

Ainda pode ser considerada a vantagem econômica e ambiental em relação à redução do uso de agentes químicos no processo de tratamento, tais como floculantes, coagulantes, produtos para correção de pH, desinfetantes, entre outros.

Entre as vantagens operacionais, pode ser citado o controle do TRC de forma totalmente independente do TRH, que permite a operação com concentrações mais altas de biomassa (em geral acima de 10.000 mg.L^{-1}); isto implica na degradação mais eficiente dos poluentes (baixa relação A/M, alimento por microorganismo) e uma menor geração de lodo (fase de respiração endógena, organismos são forçados a utilizar seu próprio protoplasma celular como fonte de substrato). *CHOI et al.* (2002) citam que a quantidade de lodo gerada é cerca de 50% menor que no processo de lodo ativado.

Em sistemas SMBRs, é possível operar com TRHs bastante baixos, da ordem de 2 a 3 horas, com desempenho bastante satisfatório e remoção de DQO superior a 90%. Observa-se também que, em muitas situações, os reatores são operados com valores de TRC maiores que um ano, produzindo um lodo final altamente mineralizado e sem odor.

2.5 Transporte através da Membrana

De forma geral, o processo de separação por membranas é operado em fluxo cruzado, ou seja, a permeação ocorre perpendicularmente à direção do escoamento do fluido no reator.

A operação em fluxo cruzado dá origem a duas correntes: o permeado, que é a fração do líquido que percola a membrana, e o concentrado, que retorna ao tanque de processo.

O fluxo permeado é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de tempo (Q_p) e unidade de área (A), conforme Equação **2.16**, sendo geralmente representado pela unidade $L.m^{-2}.h^{-1}$:

$$J_p = \frac{Q_p}{A} \quad (2.16)$$

Admitindo-se que a membrana seja inerte em relação ao solvente e que não se deforme pela ação da pressão, para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado de um solvente puro é diretamente proporcional à PTM e pode ser definido pela Equação **2.17**:

$$J_p = L_p \cdot \Delta P \quad (2.17)$$

onde ΔP é a PTM (atm) e L_p a permeabilidade da membrana ao solvente em questão ($L.m^{-2}.h^{-1}.atm^{-1}$).

No caso da Equação **2.17**, a força motriz que promove a formação de um fluxo permeado é a PTM. O desempenho do processo é medido através do fluxo permeado obtido em uma determinada PTM, sendo que o objetivo é obter o maior fluxo possível com menor PTM. A avaliação da permeabilidade também é utilizada para determinar a necessidade e a eficiência de limpezas.

Inevitavelmente, incrustações são formadas durante a etapa de permeação tornando necessários, nos processos de SMBRs, períodos de relaxação ou retrolavagem para a manutenção da estabilidade do fluxo permeado. A operação de retirada do permeado é interrompida para os procedimentos de limpeza, que podem variar de acordo com o fabricante e a extensão e o tipo de incrustação. A utilização das técnicas de relaxação e retrolavagem são relatadas por diversos autores como método de otimização do processo de filtração por membranas em MBRs (HONG *et al.*, 2002, CÔTÉ *et al.*, 1997, BOUHABILA, AÏM e BUISSON, 2001 e CHANG e JUDD, 2002).

Os períodos de relaxação permitem que os sólidos depositados soltem-se da superfície das fibras. Durante este período, a aeração não é interrompida para permitir a movimentação do conteúdo do reator e também para facilitar a remoção dos sólidos aderidos à superfície da membrana.

Na retrolavagem, uma parte do permeado armazenado é injetado por dentro das membranas, para remoção das incrustações das fibras. Esta retrolavagem também pode ser realizada com a utilização de ar ao invés de permeado.

Esses procedimentos de limpeza afetam o fluxo líquido do sistema definido anteriormente, mas podem ser corrigidos como demonstrado abaixo.

Durante o período de relaxação ou retrolavagem com ar, a remoção de permeado é interrompida e o fluxo líquido é dado pela Equação **2.18**:

$$J_l = J_p \cdot \left(\frac{t_{PR}}{t_{PR} + t_{PLX}} \right) \quad (2.18)$$

onde J_l é o fluxo líquido, J_p é o fluxo permeado, t_{PR} é o tempo em modo de processo de permeação e t_{RLX} é o tempo em modo de relaxação ou retrolavagem com ar.

No período da retrolavagem, o permeado é bombeado para as membranas e a Equação **2.18** torna-se a Equação **2.19**:

$$J_t = J_p \cdot \left(\frac{(t_{PR} \cdot Q_{PR}) - (t_{RL} \cdot Q_{RL})}{(t_{PR} + t_{RL}) \cdot Q_{PR}} \right) \quad (2.19)$$

onde t_{RL} é o tempo de retrolavagem, Q_{PR} é a vazão de processo e Q_{RL} é a vazão de retrolavagem.

Para o processo de separação por membranas, de forma geral, um aumento no fluxo permeado é atingido com um aumento da PTM, como ilustrado na Figura **2.5**. Entretanto, isto é válido somente para água pura. Para soluções, esta condição também é válida para baixas concentrações do soluto, para baixas pressões e para altas velocidades de escoamento, obedecendo à Equação **2.20** de Hagen-Poiseuille:

$$J_V = \frac{\varepsilon R_p^2 \Delta P}{8\mu\tau \Delta x} \quad (2.20)$$

$$L_P = \frac{\varepsilon R_p^2}{8\mu\tau \cdot \Delta x} \quad (2.21)$$

onde J_V é o fluxo volumétrico (de solvente) ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) através da membrana, sendo ΔP a diferença de pressão (Pa) e Δx a espessura da membrana (m). R_p é o raio do poro (m), μ é a viscosidade do líquido (Pa.s), ε é a porosidade superficial da membrana e τ é o fator de tortuosidade (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1).

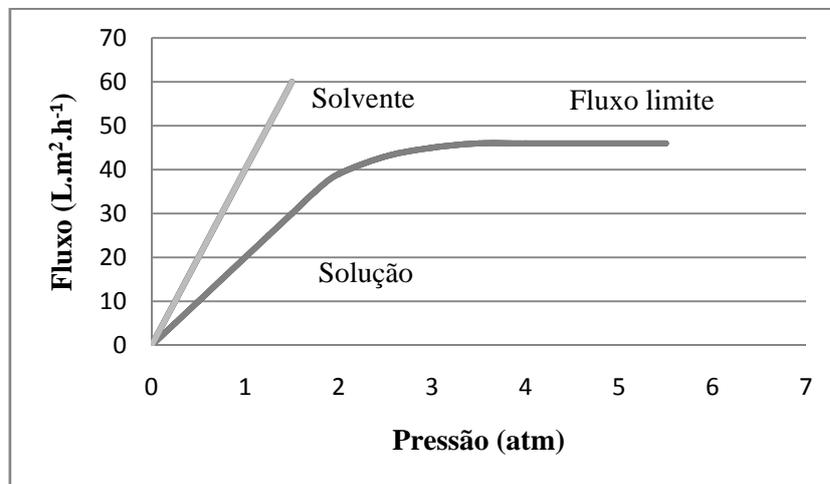


Figura 2.5: Ilustração do conceito de fluxo limite.

Neste modelo, o fluxo é diretamente proporcional à PTM, inversamente proporcional à viscosidade e proporcional às características da membrana. Considerando que as características da membrana não são alteradas, uma mudança no fluxo permeado em uma determinada pressão ocorre devido à alteração da viscosidade que é influenciada pela concentração de sólidos e pela temperatura.

Porém, à medida que a pressão de operação aumenta (Figura 2.5), o fluxo permeado deixa de ser linear e tende a diminuir sua ascensão (fugindo do modelo de Hagen-Poiseuille) até se estabilizar. Este fenômeno ocorre devido à camada de polarização por concentração que se forma na superfície da membrana.

A camada de polarização por concentração é um gradiente de concentração de soluto da superfície da membrana até ao seio da solução que é gerado durante a permeação. Enquanto o solvente é permeado, o soluto é parcialmente retido e começa a se acumular na superfície da membrana. O acúmulo de soluto na superfície da membrana produz um fluxo difusivo de retorno em direção à alimentação gerando este gradiente de concentração, que é descrito pela Lei de Fick, conforme Equação 2.22, e o balanço de massa para o soluto no estado estacionário é descrito pela Equação 2.23:

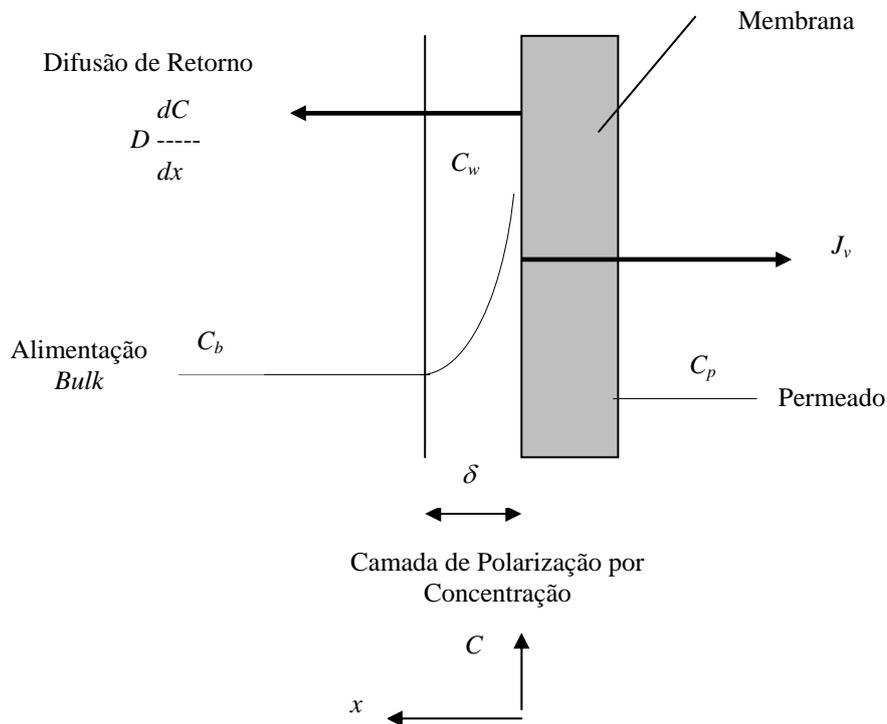


Figura 2.6: Ilustração do conceito de polarização por concentração.

$$J_r = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.22)$$

$$J_v \cdot C - J_v \cdot C_p + D \cdot \frac{dC}{dx} = 0 \quad (2.23)$$

onde J_r é o fluxo de massa de retorno ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), J_v é o fluxo de massa de permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D é a difusividade mássica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C é a concentração de soluto ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_p é a concentração de soluto da corrente permeada ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_b é a concentração de soluto do seio da solução ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_w é a concentração de soluto na superfície da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), dC/dx

é o gradiente de concentração mássico ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$) e δ é a camada de polarização por concentração (m).

Este patamar de fluxo permeado, apresentado na Figura 2.5, é denominado de fluxo limite e é definido como o fluxo que, mesmo com um aumento de pressão, permanece inalterado. Para uma mesma solução pode-se alterar o fluxo limite através do aumento da velocidade tangencial; isto irá diminuir o efeito de polarização por concentração e, conseqüentemente, aumentar o fluxo permeado.

Atingido o fluxo limite, um aumento da PTM pode causar também um aumento da espessura da camada que se deposita sobre a membrana, a compactação da membrana e uma maior adsorção de substâncias nos poros da mesma. Assim, o efeito que a pressão teria sobre o valor do fluxo permeado é parcialmente, ou mesmo totalmente, compensado por um aumento da espessura da camada polarizada ou da torta. Nesta região, o fluxo deixa de aumentar linearmente com a pressão, podendo até diminuir com o aumento da mesma.

O aumento da resistência hidrodinâmica da região próxima à membrana é descrito pelo modelo das resistências em série. Neste modelo, a força motriz é contraposta pela resistência da membrana, pela polarização por concentração e pelo *fouling*. Quando são utilizados colóides, macromoléculas (como proteínas) e outros solutos grandes ou partículas, estes componentes tendem a formar uma camada na superfície da membrana que, dependendo do tipo de sólidos, pode ser viscosa ou gelatinosa, denominada camada gel.

A presença de uma camada gel aumenta a seletividade da membrana, uma vez que os géis são estruturas poliméricas bastante entrelaçadas, o que ajuda na retenção de solutos menores ou até mesmo de partículas. Entretanto, devido à formação desta camada de partículas, o fluxo se torna independente da pressão, pois o aumento da PTM causa um aumento na espessura da camada gel, o que impede o aumento do fluxo.

2.6 Incrustações das Membranas nos MBRs

A redução do fluxo permeado das membranas é causada por dois fenômenos: a polarização de concentração (ver capítulo de transporte através da membrana) e a incrustação

propriamente dita (*fouling*), que pode ser o resultado da formação de camada gel e/ou de outros solutos adsorvidos à superfície das membranas.

Uma das principais limitações do processo de separação por membranas é a formação de *fouling*. Este resulta em redução do fluxo permeado, alto consumo de energia e limpezas frequentes das membranas, ou até substituição das mesmas (LIAO *et al.*, 2004), o que aumenta os custos operacionais.

O *fouling* pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma redução do fluxo permeado com o tempo. Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* são: o bloqueio dos poros da membrana; a adsorção de partículas na superfície da membrana, também chamada de torta, e/ou no interior de seus poros devido a interações entre os solutos presentes na solução a ser tratada e o material da membrana; e a formação de camada gel, resultado de altas concentrações de soluto na superfície da membrana.

No caso de MBRs, o *fouling* causado por componentes inorgânicos não é considerado um mecanismo dominante, pois estes compostos estão presentes em pequena quantidade e são suficientemente pequenos para passarem pelos poros das membranas. No entanto, compostos orgânicos como proteínas e polissacarídeos podem representar uma parcela importante da incrustação em MBRs, visto que estes compostos são majoritários no interior do reator e há formação de biofilme ou adesão de produtos do metabolismo da biomassa à superfície das membranas e, por este motivo, o *fouling* normalmente é chamado de *biofouling*.

Um número grande de fatores pode afetar o *biofouling* formado nos MBRs. Estes fatores são atribuídos a interações físico-químicas entre o biofluido e a membrana e podem ser subdivididos em fatores relativos às condições operacionais, às características da membrana e às características da biomassa, sendo classificado conforme a Figura 2.7. Devido à importância destes fatores será feita uma discussão especial de cada um destes itens nos capítulos seguintes.

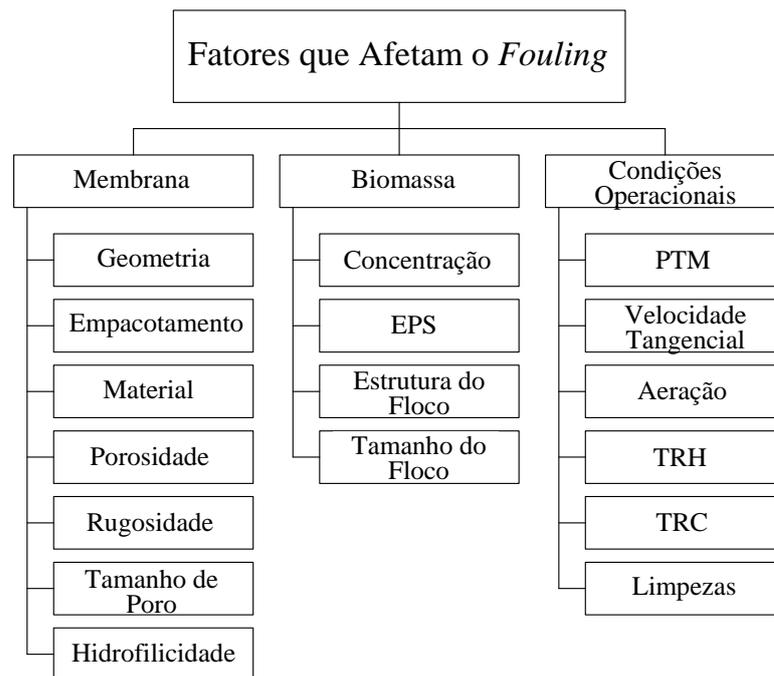


Figura 2.7: Fatores que afetam o *fouling* (adaptado do trabalho de Chang *et al.* (2002) e Liao *et al.* (2004)).

2.6.1 Características das Membranas que Contribuem para o *Fouling*

Entre as características da membrana que contribuem na formação do *fouling* estão a geometria da membrana, a porosidade, a rugosidade, o tamanho de poro, o empacotamento das fibras (no caso de fibra oca), o material da membrana e a hidrofobicidade. Cabe ressaltar que estes fatores não atuam de forma independente, podendo estar uns relacionados aos outros como o caso da hidrofobicidade e porosidade que estão diretamente relacionados ao material de confecção da membrana.

2.6.1.1 Tamanho de Poro

O efeito do tamanho de poro (e distribuição de tamanho de poro) no *fouling* da membrana é fortemente relacionado com as características da solução de alimentação e, em particular, com a distribuição de tamanho das partículas.

Se o tamanho de partícula for menor que o tamanho de poro, bloqueio ou restrição do poro é esperado. Logo, largos poros como os da membrana de microfiltração (MF) deveriam apresentar maior propensão de *fouling* comparado com membranas de ultrafiltração (UF). Entretanto, somente através da informação de tamanho de poro não se pode prever o desempenho hidráulico, bem como a tendência entre estes dois parâmetros. A complexidade e constante mudança das características da biomassa e a larga faixa de distribuição de poros das membranas são as principais razões para a geral indefinição de dependência entre propensão de fluxo e tamanho de poro.

Outros fatores experimentais como a duração do experimento, a intensidade da velocidade tangencial e a operação em pressão ou fluxo permeado constante têm direta influência na determinação e otimização do tamanho de poro da membrana. Por exemplo, He *et. al.* (2005) estudaram o efeito do tempo de duração do experimento sobre a tendência de *fouling* para membranas com massa molar de corte de 20, 30, 50 e 70kDa. Os testes de curta duração (15 min) mostraram grande perda na permeabilidade da membrana de 20kDa quando comparada com as demais. Entretanto, quando o experimento teve uma longa duração (100 dias), com regulares limpezas hidráulicas e químicas, a membrana de 70kDa apresentou grandes taxas de *fouling* (perda de 94% da permeabilidade inicial) quando comparada com as demais membranas (70% de perda de desempenho).

É esperado que membranas com pequenos poros rejeitem um maior quantidade de espécies de materiais resultando em uma camada de torta com alta resistência ao fluxo permeado quando comparado com membranas de poros grandes. Entretanto este tipo de *fouling* é mais reversível e mais fácil de ser removido durante as limpezas do que o *fouling* devido ao bloqueio internos dos poros.

2.6.1.2 Porosidade e Rugosidade

Rugosidade e porosidade são sugeridas como as principais razões para diferentes comportamentos de *fouling* observados quando quatro membranas de MF com tamanhos de poros semelhantes (entre 0,20 e 0,22 micrometros) foram testadas em paralelo (FANG e SHI, 2005). As quatro membranas foram operadas sob as mesmas condições a pressão transmembrana constante, produzindo fluxos permeados iniciais diferentes. Uma membrana

com alta densidade de pequenos poros cilíndricos uniformes foi caracterizada como de menor propensão ao *fouling*. Em contraste, as outras três membranas com microestrutura esponjosa mostraram-se mais propensas ao *fouling* devido à alta porosidade delas.

Uma comparação entre duas membranas microporosas preparadas pelo método de estiramento revelou a influência da geometria dos poros no *fouling* em processos de MBRs. Com ambas as membranas, o tamanho de poro nominal e o fluxo de água pura eram idênticos, mas menor *fouling* foi observado na membrana com formato de poro mais elíptico do que a membrana com poro circular (KIM *et al.*, 2005).

No trabalho realizado por He *et al.* (2005) foi sugerido que pode existir uma relação entre rugosidade e formação de *fouling*. Segundo os autores, membranas com maior rugosidade apresentaram uma estrutura superficial mais propensa para a fixação dos microorganismos do que as membranas com superfícies mais lisas.

2.6.1.3 Material da Membrana

As membranas podem ser fabricadas dos mais diferentes materiais orgânicos e inorgânicos, podendo ser metálicas, cerâmicas, poliméricas ou líquidas.

O uso de membranas líquidas é restrito a casos muito particulares e não são encontradas aplicadas aos MBRs, no tratamento de efluentes.

Apesar de serem resistentes química e fisicamente e suportarem altas temperaturas e grandes faixas de pH, as membranas cerâmicas não são a opção preferida para MBRs devido ao seu alto custo. Entretanto, tem sido utilizadas satisfatoriamente em tratamento de efluentes industriais (SCOTT *et al.*, 1998, LUONSI *et al.*, 2002) e também em tratamento de degradação anaeróbia (FAN *et al.*, 1996).

Normalmente, membranas cerâmicas necessitam altas pressões de operação e grande turbulência e geralmente são utilizadas em módulos externos, logo, exigem grande consumo energético. Devido ao alto custo produção e ao alto consumo energético de operação, as membranas cerâmicas são consideradas economicamente inviáveis.

Recentemente, alguns módulos de membranas metálicas têm mostrado bom desempenho hidráulico e fácil remoção do *fouling* quando usadas em um MBR anaeróbio para tratamento de efluente.

Entretanto, a maior parte das membranas utilizadas em MBRs é polimérica e apresenta comportamento distinto quando materiais diferentes são utilizados na sua confecção.

Fang e Shi (2005) estudaram membranas apresentando tamanhos de poros semelhantes e utilizando materiais poliméricos diferentes em sua fabricação (fluoreto de polivinilideno (PVDF), éster de celulose (CE) e polietersulfona (PES)). Apesar de serem submetidas às mesmas condições operacionais e apresentarem tamanhos de poros semelhantes, elas mostraram comportamentos diferentes em relação ao *fouling*. Enquanto *fouling* era principalmente devido à formação da torta para as membranas de PVDF e de CE, bloqueio do poro foi responsável por 86% da resistência hidráulica total quando a membrana de PES foi usada.

De forma geral, a membrana de PES mostrou uma resistência ao *fouling* 50% mais alta que as membranas de PVDF e de CE. Foi sugerido que a microestrutura da membrana, o material e a distribuição de tamanhos de poros afetam o *fouling* do processo de MBRs significativamente (FANG e SHI, 2005).

2.6.1.4 Hidrofilicidade

Devido às interações hidrofóbicas que ocorrem entre solutos, células microbianas e o material da membrana, *fouling* mais severo é esperado com membranas hidrofóbicas do que com membranas hidrofílicas (YU, HU, *et al.*, 2005, YU, XIE, *et al.*, 2005). Em muitos estudos reportados, mudanças na hidrofobicidade da membrana freqüentemente ocorrem com outras modificações da membrana como tamanho de poro e morfologia, que fazem com que a correlação entre hidrofobicidade da membrana e *fouling* seja mais difícil de avaliar.

Os estudos de Chang, Bag e Lee (2001), Choi *et al.* (2002) e Chang e Lee (1998) demonstram que a biomassa tem características hidrofóbicas, embora apresente diferentes níveis de hidrofobicidade. Isso faz com que sua afinidade e, conseqüentemente, sua aderência

à superfície de membranas hidrofóbicas seja mais intensa do que a observada no uso de membranas hidrofílicas.

Por outro lado, Fang e Shi (2005), em suas investigações, observaram a formação de maiores incrustações para as membranas mais hidrofílicas, quando, de forma geral, se espera o contrário.

Lee, Kang e Shin (2003) investigaram as propriedades superficiais dos flocos operando em três TRC: 20, 40 e 60 dias. Eles concluíram que a hidrofobicidade do lodo está relacionada ao TRC e que a carga superficial do floco e sua hidrofobicidade estão relacionadas à concentração de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Os autores também acreditam que somente a concentração de EPS não é uma informação suficiente para correlacionar com hidrofobicidade; é necessário conhecer a composição do EPS. Eles verificaram que o teor de proteína é o fator que influencia mais significativamente a hidrofobicidade dos flocos.

Pode-se concluir que o efeito da hidrofobicidade das membranas e sua interação com a suspensão de biomassa é o resultado de um fenômeno complexo envolvendo fatores como o estado fisiológico da biomassa, a característica do substrato e as condições de operação.

2.6.1.5 Geometria e Empacotamento das Membranas

Em processos de SMBRs, a membrana pode ser configurada como placas verticais, fibras ocas verticais ou horizontais (filtração de fora para o interior) ou, mais raramente, como tubos (filtração do interior para fora). Embora a configuração tubular geralmente seja preferida para processos de módulo externo, o efeito do tamanho do lúmen no *fouling* em SMBR foi investigado (CHANG e JUDD, 2002, LE-CLECH, ALVAREZ-VAZQUEZ, *et al.*, 2003).

Módulos de fibra oca são geralmente mais baratos de fabricar, permitem alta densidade de área de membrana e podem tolerar vigorosas retrolavagens; para membranas tubulares e placas verticais, por sua vez, a dinâmica e distribuição do fluido podem ser

provavelmente mais fáceis de ser controlados devido à largura do canal da membrana ser mais bem definida (CUI, CHANG e FANE, 2003).

Como resultado, fibras ocas podem ser mais propensas ao *fouling* e podem requerer lavagens e tratamentos químicos mais frequentes. Uma discussão interessante dos desempenhos relativos de fibras ocas e membranas de placas verticais foi iniciada por Gunder e Krauth (1998) e revelou um desempenho hidráulico melhor nas membranas de placas verticais. Dois tipos de SBRs semelhante foram operados pela mesma duração de tempo, utilizando esgoto doméstico, para serem comparados (JUDD, 2002). As mudanças observadas eram principalmente devido às diferentes condições de operação e de manutenção do que ao projeto do módulo.

Embora o preço das membranas de placas verticais serem 20-25% mais alto que as de fibra oca, a taxa de *fouling* e operação de manutenção são geralmente menores para a configuração de placas verticais. A exigência de retrolavagem para módulos de fibra oca (até 25% do volume permeado, segundo JUDD, 2002) também pode complicar ligeiramente o processo.

Um parâmetro importante para membranas de fibra oca é a densidade de empacotamento. Suspeita-se que a distância entre membranas adjacentes tenha impacto direto na transferência de massa e, por outro lado, na tensão de cisalhamento e na demanda de aeração.

Além disso, o aumento da densidade de empacotamento poderia conduzir a severo bloqueio causado por sólidos grossos e obstruir a subida das bolhas, limitando o efeito delas sobre o *fouling*.

Experiências conduzidas com um pacote modelo de nove fibras revelaram que o desempenho global do módulo pode ser pior que para uma fibra individual (YEO, LAW e FANE, 2005, YEO e FANE, 2006). Foi também claramente mostrado que as fibras internas são menos produtivas que as fibras externas. Para altas concentrações de nutrientes e baixas velocidades tangenciais, as fibras internas são completamente bloqueadas e, eventualmente, produzem fluxos negligenciáveis. Finalmente, foi aconselhado que a densidade de empacotamento deve ser menor que 30% para que o pacote tenha um desempenho semelhante

ao de uma simples fibra. Para configurações de baixa densidade de empacotamento, a torta de sólidos suspensos de uma determinada fibra não interfere nas demais e o efeito de velocidade tangencial pode ser distribuído mais uniformemente, limitando o *fouling* global (YEO e FANE, 2006).

Os efeitos de outras características da membrana, tais como a orientação, o tamanho e a flexibilidade das fibras ocas, são discutidas na revisão de Cui, Chang e Fane (2003). Para membranas de fibra oca usadas para filtração de levedura, fluxos críticos mais altos eram medidos para membranas ligeiramente soltas (95%), com diâmetro pequeno (0,65 mm) e maior comprimento (80 cm) (WICAKSANA, FANE e CHEN, 2006).

Resultados contraditórios que mostram um fluxo específico ligeiramente mais alto para membranas menores (30 cm x 100 cm) foi reportado por Kim e DiGiano (2006). A pressão devido ao fluxo permeado no lúmen da fibra oca poderia ser a causa principal por trás do efeito de comprimento de membrana sobre o rápido e severo *fouling*. Perda de significativa pressão (até 53 kPa) foi medido para fibras longas (60 cm). Abaixo do comprimento crítico de 15 cm, a perda de pressão era mínima e menor que 11 kPa (KIM *et al.*, 2006).

2.6.2 Características da Biomassa que Contribuem para o Fouling

Entre as propriedades do lodo ativado que influenciam no *fouling* da membrana podem ser citadas a concentração de microorganismos, a concentração de EPS e o tamanho e estrutura do floco.

2.6.2.1 Concentração de Biomassa

De forma geral, mantidos constantes os outros parâmetros, o aumento da concentração de SST leva à diminuição do fluxo permeado. No entanto, esse efeito pode ser minimizado à medida que as condições hidrodinâmicas são melhoradas, aumentando a turbulência sobre a membrana.

Uma faixa adequada de concentração de SST pode ser definida entre 15.000 e 30.000 mg.L⁻¹. Todavia, lembra-se que, para módulos submersos, concentrações de SST elevadas podem dificultar a promoção da turbulência responsável por evitar a deposição de partículas sobre a superfície da membrana. Concentrações de lodo muito altas apresentam um aumento da viscosidade do lodo que prejudica o processo de MBR.

Os SST que estão presentes no reator biológico podem ser divididos em sólidos dissolvidos (menores que 0,001 µm), coloidais (0,001 a 1,0 µm) e em suspensão (maiores que 1,0 µm) e afetam de forma diferente o comportamento da membrana.

Apesar da deposição de sólidos suspensos sobre a superfície da membrana, formando uma torta, ser o fator que mais afeta o fluxo em um MBR operado para o tratamento de esgotos, a espessura dessa torta pode ser minimizada melhorando-se as condições hidrodinâmicas. Já as partículas coloidais e solúveis contribuem para o bloqueamento total ou parcial dos poros, podendo afetar o desempenho da membrana de modo irreversível.

Bouhabila, Aïm e Buisson (2001) investigaram o efeito de três frações do lodo (sólidos suspensos, colóides e solutos) na formação do *fouling* em diferentes condições de TRC (10, 20 e 30 dias). Segundo os autores, a resistência específica da fração de colóides e solutos deste biorreator foi cerca de 10 vezes maior do que a resistência do lodo.

Lee, Kang e Shin (2003) avaliaram a contribuição relativa das frações de sólidos suspensos e do sobrenadante para a incrustação das membranas: cerca de 30 – 40% da resistência causada pela incrustação foi gerada pelo sobrenadante. Isso indica que os solutos e colóides resultantes, principalmente, da lise de bactérias não têm efeito dominante sobre o desempenho das membranas.

Como citado anteriormente, alguns autores utilizam TRC infinitos, ou seja, nenhuma quantidade de lodo é removida e uma concentração de biomassa é estabelecida. Rosenberger *et al.* (2002) afirmam que, embora a produção de excesso de lodo possa ser completamente suprimida, através da manipulação de TRH e da relação A/M, uma pequena quantidade de lodo deverá ser removida regularmente, devido ao acúmulo de substâncias inorgânicas no reator, que podem até atingir níveis tóxicos aos microorganismos.

Uma concentração de biomassa elevada leva a um tratamento mais eficiente, permitindo a utilização de altas cargas orgânicas, fazendo com que substâncias com grau de toxicidade sejam aceitas com maior amenidade e aumentando a chance de macromoléculas de lenta degradação serem degradadas. Entretanto, um limite ideal de concentração pode ser estabelecido, já que os valores de remoção de DQO, que podem atingir de 90 a 95%, tendem, com o aumento da concentração de biomassa, a se estabelecer a um valor que não sofre alteração com o aumento da concentração de biomassa.

2.6.2.2 Efeito do EPS

De modo geral, os chamados EPS (substâncias poliméricas extracelulares) são considerados os principais responsáveis pela formação de *fouling* devido a sua natureza agregativa (CHANG *et al.*, 2002). Os EPS consistem de uma mistura complexa de proteínas, carboidratos, polissacarídeos, DNA, lipídeos e substâncias húmicas que são constituintes da matriz de flocos e de biofilmes.

Os EPS são também categorizados, na literatura, de acordo com sua origem (ligado às células ou livres em solução), natureza química (proteínas, carboidratos, ácidos húmicos, etc.) ou tamanho físico (dissolvido, coloidal ou particulado).

É esperado que maiores concentrações de EPS sejam encontradas em lodos mais velhos, devido à lise das bactérias, e em condições endógenas, onde a razão A/M é baixa, como ocorre no tratamento de efluente convencional. Entretanto, Nuengjamnong *et al.* (2005), que utilizaram razões A/M bastante baixa, entre 0,02 e 0,04 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹, e idades de lodo (TRC) de 250 dias, encontraram uma redução da quantidade de EPS e proteínas quando o reator era operado com longas idades de lodo.

É provável que a estrutura e a composição da biomassa nos MBRs sejam consideravelmente diferentes daquelas observadas em unidades TCE (NG e HERMANOWICZ, 2005). No processo de lodos ativados, os microorganismos não floculantes não são retidos no sistema, ao contrário do que ocorre nos MBRs. Ng e Hermanowicz (2005) observaram que a estrutura do floco era muito diferente, comparando um MBR com um processo TCE. Os flocos eram menores e mais uniformes e com grande

quantidade de pequenos organismos filamentosos. Os autores observaram também um aumento da concentração de EPS, com TRC variando entre 0,25 e 5 dias, e sugerem que a taxa de crescimento elevada da biomassa para TRC extremamente baixo contribui para esta produção de EPS.

Ng e Hermanowicz (2005) ainda relacionaram o IVL (índice volumétrico de lodo) à quantidade de EPS totais (proteínas e polissacarídeos) e verificaram que a sedimentação é melhor quando há teores mais altos de EPS na biomassa.

Através da separação das frações do lodo (solução *bulk*, células e EPS), Chang e Lee (1998) verificaram que os EPS são a fração que contribui mais significativamente para a resistência total à filtração. Além disso, também observaram um aumento na concentração de EPS na fase endógena. Com isso, sugerem que o teor de EPS pode ser usado como um indicador do potencial de incrustação de lodos ativados em fases de crescimento diferentes.

Uma diferenciação entre o EPS presente solúvel no lodo (sEPS) e o presente nas células (cEPS) pode ser feito. Varias técnicas de caracterização das quantidades de sEPS e cEPS são citados na literatura, entretanto, nenhuma técnica padronizada foi adotada até o presente momento, o que torna a comparação entre os trabalhos um pouco difícil. De forma geral, estas parcelas ainda podem ser divididas entre carboidratos (EPS_c) e proteínas (EPS_p) e são determinadas pelos métodos de Dubois e Lowry respectivamente.

Pouca distinção tem sido feita entre os efeitos destas 4 parcelas de EPS no *fouling*, entretanto, o sEPS_c tem sido relatado como o maior indicador de *fouling* em MBRs segundo Le-Clech, Chen e Fane (2006).

sEPS são definidos como componentes celulares que são incorporados durante a lise das células, difundidos através da membrana celular, perdidos durante síntese celular ou excretados por algum propósito (LASPIDOU e RITTMAN, 2002). Entretanto, carboidratos e proteínas são frequentemente utilizados como substrato para a biomassa e podem compor uma parcela na determinação de sEPS. Muitos autores consideram, sEPS e substrato, compostos diferentes, já que os substratos normalmente utilizados (efluentes sintéticos) são facilmente assimilados.

Um trabalho que contribui na comprovação da definição de sEPS e da diferenciação de substrato e sEPS é o trabalho desenvolvido por Liang, Liu e Song (2007). Neste trabalho os autores utilizaram efluente sintético nos experimentos de MBR (onde o substrato utilizado foi acetato de sódio), quantificaram a distribuição de massa molar dos sEPS para diferentes TRC. Aparentemente, a distribuição de massa molar dos sEPS são similares para diferentes TRC. A maior ocorrência dos sEPS, em torno de 57%, têm massa molar menor que 3 kDa; a segunda fração majoritária, em torno de 23 a 32%, apresenta peso molar maior que 30 kDa; e o restante apresenta um range de massa molar ente 3 e 30 kDa.

Como pode ser visto, a massa molar dos sEPS relatados por Liang, Liu e Song (2007) é consideravelmente maior que a massa molar do substrato utilizado, justificando a diferenciação entre sEPS e substrato. Este resultado, também demonstra que a seleção do tamanho de poro da membrana é bastante complexa, já que os sEPS apresentam uma grande distribuição de massas molares e, desta forma o bloqueio dos poros ou a adsorção de materiais no interior dos poros tem grande chance de ocorrer na maioria das membranas utilizadas em MBR.

Retornando à diferenciação de cEPS e sEPS, nos estudos de Rojas *et al.* (2005) foi relatado que a quantidade de polissacarídeos e proteínas presentes nos flocos (cEPS) não tem influência na filtrabilidade do lodo. Com relação à influência dos sEPS, os autores sugerem que o efeito destes na incrustação das membranas é mais significativo. Os autores observaram também que o teor de proteínas (sEPSp) decresce nos primeiros 20 dias de operação e mantém-se em valores abaixo de 30 mg.L^{-1} , independente do TRC.

Em experimentos realizados em três SMBR, com diferentes vazões de aeração, Ji e Zhou (2005) observaram que os sEPS variaram durante os 77 primeiros dias de operação; após este período a concentração de sEPS se estabilizou em valores próximos a 10 mg.L^{-1} , nos três reatores.

O impacto negativo no desempenho da membrana para baixos TRC é, geralmente, explicado pela alta concentração de EPS, segundo Chang e Lee (1998). Apesar de muitos autores relatarem uma diminuição de sEPS com o aumento do TRC, Lee *et al.* (2003) observaram um pequeno aumento na concentração de proteína (sEPSp) quando o TRC foi aumentado.

Com relação à variação das concentrações de EPS, Halbouni *et al.* (2007) observaram que a concentração de EPS das células mostra ter variações sazonais, sendo encontradas em baixas concentrações no verão (17 mg.g^{-1} de massa seca) e altas concentrações no inverno (51 mg.g^{-1} de massa seca). Este comportamento está associado à ocorrência de bactérias filamentosas que estão presente em maior número em estações frias.

Segundo Meng e Yang (2007), certa quantidade de bactérias filamentosas são essenciais na formação da estrutura dos flocos. Entretanto, as bactérias filamentosas produzem maior quantidade de substâncias incrustantes que as bactérias formadoras de flocos.

O lodo filamentoso é conhecido por apresentar quantidades maiores de EPS, entretanto a ocorrência de elevadas concentrações de EPS também são observadas em outros tipos de lodos. Meng e Yang (2007) estudaram o efeito do *fouling* provocado por 3 tipos diferentes de lodos: lodo desfloculado (microflocos ou *pin point flocc*), lodo intumescido (*bulking* filamentoso) e lodo normal. Uma caracterização destes 3 tipos de lodos é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Características dos lodos utilizados no trabalho de Meng e Yang (2007), (tabela adaptada).

Característica	Lodo	Lodo Normal	Lodo
Índice de Filamentosos	5	3-2	1-2
Turbidez do sobrenadante (NTU)	6	15	70
sEPS (mg.gSSV^{-1})	65	16	196
cEPS (mg.gSSV^{-1})	121	51	83
Tamanho dos Flocos (μm)	105	54	30

Na Tabela 2.1, pode ser observado que os lodos intumescidos e desfloculados apresentam maiores concentrações de EPS que o lodo normal, entretanto o lodo desfloculado apresenta pequena quantidade de bactérias filamentosas. Também pode ser observado que o lodo normal apresenta valores intermediários, entre o lodo intumescido e desfloculado, das características apresentadas.

Meng e Yang (2007) concluem que o lodo filamentoso causa, nos MBRs, a formação de uma densa camada de torta devido à fixação das bactérias na superfície da membrana; e o lodo desfloculado induz a um *fouling* intenso provocado pela adsorção/deposição de colóides e solutos no interior dos poros. Os autores relatam que a alta concentração de EPS encontrada para os lodos, filamentoso e desfloculado, pode resultar em *fouling* severo das membranas.

Durante a filtração, os sEPS adsorvidos sobre a superfície da membrana, bloqueiam os poros da membrana e/ou formam uma estrutura gel servindo de nutriente para os microorganismos, propiciando a formação de biofilmes e aumentando a resistência hidráulica ao fluxo permeado (ROSENBERGER *et al.*, 2005). Este comportamento complexo foi analisado no trabalho de Metzger *et al.* (2007).

Nos estudos de Metzger *et al.* (2007), o *fouling* produzido na superfície da membrana foi analisado para 3 diferentes camadas, conforme apresentado na Figura 2.8: camada superior, camada intermediária e camada inferior. A camada superior é fracamente ligada à membrana e é constituída, principalmente, por biomassa aderida; a camada inferior representa o *fouling* irreversível e é constituída, principalmente, por sEPS; e a camada intermediária é constituída, em igual partes, por biomassa e sEPS. Estas 3 camadas foram analisadas em termos de concentração de sEPS e revelaram que a camada inferior apresenta uma concentração 3 vezes maior (30 mg.m^{-2}) que as demais. Foi também avaliado o efeito das camadas sobre a resistência hidráulica total causada pelo *fouling* e constatou-se uma contribuição de 30, 10 e 50%, respectivamente, para as camadas superiores, intermediária e inferior.

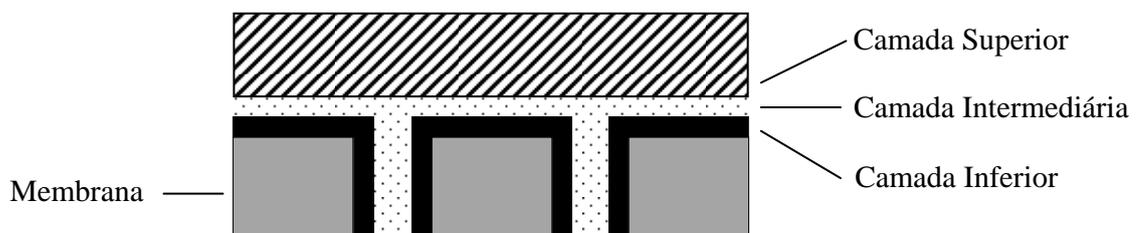


Figura 2.8: Fracionamento da camada de *fouling* (adaptado de Metzger *et al.*, 2007).

Os cEPS e sEPS apresentam funções específicas na vida da biomassa e, apesar de representarem um problema ao processo de MBR, têm como função benéfica, ao processo de MBR, a finalidade de agregar as células, mantendo a estrutura dos flocos. Entretanto, os EPS também impactam nas características físico-químicas do lodo, tais como, viscosidade, filtrabilidade, hidrofobicidade e carga superficial. Todas estas características podem ter alguma influência no *fouling* das membranas, segundo Reid, Liu e Judd (2008).

Segundo Liu e Fang (2003), as parcelas de EPS_p são geralmente mais hidrofóbicas, enquanto as EPS_c são mais hidrofílicas, o que explica os diferentes níveis de hidrofobicidade do lodo relatados anteriormente no capítulo 2.6.1.4.

No trabalho de Meng *et al.* (2006) foi relatado que o aumento da concentração de sEPS causa um aumento na viscosidade dinâmica da suspensão de biomassa, provocando maior acúmulo de EPS e partículas de lodo na superfície da membrana, bem como redução do fluxo permeado.

2.6.2.3 Estrutura e Tamanho do Floco

As características do floco são dependentes das condições de operação do biorreator (TRC, TRH, razão A/M, intensidade de aeração) que influenciam nas características físicas e biológicas dos microorganismos. De forma geral, os microorganismos presentes no lodo podem ser classificados em dois grupos:

- os decompositores: constituindo 95% da população, são na maioria bactérias heterotróficas, protozoários e também alguns fungos. São responsáveis pela degradação do substrato presente no efluente;
- os consumidores: compostos por protozoários fagotróficos e metazoários que se alimentam de bactérias e protozoários. São de elevada importância na manutenção do balanço ecológico do sistema.

Os microorganismos presentes na biomassa servem como indicadores das características do lodo, tanto macroscópico quanto microscópico. Através de um bom

monitoramento das espécies que se desenvolvem no lodo ativado é possível entender melhor o processo e identificar problemas operacionais, facilitando a operação.

Na partida do sistema, não há uma predominância entre os microrganismos. Após certo período, protozoários flagelados e amebóides atingem seu pico de desenvolvimento. Nesta fase, o lodo é jovem e desenvolve uma quantidade de espuma branca ou marrom claro. Devido à mobilidade intensa, o lodo apresenta dificuldade em sedimentar-se.

Com o aumento da população dos protozoários flagelados, aumenta a competição por alimento, favorecendo o desenvolvimento de protozoários ciliados de vida livre e bactérias, organismos aptos a sobreviver com menos disponibilidade de alimento. Nesta fase de operação, se forma uma quantidade moderada de espuma marrom e o lodo apresenta boa sedimentação.

Pode-se também operar sob condições de escassez de alimento, havendo uma redução do material celular, prevalecendo às características da respiração endógena. Neste caso, ciliados fixos e rotíferos são predominantes e consomem bactérias. As bactérias são forçadas a metabolizar seu próprio material celular, ocorrendo à lise celular, liberando nutrientes, que servem de alimento para outras células, e estruturas celulares sólidas (substâncias poliméricas extracelulares), que poderão flotar na superfície. Forma-se uma espuma marrom escura e o lodo sedimenta rapidamente com uma aparência granular devido à população de bactérias ter diminuído. (NIEDRINGHAUS, 1982).

A mesma análise pode ser feita apenas para as bactérias ao longo do tempo de acordo com a disponibilidade de substrato. No início, há um excesso de substrato e o crescimento é exponencial. À medida que o alimento começa a ficar escasso, a taxa de crescimento bacteriano se torna igual à taxa de mortalidade. Quando a quantidade de substrato disponível é reduzida, se inicia a fase de declínio. Nesta fase, prevalecem as características da respiração endógena. As células morrem e liberam seus nutrientes, servindo de alimento para outras células.

As características dos flocos também são bons indicadores das condições do lodo. Na fase inicial de desenvolvimento das bactérias (fase de crescimento e rica em nutrientes) não ocorre a formação de flocos, pois as bactérias apresentam grande mobilidade, sendo capazes

de contrapor as forças de Van der Waals que procuram aproximá-las. À medida que a concentração de bactérias aumenta e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são produzidas, começam a se formar os primeiros flocos. Quando atingida a fase endógena, as bactérias têm seu metabolismo reduzido tornando possível uma maior adesão uma as outras.

O floco biológico consiste em uma estrutura heterogênea composta principalmente por microrganismos (bactérias, protozoários, fungos, rotíferos, vermes), uma fração de partículas orgânicas e inorgânicas presentes nos efluentes e substâncias poliméricas extracelulares.

A função das EPS na formação do floco é de aumentar a viscosidade do líquido, favorecendo a atividade enzimática extracelular e, conseqüentemente, a agregação das células.

Segundo a teoria do “esqueleto filamentoso”, as bactérias filamentosas têm papel fundamental na estabilidade da estrutura dos flocos. Os flocos podem ser divididos em dois níveis estruturais:

- macroestrutura - constituído por bactérias filamentosas, agregadas pelos EPS, exerce função de matriz estrutural. Nesta agregam-se os microrganismos formadores de flocos.
- microestrutura - representa a base para a formação de qualquer floco, compõe-se pela agregação de microrganismos formadores de flocos.

Jenkins, Richard e Daigger (1993) apresentam uma classificação de causas e efeitos de problemas relacionados à formação de flocos que é mostrada na Tabela 2.2.

A estrutura do floco está fortemente relacionada às condições de operação dos sistemas de MBRs. Se as condições de velocidade tangencial forem demasiadamente elevadas elas podem promover a diminuição do tamanho do floco e provocar a formação de tortas mais compactas na superfície da membrana.

É importante, portanto, otimizar a velocidade de escoamento tangencial sobre a membrana, para que ela seja suficiente para minimizar a deposição da torta sobre a membrana, mas não cause um elevado aumento da concentração de solutos e pequenos colóides de tamanho comparável ou inferior ao do poro da membrana, a fim de minimizar os efeitos do *fouling* e a deterioração da qualidade do permeado.

Tabela 2.2: Causas e efeitos relacionados à formação de flocos (JENKINS, RICHARD e DAIGGER, 1993).

Denominação	Causa	Efeito
Crescimento disperso	Baixa produção de EPS; lodo jovem	Sedimentação ruim; alta turbidez
Lodo viscoso (<i>bulking</i> não filamentoso)	Elevada produção de EPS	Sedimentação ruim; aparecimento de espuma
Microflocos	Formação de flocos esféricos	Baixo IVL; elevada turbidez
Lodo intumescido (<i>bulking</i> filamentoso)	Excesso de bactérias filamentosas	Sedimentação ruim; alto IVL; Baixa taxa de desidratação do lodo
Manta ascendente	Ocorrência de nitrificação	Formação de espuma, devido ao arraste de sólidos pelas bolhas de nitrogênio no decantador

Deve-se evitar o uso de bomba centrífuga para recirculação do lodo pelo sistema de módulo externo, pois o uso deste tipo de bomba destrói a estrutura do lodo mais rapidamente, elevando a concentração de solutos e pequenos colóides.

2.6.3 Condições de Operação que Contribuem para o Fouling

As condições operacionais também influenciam significativamente o *fouling* e entre os fatores que devem ser considerados estão o TRH, o TRC, a PTM, a velocidade tangencial, a intensidade de aeração e a configuração do sistema de aeração, condições e frequência das limpezas, retrolavagens e relaxamento das membranas.

2.6.3.1 Pressão Transmembrana

A PTM esta diretamente relacionada com o fluxo permeado e conceitos gerais relacionados com estas variáveis no processo de separação por membranas já foram discutidos anteriormente no capítulo de transporte através da membrana.

Outro conceito importante é o conceito de fluxo crítico, que consiste no maior valor de fluxo permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* ou a ocorrência do mesmo se torna desprezível. O fluxo crítico, possivelmente, é o parâmetro mais importante na operação de MBR e foi definido por Field *et al.* (1995) como sendo o maior fluxo permeado onde não se observa uma diminuição do fluxo com o tempo.

Acima do fluxo crítico é observado *fouling*, pois nesta condição existe uma maior tendência de arraste das partículas durante a permeação fazendo com que elas se depositem mais rapidamente e não permitindo que as condições hidrodinâmicas evitem a formação da torta.

O fluxo crítico não depende apenas das características da membrana, mas também da concentração de partículas na solução (bem como suas características de carga e tamanho) e das condições hidrodinâmicas.

O fluxo crítico pode ser determinado através da aplicação de um degrau de PTM constante enquanto o fluxo permeado é monitorado quanto a sua estabilidade em cada degrau, como apresentado na Figura 2.9. Quando o fluxo permeado é instável e diminui rapidamente isto indica rápido acúmulo de partículas na superfície da membrana e usualmente é referido como fluxo crítico. O mesmo método pode ser aplicado para fluxo permeado constante e monitoramento da PTM. É importante relatar que o fluxo crítico, de forma geral, ocorre muito antes de se atingir o fluxo limite.

A reversibilidade de deposição tem sido estudada por Ye *et al.* (2005) e Chen *et al.* (1997) e pode ser avaliada pela análise do fenômeno de histerese da curva de PTM versus fluxo. A técnica de histerese é a mais recente técnica formalizada para determinação do fluxo crítico. Neste método, o fluxo crítico é definido como o menor fluxo que cria um *fouling* irreversível sobre a membrana.

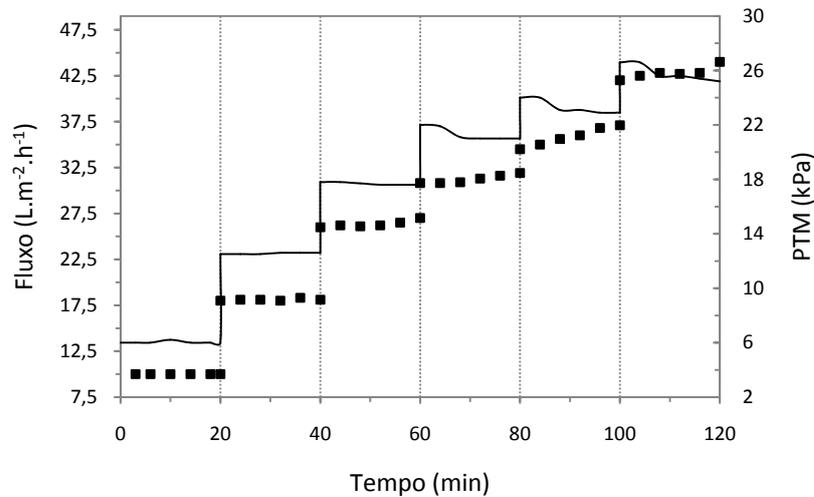


Figura 2.9: Exemplo de fluxo crítico retirada do artigo de Han *et al.* (2005). Neste exemplo o fluxo crítico é de $36 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

De modo geral, não é interessante operar sistemas de membranas em condições acima do fluxo crítico, visto que o custo operacional aumenta para assegurar PTM maiores.

Para sistemas de suspensões complexas como os lodos ativados, a determinação parece ser complicada, pois, para um fluxo permeado constante, a taxa zero de aumento de PTM não existe e nenhum fluxo crítico pode ser definido.

Embora aparentemente simples em princípio, a precisa identificação do fluxo crítico depende fortemente das condições utilizadas (duração do degrau, tamanho do degrau, estado inicial da membrana). Infelizmente, não existe um método padrão para determinação do fluxo crítico, o que faz com que a comparação dos valores apresentados na literatura seja difícil. Apesar de ser um método com aspectos arbitrários, a sua determinação continua sendo a mais eficiente aproximação para avaliar o comportamento do *fouling* para um dado sistema de filtração e para comparar diferentes condições de operação.

2.6.3.2 Velocidade Tangencial e Intensidade de Aeração

Como citado anteriormente, as bolhas geradas pela aeração têm como finalidade manter a biomassa em suspensão e suprir o oxigênio necessário para a degradação do

substrato, mas também são essenciais para limitar a formação de depósitos na superfície das membranas. Por este motivo, MBRs com módulo de membrana submerso são utilizados com uma configuração em que as bolhas entram em contato com a superfície da membrana, gerando tensões de cisalhamento, que são responsáveis pela remoção parcial ou mesmo total da torta.

A turbulência promovida pela aeração gera uma velocidade tangencial sobre a membrana, resultando numa remoção da torta que se deposita sobre a mesma. De forma geral, quanto maior a intensidade de aeração maior será a turbulência promovida e mais eficiente será a remoção da torta. Porém, deve-se ter cuidado com vazões de ar muito elevadas, principalmente nos módulos submersos com membranas tipo fibra oca, a fim de evitar o rompimento das fibras.

A transferência de oxigênio é um assunto complexo quando se trata de intensidade de aeração. O aumento na vazão de ar produz um aumento no diâmetro das bolhas devido à coalescência, que reduz a área superficial da bolha e, portanto, a transferência de oxigênio. Por outro lado, o aumento da turbulência reduz a espessura da camada limite levando ao aumento do coeficiente de transferência e da taxa de transferência de oxigênio. Geralmente, considera-se que o aumento da vazão de ar resulta em elevação da taxa de transferência de oxigênio.

O tamanho das bolhas deve ser o menor possível quando esta em discussão o efeito de transferência de oxigênio; entretanto, bolhas pequenas sofrem pequeno empuxo gerando menor velocidade tangencial, menor turbulência e menor remoção de torta. Bolhas grandes também são importantes para manter a biomassa suspensa o que pode não acontecer com bolhas pequenas; bolhas muito pequenas podem, até mesmo, levar à flotação da biomassa.

Segundo Cui, Chang e Fane (2003), bolhas com diâmetros entre 2 e 5 mm de formato elipsoidal são preferidas no borbulhamento de ar em MBRs, pois são bolhas que ascendem mais rapidamente e arrastam partículas em sua cauda.

Bouhabila, Aïm e Buisson (1998) realizaram ensaios em diversos níveis de aeração (20, 150, 400, 600 e 850 L.h⁻¹) e observaram, pelos resultados de fluxo permeado em função da PTM apresentados, que não houve uma diferença muito significativa no fluxo permeado

para os níveis mais altos de aeração. Os autores concluíram que o uso de aeração a uma taxa de 150 L.h^{-1} foi a mais interessante das alternativas testadas.

A velocidade tangencial é um parâmetro importante no dimensionamento do reator, especialmente para os SMBRs. Ela é promovida pelo fluxo ascendente das bolhas de ar do sistema de aeração, de forma que a convecção e a contra-difusão das espécies determinam a intensidade de formação de incrustação. O aumento da velocidade aumenta o cisalhamento na superfície da membrana e melhora o transporte da membrana para o seio da solução.

A circulação intensa pode quebrar os flocos alterando a distribuição de tamanhos das partículas presentes e as características da suspensão. Ji e Zhou (2005) encontraram modificações nas concentrações de EPS quando a taxa de aeração foi aumentada. Segundo eles a taxa de aeração controla a quantidade e a relação da proporção proteína/carboidrato.

Liu *et al.* (2000) estabelecem um conceito denominado velocidade tangencial crítica na qual uma velocidade menor causa uma mudança brusca da PTM. Segundo eles, quanto maior a taxa de aeração maior será a velocidade tangencial, mas este aumento diminui gradativamente uma vez que um excesso no suprimento de ar não tem efeito no aumento da velocidade tangencial ao longo da superfície da membrana.

2.6.3.3 TRH e TRC

Em seções anteriores, foram relatados alguns efeitos relacionados com o aumento do TRC, entre eles está a maior concentração de biomassa, o possível aumento da produção de EPS e a diminuição no tamanho dos flocos. De forma geral, a grande vantagem é a degradação mais eficiente para valores elevados de TRC.

Nos MBRs as variáveis TRH e TRC são totalmente independentes. Do ponto de vista prático, um TRC elevado promove uma maior concentração de lodo ativado e associado a um TRH pequeno possibilita um tratamento eficiente em um curto espaço de tempo, entretanto problemas de *fouling* mais intenso podem ocorrer nesta condição. Um pequeno TRH promove uma maior disponibilidade de nutrientes aos microorganismos e um maior crescimento

biológico, sendo que a qualidade do permeado esta ligada ao TRH, dependendo da concentração de lodo utilizada.

Entretanto, *fouling* tem sido relatado para pequenas idades de lodos (TRUSSELL *et al.*, 2006) e resultados satisfatórios também têm sido reportados para altas idades de lodo (BOUHABILA, AÏM e BUISSON, 1998).

Estes estudos indicam que as variáveis TRH e TRC podem estar indiretamente ligadas ao impacto causado pelo *fouling*.

2.6.3.4 Operações de Limpeza

Entre todos os fatores que influenciam no *fouling* as técnicas de limpeza são as únicas que têm a função de recuperar o fluxo permeado perdido devido aos efeitos deste.

Normalmente, a técnica de operação empregada para manutenção de fluxo permeado estável consiste de permeação, obtida por sucção, alternada com retrolavagem, em que uma porção do permeado é bombeada no sentido inverso ao da permeação. Alguns autores utilizam, ao invés de permeado, ar para realizar a operação de retrolavagem. Períodos de relaxação da membrana onde nenhuma operação é realizada também têm sido utilizados para recuperação do fluxo permeado.

A retrolavagem empurra as partículas aderidas à estrutura dos poros para o líquido e remove, parcialmente, a torta formada na superfície das membranas. A frequência e a vazão de retrolavagem estão relacionadas às condições de operação dos MBRs e às características do efluente a ser tratado.

Côté *et al.* (1997) mostram que a operação com fluxo permeado estável, durante longos períodos de tempo, foi possível com o uso de retrolavagem. Eles utilizaram campanhas de até um ano com retrolavagens de 15 s a cada 15 min de operação e limpeza promovidas por retrolavagens na frequência de 1 vez por semana de 15 minutos de duração. Durante os experimentos não foi necessário a retirada das membranas para realizar as operações de limpeza.

O uso combinado de aeração e retrolavagem permitem a operação com fluxo permeado relativamente alto, sem aumento exagerado da resistência relativa à incrustação.

Bouhabila, Aïm e Buisson (2001) verificaram que, com baixos fluxos permeados, a vazão de ar quase não apresenta influência sobre o fluxo, porque o fenômeno de adsorção não é sensível às condições hidrodinâmicas. Para altos fluxos permeados, o efeito do fluxo de ar é bastante significativo e vazões mais altas são preferíveis. Além disso, observaram que as condições de retrolavagem são bastante importantes para a redução da resistência à transferência de massa.

Bouhabila, Aïm e Buisson (2001) também estudaram a influência de diferentes frequências de permeação\retrolavagem e uma condição de permeação\retrolavagem e relaxamento. Os autores compararam os resultados obtidos com um experimento onde foi utilizado somente aeração. Todas as condições foram mais favoráveis que a condição de controle, entretanto, as condições com relaxamento e retrolavagem\permeação nas proporções de 15 s a cada 5 min foram as que apresentaram melhor resultado.

O relaxamento consiste em períodos onde a permeação é interrompida mas as condições de aeração continuam sua atuação desprendendo as partículas aderidas na superfície da membrana.

O tempo de relaxação foi investigado por Chua, Arnot e Howell (2002) nos tempos de 0,5, 2 e 4 min, mantendo-se o tempo de permeação em 8 min. Eles verificaram que os melhores resultados de remoção de incrustações foram obtidos para o tempo de relaxamento de 4 min e este resultado diminui exponencialmente à medida que o tempo é reduzido.

De acordo com Chang e Judd (2002), a retrolavagem tem uma influência levemente maior do que a injeção de ar nas membranas, embora o uso combinado de injeção de ar e retrolavagem produzam fluxos permeados maiores, ou seja, há uma diminuição do efeito da polarização de concentração.

Para limpeza química das membranas, Lee, Jung e Chung (2001) utilizaram uma solução de NaOH 1 N, tendo em vista que, em um biorreator, considera-se que a incrustação seja causada por substâncias do metabolismo celular. Após a limpeza com soda, as

membranas foram submetidas à outra limpeza com solução de HCl 1N, uma vez que apenas a lavagem alcalina não produziu a recuperação de fluxo esperada. De forma geral os fabricantes de membranas recomendam o uso de NaOCl em concentrações menores que 0,5% e de 0,2% de ácido cítrico ou 1% de ácido oxálico (LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006).

2.6.4 Modelagem de Hermia para os Mecanismos de Fouling

Hermia (1982) propôs um modelo semi-empírico baseado em processos de separação por membranas, operando sob pressão constante, capaz de prever o mecanismo de *fouling*. Este modelo foi originalmente apresentado para filtração transversal (*dead-end*) e posteriormente adaptado para filtração tangencial (*cross-flow*) (FIELD *et al.*, 1985; LIM E BAI, 2003; VELA *et al.*, 2008; VELA *et al.*, 2009). A equação original do modelo de Hermia é apresentada pela Equação 2.24:

$$\frac{d^2t}{dV_p^2} = K \left(\frac{dt}{dV_p} \right)^n \quad (2.24)$$

onde t (s) é o tempo de filtração, V_p (m³) é o volume permeado e K e n são constantes que caracterizam o processo de filtração.

Dependendo do valor de n utilizado, esta equação descreve diferentes tipos de mecanismos de *fouling*. Os valores normalmente utilizados são: $n=2$ (modelo de bloqueio completo); $n=1,5$ (modelo de bloqueio padrão); $n=1$ (modelo de bloqueio intermediário); e $n=0$ (modelo de formação de camada de torta).

No modelo de bloqueio completo ($n=2$) supõem-se que cada molécula que chega à superfície da membrana obstrui a passagem de um poro. Além disso, uma molécula nunca se estabelece sobre outra molécula que tenha sido depositada previamente sobre a superfície da membrana. O fluxo permeado dos poros desbloqueados não é afetado, assim a redução do fluxo permeado é proporcional à redução da área de superfície da membrana correspondente aos poros desbloqueados. Este tipo de *fouling* ocorre quando o tamanho das moléculas do soluto são maiores que o tamanho dos poros da membrana. Conseqüentemente, a obstrução dos poros ocorre somente sobre a superfície da membrana e não no interior dos poros. O

modelo de Hermia para bloqueio completo adaptado para fluxo tangencial é descrito pela Equação 2.25.

$$J = J_{ss} + (J_0 - J_{ss}) \cdot \exp(-K_c \cdot J_0 \cdot t) \quad (2.25)$$

onde J é o fluxo permeado ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), J_{ss} é o fluxo permeado no estado estacionário ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), J_0 é o fluxo permeado inicial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), K_c é uma constante do modelo que representa o bloqueio da superfície da membrana por unidade de volume permeado (m^{-1}), e t o tempo (s).

O modelo de bloqueio intermediário ($n=1$) considera que o bloqueio do poro da membrana não é obstruído necessariamente por uma única molécula, ou seja, a sobreposição de moléculas é considerada. Novamente o bloqueio no interior dos poros não é considerado. Este tipo de *fouling* ocorre quando as moléculas apresentam tamanhos semelhantes ao tamanho dos poros da membrana. O modelo adaptado é descrito pela Equação 2.26, onde K_i (m^{-1}) tem significado igual a K_c

$$J = \frac{J_0 \cdot J_{ss} \cdot \exp(K_i \cdot J_{ss} \cdot t)}{J_{ss} + J_0 \cdot (\exp(K_i \cdot J_{ss} \cdot t) - 1)} \quad (2.26)$$

O modelo de bloqueio padrão ($n=1,5$) considera que a obstrução ocorre no interior dos poros da membrana e, dessa forma, reduz o volume do poro da membrana. A diminuição do volume do poro é proporcional à redução de volume de permeado. É considerado ainda que o poro tem diâmetro e comprimento constantes ao longo da espessura da membrana. Este tipo de *fouling* é causado por moléculas menores que o tamanho dos poros da membrana, causando a obstrução no interior dos poros. Neste caso, o *fouling* torna-se independente da velocidade do escoamento transversal e um valor limite de fluxo permeado não é alcançado, ou seja, o fluxo no estado estacionário é igual a zero, e a contra difusão de solutos da superfície da membrana para o seio da solução não ocorre. A equação adaptada que descreve este comportamento é apresentada pela Equação 2.27, onde K_p ($\text{m}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$) representa o volume de sólidos retidos por volume de permeado. Cabe ressaltar que a equação que descreve este modelo coincide com o modelo utilizado para o fluxo transversal.

$$J = \frac{J_0}{(J_0 + J_0^{1/2} \cdot K_p \cdot t)^2} \quad (2.27)$$

No modelo de formação de camada de torta ($n=0$) as moléculas são maiores que o tamanho dos poros da membrana e a concentração de moléculas é elevada. A deposição destas moléculas ocorre na superfície da membrana formando uma camada de moléculas, e posteriormente uma nova camada é formada sobre a primeira, e por isto este mecanismo é denominado de formação de camada de torta. A equação adaptada que descreve este modelo é apresentada pela Equação 2.28, onde K_t ($s.m^{-2}$) representa a razão entre a resistência oferecida pela camada de torta e a resistência da membrana.

$$t = \frac{1}{K_t \cdot J_{ss}^2} \cdot \ln \left(\frac{J}{J_o} \cdot \left(\frac{J_o - J_{ss}}{J - J_{ss}} \right) - J_{ss} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_o} \right) \right) \quad (2.28)$$

Diversos autores utilizaram o modelo de Hermia a fim de caracterizar o mecanismo de *fouling* que ocorria em seus processos. Lim e Bai (2003) utilizaram o modelo de Hermia para estudar os mecanismos de *fouling* de uma filtração utilizando uma membrana de fibra oca com poros de 0,1 μm para dois lodos ativados com granulometrias diferentes. Além disso, os autores testaram a aplicação de um novo método de limpeza (ultra-som) e a combinação deste com outros métodos convencionais (retrolavagem e limpeza química) a fim de restabelecer o fluxo através da membrana. Os resultados indicaram a predominância do mecanismo de bloqueio intermediário nas etapas iniciais de realização dos experimentos, e o decaimento do fluxo devido à formação de camada de torta para operações de longa duração. Os autores também observaram que o *fouling* foi maior para o lodo com partículas de menor diâmetro. Ao avaliar os tipos de limpeza, os autores perceberam que o processo de ultra-som era eficiente na remoção da torta formada, mas não no desbloqueio dos poros; a combinação dos três métodos de limpeza resultou em uma recuperação praticamente completa do fluxo permeado.

Vela *et al.* (2008) e Vela *et al.* (2009) investigaram os mecanismos de *fouling* para um processo de ultrafiltração com membrana cerâmica tubular na filtração de uma solução de polietilenoglicol, na concentração de 5 $g.L^{-1}$. Os autores realizaram os ajustes para os modelos de Hermia para filtração tangencial e transversal, apesar da filtração ser tangencial. Os autores perceberam que o mecanismo de *fouling* é dependente das condições de operação, tais como pressão transmembrana e velocidade tangencial. Por exemplo, foi observado o bloqueio de

poros devido à formação de camada de torta apenas nos processos que utilizavam o maior valor de pressão transmembrana e a menor velocidade de alimentação.

Juang *et al.* (2007) estudaram um processo de ultrafiltração para o tratamento de um efluente proveniente de um parque industrial. Os autores observaram que o decaimento do fluxo permeado em função do tempo assemelhava-se a um perfil exponencial e utilizaram o modelo de Hermia a fim de obter o mecanismo de bloqueio de poros predominante. Os dados de filtração ajustaram-se ao modelo de bloqueio de poros padrão no estágio inicial de filtração e ao modelo de bloqueio de poros devido à formação de camada de torta no estágio final.

2.7 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica

A seguir serão citados alguns aspectos de maior relevância e que foram considerados na realização deste trabalho. Os comentários se restringem a aspectos observados para biorreatores aeróbios utilizando módulos submersos.

Após intensa pesquisa nos últimos 10 anos, um consenso exato sobre o fenômeno de *fouling* em MBRs ainda não foi relatado. Muitos estudos vêm sendo realizados sobre todos os aspectos que afetam no *fouling* das membranas e algumas conclusões parciais estão relatadas. Entretanto conclusões obtidas em estudos de curta duração muitas vezes diferem do observado em operações de longa duração.

Entre as principais características das membranas citadas para minimizar o efeito do *fouling* estão a hidrofiliicidade da membrana e a geometria e empacotamento dos módulos de membrana.

Membranas hidrofóbicas têm apresentado altas perdas de permeabilidade quando comparadas com membranas hidrofílicas (ZHANG *et al.*, 2008; YU, HU, *et al.*, 2005; YU, XIE, *et al.*, 2005), devido à natureza hidrofóbica do lodo ativado e de seus componentes, em especial os EPS (CHANG, BAG e LEE, 2001; CHOI *et al.*, 2002; CHANG e LEE, 1998; LEE, KANG e SHIN, 2003).

Quanto à geometria e ao empacotamento das membranas é esperado que o empacotamento não seja muito elevado para evitar o acúmulo de lodo entre as fibras e, conseqüentemente, a produtividade ineficiente das fibras internas (YEO, LAW e FANE, 2005; YEO e FANE, 2006; YEO e FANE, 2006). As fibras também devem ser levemente soltas para que elas se movimentem com a turbulência gerada pela aeração e o *fouling* seja removido (CUI, CHANG e FANE, 2003; WICAKSANA, FANE e CHEN, 2006; MENG *et al.*, 2009)

A utilização de um lodo com características de lodo normal (semelhante ao utilizado no tratamento convencional), concentrações moderadas de biomassa, baixas concentrações de EPS e de bactérias filamentosas são as principais características da biomassa citadas para minimizar o efeito do *fouling*.

O lodo com característica normal é aquele que apresenta um floco bem definido, uma população de bactérias equilibrada entre bactérias formadoras de flocos e filamentosas e desta forma produzindo EPS em pouca quantidade. A concentração de lodo deve ser a mais elevada possível para maximizar o consumo de substrato, entretanto, concentrações demasiadamente elevadas alteram a viscosidade da mistura prejudicando a permeação. Uma concentração aceita varia em torno de 10 g.L⁻¹.

Bactérias filamentosas são indicadas como responsáveis pela alta produção de EPS e aumento da viscosidade da solução, ambas prejudiciais à permeabilidade da membrana (REID, LIU e JUDD, 2008). Por outro lado, as bactérias filamentosas formam o esqueleto dos flocos, produzindo flocos de maior tamanho e maior porosidade, o que é considerado importante para o bom desempenho dos MBRs (MENG e YANG, 2007).

Vários trabalhos relatam o efeito prejudicial dos EPS na permeabilidade das membranas, em especial os carboidratos, considerados os maiores indicadores do *fouling* (ROSENBERGER *et al.*, 2005; METZGER *et al.*, 2007; MENG *et al.*, 2009; LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006). O método utilizado para alcançar a sua redução é o controle adequado das condições operacionais.

Entre as principais características de condições operacionais, citadas para minimizar o efeito do *fouling*, estão altos TRC, altos TRH, baixa relação A/M, baixos fluxos permeados, aeração intensa e utilização de retrolavagens.

Devido à baixa produção de lodo ativado nos MBRs, elevados TRC podem ser utilizados sem elevação exagerada da concentração de biomassa. Esta condição traz como benefício a diminuição da concentração de EPS, tanto solúvel quanto ligado às células (NUENGGAMNONG *et al.*, 2005, MENG *et al.*, 2009; LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006).

No tratamento de efluentes é desejada a utilização do menor TRH para tratar a maior quantidade de efluente em menor tempo, entretanto baixos TRH normalmente elevam a concentração de sEPS. Logo, uma condição intermediária entre TRH e concentração de EPS, deve ser estabelecida (MENG *et al.* 2007). Também é desejável para a indústria uma tecnologia capaz de tratar efluentes com alta carga orgânica, mas *fouling* intenso é observado quando se adota altas relações A/M em MBRs.

Para uma operação sustentável por longos períodos de tempo, fluxos permeados abaixo do fluxo crítico são aconselhados, além da utilização de uma elevada aeração e técnicas de remoção do *fouling*, como é caso da retrolavagem com água ou ar e o relaxamento das fibras. Quanto maior a intensidade de aeração maior será a turbulência da mistura e do movimento das fibras, causando uma maior remoção do *fouling* e trazendo como benefício uma maior permeabilidade (BOUHABILA, AÏM e BUISSON, 1998; MENG *et al.*, 2009; LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006)

Concluindo, este é um entendimento geral obtido até o momento sobre as interações que ocorrem entre a solução do biorreator e a membrana, entretanto pode haver exceções onde os resultados fogem do comportamento geral esperado. Vale ressaltar que ainda muitos estudos devem ser realizados para se ter um maior entendimento sobre este assunto e que cada situação, isto é, tipo de biorreator, tipo de membrana, condições de operação e as características do lodo e do efluente a ser tratado, deve ser cuidadosamente analisada para garantir um bom desempenho do processo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Sistema de Biorreator com Membranas

A construção do MBR foi uma das etapas fundamentais do trabalho. Ele foi desenvolvido de forma a atender as características básicas, tais como permitir o estudo das interações entre membrana e o lodo e manter as necessidades essenciais do lodo, bem como realizar testes de longa duração de forma automatizada e a aquisição de dados de forma contínua (on-line).

Para montagem do biorreator com membranas foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- dois tanques (1 e 2) de PVC, fabricados pela UNION, com capacidade de 20 L cada um;
- dois tanques (6 e 7) de acrílico, fabricados pela BRASCRIIL, com capacidade de 4,5 L cada um;
- quatro válvulas solenóides (3, 4, 5 e 8) da PARKER sendo uma normalmente aberta (4) e as demais normalmente fechadas;
- duas bombas centrífugas (9 e 10), fabricadas por IEC, construída em PVC, com pressão máxima de operação de 4 bar e vazão máxima de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- bomba de vácuo, fabricado por PRISMATEC, que trabalha numa faixa de vácuo de 20 a -700 mmHg;

- rotâmetro com flutuador do tipo esfera, fabricado pela OMEL, com faixa de vazão entre 10 a 600 mL.min⁻¹, utilizado para medir a vazão de aeração;
- membranas fibras ocas de microfiltração de tamanho de poro de 0,1 µm;
- medidor de vazão de engrenagens ovais, modelo LSN 41, fabricado pela OVAL, com faixa de vazão de 0,015 a 50 L.min⁻¹, com sinal analógico de saída de 4 a 20 mA, utilizado para medir a vazão de permeado;
- medidor de pressão absoluta, modelo K1, fabricado pela ASHCROFT, com faixa de medida de 0 a 1000 mbar, com saída analógica de 4 a 20 mA, utilizado para determinar a pressão transmembrana;
- dois sensores de nível, modelo LA12N-40, fabricado pela ICOS;
- Controlador Lógico Programável (PLC), fabricado pela BCM Automação, modelo GP3011/FFR, com módulo GP3ESH-RI, que apresenta 8 entradas analógicas de 12 bits, 4 saídas analógicas de 8 bits, 8 entradas digitais e 6 saídas digitais a relé.

No Anexo A são apresentadas as conexões entre os equipamentos elétricos e o PLC bem como uma pequena descrição do funcionamento destes equipamentos.

Uma descrição do sistema de MBR bem como a automação do equipamento para a realização e monitoramento dos experimentos é apresentada a seguir.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado do sistema, o qual é composto basicamente por: 4 tanques (itens 1, 2, 6 e 7), 4 válvulas solenóides (itens 3, 4, 5 e 8), 2 bombas centrífuga (itens 9 e 10), uma bomba de vácuo, um sistema de aeração e, no interior do biorreator (tanque 6), encontram-se submersas as membranas de fibras ocas; também apresenta um medidor de vazão (V) e um medidor de pressão (P).

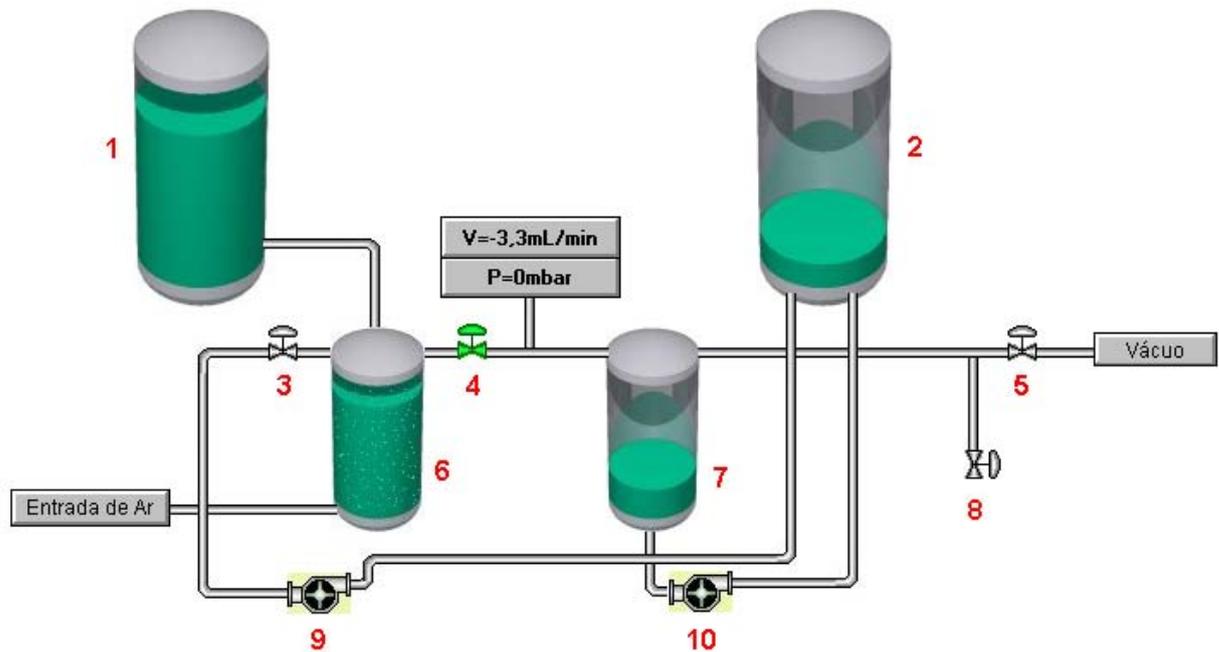


Figura 3.1: Ilustração esquemática do sistema de biorreator com membranas.

No interior do biorreator encontram-se microorganismos que têm a finalidade de degradar a matéria orgânica e, desta maneira, atingir um dos objetivos específicos de trabalho que é tratar efluentes líquidos. Para nutrir estes microorganismos são necessários oxigênio, matéria orgânica e nutrientes específicos. A alimentação do biorreator é realizada através do tanque 1 e controlada pelo sensor de nível (tipo bóia) do biorreator; e o suplemento de oxigênio é fornecido pelo sistema de aeração. A intensidade da aeração é uma variável que pode ser modificada manualmente conforme a necessidade através de uma válvula conectada a um rotâmetro.

A retirada de efluente tratado é realizada pela permeação do efluente através das membranas submersas que apresentam um tamanho de poro suficientemente pequeno para impedir a passagem dos microorganismos. Para que esta permeação ocorra é necessária a aplicação de um diferencial de pressão, o qual é fornecido pela bomba de vácuo. Desta forma, o conjunto de tubulações que conecta a bomba de vácuo ao tanque 7 e às membranas submersas no tanque 6, apresenta praticamente a mesma pressão absoluta que é inferior à pressão atmosférica a que o biorreator está submetido. Assim o efluente tratado permeia através da membrana e vai sendo recolhido no tanque 7.

O tanque 7 atua também como tanque pulmão, evitando, desta forma, que o permeado entre em contato com a bomba de vácuo. Este tanque apresenta um sensor de nível alto que, quando atingido, aciona a bomba 10 e transfere o permeado para o tanque 2 de maior capacidade. No momento da transferência as válvulas 4 e 5 são fechadas, para isolar o tanque 7, e a válvula 8 é aberta para igualar a pressão interior do tanque 7 à pressão atmosférica.

A função da válvula 5 é de regular o vácuo, sendo a sua abertura controlada através do PLC (Controlador Lógico Programável) conforme a informação da diferença entre o valor atribuído e o valor medido.

Uma dificuldade muito relatada na literatura é a formação de uma torta de microorganismos na superfície da membrana à medida que a permeação é realizada. A principal desvantagem em relação à formação desta torta é a diminuição do fluxo permeado. Uma das alternativas para minimizar este problema é a utilização de retrolavagem periódicas na membrana.

Com esta finalidade, o sistema do biorreator com membranas também apresenta uma linha de retrolavagem da membrana que interliga o tanque 2 às membranas submersas no tanque 6. Quando a retrolavagem é acionada, a válvula 4, que se encontra aberta durante a permeação, é fechada, a válvula 3 é aberta e a bomba 9 acionada. O processo funciona de forma intermitente, ora permeando, ora retrolavando, em intervalos médios de 10 minutos de permeação e 10 segundos de retrolavagem. Os intervalos de tempo podem ser modificados quando necessário.

Para a automação do equipamento foi necessária a edição de um algoritmo específico para o Controlador Lógico Programável (PLC) cuja função é realizar os procedimentos básicos dos experimentos. No Anexo B é apresentado a rotina lógica do algoritmo.

Foi criada, também, uma interface gráfica para computador, com o objetivo de acompanhar o experimento e monitorar os dados obtidos. Esta interface foi editada utilizando o software Elipse ESCADA, fabricado pela Elipse Software. A interface gráfica permite operar o MBR em três modos distintos, brevemente descritos a seguir.

- Modo 1 – operação em modo contínuo: neste modo é permitido alterar as condições de tempo de retrolavagem bem como de permeação e pressão de operação. Como variáveis de resposta tem-se o comportamento da vazão de permeado e, através de análises químicas, a qualidade química e biológica do permeado.
- Modo 2 – testes de caracterização da membrana: podem ser realizados testes de caracterização com pressão ou vazão constante, podendo ser utilizada como solução água ou efluente.
- Modo 3 – manutenção: através do painel de equipamentos é possível acionar/desligar bombas e abrir/fechar válvulas conforme a necessidade; utilizado para manobras de manutenção.

Na Figura 3.2 é apresentada uma tela da interface gráfica durante um processo de operação (modo 1). A possibilidade de alterar de forma independente as condições de tempo de permeação, tempo de retrolavagem, pressão de operação, intensidade de aeração, idade de lodo e características da alimentação permite um melhor estudo de modificações das características das membranas.

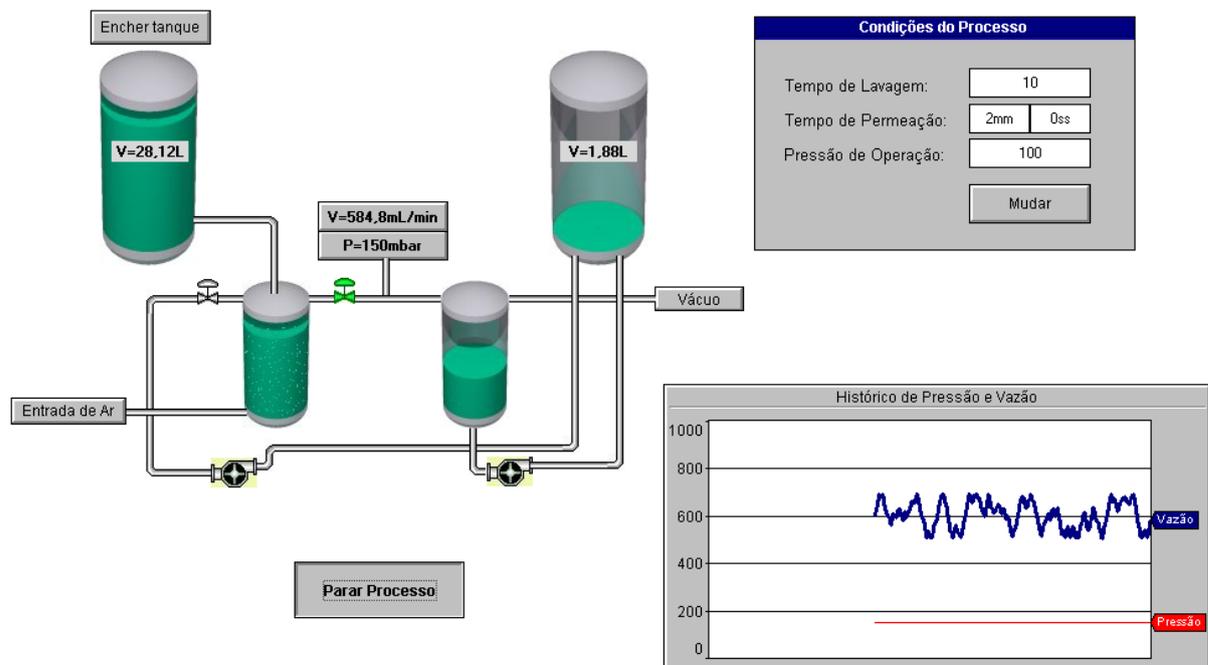


Figura 3.2: Tela demonstrativa da interface gráfica do sistema de biorreator com membranas durante um processo de operação contínua.

3.1.1 Membrana

Nos experimentos realizados foram utilizadas membranas fibra oca de poli(éter-imida) com diâmetro médio de poros na superfície externa da membrana entre 0,1 e 0,5 μm . As membranas foram doadas pela PAM - Membranas Seletivas Ltda em fibras de 45 cm de comprimento. Para realização dos experimentos foram consideradas algumas características das membranas fornecidas pelo fabricante que estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características operacionais das membranas.

CARACTERÍSTICAS	VALORES
Pressão Máxima (bar)	4
Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)	100
Faixa de pH	2 – 13
Diâmetro Externo da Fibra (mm)	0,6 – 1,0
Diâmetro dos Poros (μm)	0,1 – 0,5
Permeabilidade Hidráulica ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	300

Os módulos ou feixes de membranas foram construídos com uma área útil de permeação de aproximadamente 0,1 m^2 . Eles tiveram que ser construídos de forma a produzir uma estrutura mecanicamente resistente e um espaçamento entre as fibras adequado para permitir a passagem de uma quantidade suficiente de ar, utilizado para remoção dos depósitos da superfície.

A estrutura do feixe de membranas foi construída a partir da colagem das fibras no interior de um *niple* de PVC de 1". Para efetuar a colagem foi feito um pequeno envelope de plástico na extremidade da rosca do *niple* para conter a cola durante o processo de colagem, conforme apresentado na Figura 3.3, e pela outra extremidade foram inseridas as fibras. A rosca do *niple* foi protegida, antes da colagem, por uma fita de teflon. O espaçamento entre as fibras foi alcançado através de uma tela plástica com abertura de 1,3 mm.

Na colagem foi utilizada uma cola epóxi de cura final de 24 h, entretanto, após 4 h de secagem a cola já apresenta uma resistência ideal para o corte. Assim, após este tempo de cura

para o corte, a parte do envelope é cortada para permitir que o lúmen fique aberto. Na outra extremidade das fibras o mesmo processo de colagem é executado, entretanto, a etapa de corte não é realizada, pois a coleta do permeado é realizado apenas por uma das extremidades das fibras.

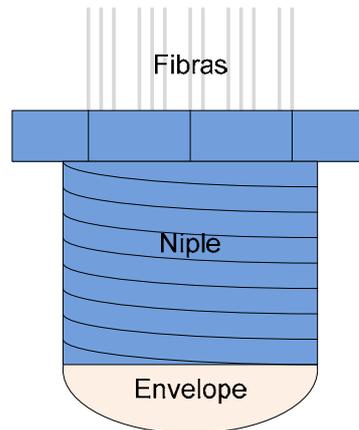


Figura 3.3: *Niple* utilizado para a colagem das membranas.

Para produzir uma estrutura mecanicamente estável, ainda na etapa de colagem, foi introduzida uma haste de vidro no centro dos *niples* tornando o conjunto uma peça rígida, como pode ser visualizada na Figura 3.4. As fibras têm um comprimento maior que a haste para permitir que elas possam se movimentar durante o processo de aeração e desta forma minimizar os problemas de *fouling*.

Após a secagem, a cola epóxi apresenta características vítreas e, por conseqüência, as extremidades dos feixes, onde as fibras estão coladas, é uma região onde as fibras podem se romper devido ao movimento durante o processo de aeração. Por este motivo, sobre a superfície da cola epóxi, foi depositada uma fina camada de cola de silicone, que apresenta características elastoméricas, com o objetivo de amortecer a movimentação das fibras evitando que as fibras se rompam devido às tensões geradas nesta região.

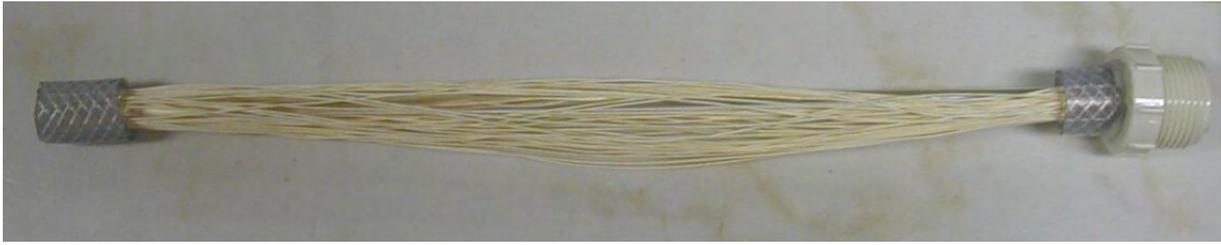


Figura 3.4: Fotografia do feixe de membranas.

3.1.2 Sistema de Aeração

O sistema de aeração tem como principal finalidade fornecer oxigênio aos microorganismos presentes no biorreator. Ele é composto basicamente por um aerador, um rotâmetro e um compressor.

O aerador foi construído utilizando 6 pedras porosas de aquário em formato cilíndrico de 105 mm de diâmetro e 3,2 cm de comprimento. Em um pequeno pedaço (aproximadamente 1 cm) de mangueira de ½ polegada, foram feitos 6 furos na parede para encaixar as pedras porosas. Posteriormente, foram protegidas as extremidades da mangueira com uma fita adesiva e, em uma das extremidades, foi colocado um tubo rígido de plástico, de 3 mm de diâmetro, que serve como entrada de ar. Este conjunto final foi coberto por uma camada de durepóxi mantendo expostas apenas as pedras porosas e a entrada de ar. Esta camada de durepóxi tem a finalidade de tornar o conjunto uma peça mais resistente e evitar vazamentos de ar por lugares indesejados. Na Figura 3.5 é apresentado o conjunto final do aerador construído.

O aerador foi colocado no fundo do biorreator e está distribuído de forma a preencher praticamente toda a área do fundo do tanque. Esta configuração tem a finalidade de evitar que a biomassa se deposite no fundo do tanque e tornar a hidrodinâmica mais homogênea.

O sistema de aeração é operado de forma manual, sendo que o compressor trabalha numa pressão máxima de 7 bar com uma vazão máxima de 283 L.min⁻¹. Com o auxílio do rotâmetro, que apresenta uma escala de vazões entre 0 e 10 L.min⁻¹, o operador ajusta a vazão de operação desejada.



Figura 3.5: Fotografias do aerador utilizado para o sistema de MBR.

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 *Análise de Oxigênio Dissolvido (OD)*

A análise de OD é de fundamental importância para a manutenção das condições básicas dos organismos aeróbios presentes no reator de lodo ativado. Também foi importante para o dimensionamento do reator e a avaliação da taxa de consumo de oxigênio pelos microorganismos presentes no reator.

As medidas de OD foram realizadas através do medidor portátil de OD da LUTRON modelo DO-5110. Este equipamento apresenta uma faixa de trabalho de 0 a 20 mg.L⁻¹ de O₂ e uma precisão de 0,4 mg.L⁻¹ de O₂.

3.2.2 *Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)*

Um dos principais objetivos do tratamento de efluentes é reduzir ou eliminar a matéria orgânica presente. A quantidade de matéria orgânica é proporcional à de DQO encontrada numa dada amostra. A partir desta determinação é possível quantificar o oxigênio requerido pela matéria orgânica para que a mesma seja oxidada.

A determinação de DQO foi realizada segundo o método titulométrico, técnica 5220-C do Standard Methods 20th (Apha, Awwa, Wef , 1998), utilizando o titulador eletrônico Titrino 702 SM, fabricado pela METROHM, que apresenta uma precisão de 0,02 mL na adição do titulante.

3.2.3 Teor de Sólidos

A análise de sólidos é importante no controle físico e biológico de um processo de tratamento de efluentes e também para respeitar os valores estabelecidos como limite pelos órgãos competentes.

Esta análise foi feita através de técnica gravimétrica. O método utilizado para a determinação de sólidos é descrito na técnica 2540 do Standard Methods 20th (Apha, Awwa, Wef , 1998).

O teor de sólidos totais de um efluente constitui-se do material remanescente após toda a água ter sido evaporada da amostra. A evaporação se dá, normalmente, na temperatura de 103-105°C.

A divisão dos sólidos totais (ST) do efluente entre sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos suspensos totais (SST) é realizada por filtração onde a porção de sólidos filtráveis do efluente, ou seja, a porção que contém as partículas coloidais e os sólidos dissolvidos caracteriza os SDT e a porção não filtrável, ou seja, a porção que permanece no filtro após a filtração caracteriza os SST.

Além disso, todos os tipos de sólidos descritos anteriormente têm sua porção fixa e sua porção volátil. A porção fixa é aquela que resta como resíduo quando a amostra é incinerada a 600°C. A porção de sólidos que desaparece durante a incineração é denominada de sólidos voláteis.

Assim, se considerarmos a porção de sólidos suspensos totais (SST) da amostra, estes se dividirão entre os sólidos suspensos fixos (SSF) e os sólidos suspensos voláteis (SSV), os

quais são normalmente utilizados a fim de estimar a quantidade de matéria inorgânica e orgânica presentes na amostra, respectivamente.

3.2.4 Análise de EPS

As análises de EPS podem ser realizadas para duas parcelas encontradas nos lodos ativados: o sEPS que representa o EPS solúvel na mistura reacional e o cEPS que representa o EPS presente nas células de microorganismos. Estas parcelas ainda podem ser divididas entre carboidratos (EPSc) e proteínas (EPSp) e são determinadas pelos métodos de Dubois e Lowry respectivamente.

A separação destas parcelas foi sugerida por Morgan, Forster e Evison (1990) e é denominada de “Método do Aquecimento”. Esta técnica não tem sido considerada a mais eficiente para a extração do EPS, entretanto, devido a sua simplicidade tem sido muitas vezes a técnica preferida adotada por muitos pesquisadores.

Neste método, uma amostra de lodo é coletada e fracionada em duas parcelas através de centrifugação. A parcela líquida é então filtrada utilizando um papel filtro de poros de 1,2 μm . O filtrado corresponde a parcela de sEPS e pode ser diretamente utilizada para a determinação da concentração de proteína e carboidrato. O material decantado na centrifugação corresponde à parcela de células que deve ainda ser tratada para poder ser analisada.

O tratamento do decantado consiste nas seguintes etapas: adição de uma quantidade conhecida de água destilada; agitação por 10 minutos; aquecimento de 10 minutos a 80°C; uma nova centrifugação; e uma nova filtração da parcela líquida utilizando um papel filtro de poros de 1,2 μm . A partir desta solução final podem ser realizadas as análises de proteína e carboidrato da parcela cEPS.

3.2.4.1 Método de Lowry

O método de Lowry (LOWRY *et al.*, 1951) é um método colorimétrico para estimativa quantitativa de proteínas totais. Neste trabalho, este método foi utilizado para a determinação das parcelas de proteína que contribuem para sEPS e cEPS.

O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico, (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (Cu^{2+}), e produz um composto com absorção máxima em 750 nm.

Para a leitura de absorbâncias foi utilizado o espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN. As medidas foram realizadas em cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico.

Informações mais detalhadas desta técnica bem como a curva de calibração estão apresentadas no Anexo C.

3.2.4.2 Método de Dubois

O método de Dubois (DUBOIS *et al.*, 1956) foi utilizado para a determinação das concentrações de carboidratos que correspondem às parcelas de sEPS e cEPS.

Este é um método colorimétrico para a determinação de carboidratos (e demais açúcares) através da reação com o fenol em meio ácido. A complexação dos produtos formados com o fenol produz uma absorbância proporcional à quantidade de açúcares presentes na amostra no comprimento de onda de 490 nm.

Para a leitura das absorbâncias foi utilizado o espectrofotômetro UV visível modelo CARY 300 da VARIAN. As medidas foram realizadas em cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico.

Informações complementares sobre esta técnica estão apresentadas no Anexo C.

3.3 Caracterização da Membrana

A caracterização da membrana tem a finalidade de identificar as propriedades iniciais das membranas para que possam ser avaliadas as modificações destas propriedades durante as permeações. O desempenho da membrana foi avaliada através de medidas de Permeabilidade Hidráulica, Resistência à Permeação e Fluxo Crítico.

3.3.1 Permeabilidade Hidráulica

Neste método, o desempenho da membrana é avaliado comparando as permeabilidades hidráulicas da membrana nova e da membrana submetida a um período de permeação de efluente.

A permeabilidade hidráulica é determinada a partir de medidas de fluxo permeado obtido em cada PTM, variando de 100 a 500 mbar. A partir da curva fluxo permeado versus PTM obtida destes pontos experimentais pode-se determinar a permeabilidade hidráulica através da Equação 3.1:

$$J_p = L_p \cdot \Delta P \quad (3.1)$$

3.3.2 Resistência à Permeação

A resistência à permeação (R) é um parâmetro derivado do modelo de resistências em série que descreve o transporte através da membrana. Este parâmetro pode ser determinado a partir da Equação 3.2:

$$R = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_p} \quad (3.2)$$

A performance da membrana pode ser avaliada através deste parâmetro comparando os resultados obtidos no início do experimento de permeação (membrana com características de nova) com os obtidos no decorrer da permeação do efluente.

3.3.3 Fluxo Crítico

O fluxo crítico foi avaliado através da monitoração do fluxo permeado para uma pressão constante. Durante a avaliação a aeração foi mantida constante com um valor de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($23,1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) e utilizou-se uma concentração de lodo ativado de $8 \text{ gSSV}\cdot\text{L}^{-1}$.

A monitoração do fluxo permeado foi realizada por 15 minutos para cada pressão avaliada. Este tempo de monitoração de fluxo permeado foi denominado de “passo”. A cada “passo” a pressão foi alterada para uma pressão de 50 mbar superior a anterior. Esta mudança de pressão foi denominada “degrau”. Os “degraus” foram avaliados da pressão de 50 a 500 mbar.

O fluxo crítico é definido como o maior fluxo permeado onde não se observa uma diminuição do fluxo permeado com o tempo.

3.3.4 Avaliação do Mecanismo de Fouling

A avaliação do mecanismo de *fouling* foi analisada pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Hermia adaptados para filtração tangencial, apresentados pelas Equações 2.24 a 2.27, que correspondem respectivamente ao modelo de bloqueio completo, bloqueio intermediário, bloqueio padrão e camada de torta.

Para avaliação do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi realizado inicialmente uma normalização dos dados dividindo os dados de fluxo permeado pelo valor de fluxo permeado inicial. Desta maneira a variável fluxo inicial (J_o) dos modelos é igual a 1 para todos os casos.

A determinação das variáveis J_{ss} e K , para cada modelo, bem como a correlação (R^2) entre a curva e os dados experimentais foi obtida através de uma estimação não linear utilizando o *software Statistica 7.1* (versão 2005).

O mecanismo de *fouling* que prevalece nos experimentos realizados foi avaliado analisando o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

3.4 Limpeza Química da Membrana

A limpeza química foi utilizada quando o processo de retrolavagem e não foi suficiente para recuperar o fluxo permeado através da membrana. Estas limpezas químicas tiveram como objetivo restaurar o fluxo de forma semelhante ao inicial da membrana nova.

Foram utilizados na limpeza química os reagentes hipoclorito de sódio (NaOCl) na concentrações de 0,3% para a limpeza básica e ácido cítrico na concentração de 0,1% para a limpeza ácida. A circulação das soluções foi no sentido do lúmen para a superfície externa da membrana durante um período de 1 hora.

3.5 Solução de Alimentação do MBR

De forma geral, as concentrações de DQO de alimentação utilizados para estudos de MBRs são em torno de 500 mgDQO.L^{-1} . Além disso, Le-Clech, Chen e Fane (2006) recomendam que as razões F/M devem ser menores que $0,5 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, que, por consequência desta condição operacional, levam a utilização de concentrações de DQO desta ordem de grandeza.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão apresentados os valores típicos de características químicas de efluentes domésticos fracos (baixa concentração de constituintes) e de composição química de bactérias, segundo Metcalf e Eddy (1979).

Tabela 3.2: Características químicas dos efluentes domésticos.

Contaminantes	Concentração (mg.L^{-1})
DQO	250
Nitrogênio	20
Fósforo	4
Cloretos	30
Sulfatos	20

Tabela 3.3: Típica composição química de bactérias.

Elemento	Percentual em massa seca (%)
Carbono	50
Oxigênio	20
Nitrogênio	14
Hidrogênio	8
Fósforo	3
Enxofre	1
Potássio	1
Sódio	1
Cálcio	0,5
Magnésio	0,5
Cloro	0,5
Ferro	0,2
Outros	0,3

Devido a estas características de efluente doméstico e a necessidade de macro e micronutrientes para o desenvolvimento das bactérias, foi preparado um efluente semi-sintético, cuja composição média está apresentada na Tabela 3.4. A composição de micro e macro nutrientes utilizada na literatura varia muito de autor para autor, mas de forma geral se obedece a uma relação de DQO:N:P, que neste trabalho é de 100:5:1. A composição do efluente semi-sintético foi baseada nos trabalhos de Lee, Kang e Shin (2003), Guo *et al.* (2007) e Sui, Wen, e Huang (2008).

O efluente semi-sintético foi preparado em uma concentração muito menor de cloretos do que a do efluente doméstico apresentado na Tabela 3.2 a fim de minimizar os problemas de análise de DQO. O pH da solução final foi ajustado com NaHCO_3 ou H_2SO_4 para pH 7.

Nos experimentos iniciais foi utilizado o substrato 1, a base soro de leite em pó, que foi diluído em água de forma a produzir uma solução com DQO de 300 mgDQO.L^{-1} , seguindo a composição apresentada na Tabela 3.4, que corresponde a uma carga orgânica mássica (A/M) de $0,36 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Tabela 3.4: Composição do efluente semi-sintético.

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Substrato 1 (DQO)	300
Substrato 2 (DQO)	150
(NH ₄) ₂ SO ₄	72
KH ₂ PO ₄	13,2
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	5
FeCl ₃ .6H ₂ O	1,5
NaCl	1

Nos demais experimentos foi utilizada uma solução composta pelo substrato 2, a base de glicose e peptona em igual proporção mássica, de forma a produzir uma solução com concentração de DQO de 150 mgDQO.L⁻¹ que corresponde a uma carga orgânica mássica (A/M) de 0,18 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹.

3.6 Metodologia Experimental

3.6.1 Compactação da Membrana

A compactação da membrana é um fenômeno de adensamento da microestrutura da membrana que tem como efeito uma redução do fluxo permeado. Nesta etapa do trabalho foram feitos experimentos de condicionamento da membrana para posterior uso nos demais experimentos, já que, neste trabalho, o *fouling* será avaliado pela redução de fluxo permeado e uma distinção posterior dos dois fenômenos, *fouling* e compactação, não poderia ser feita se este fenômenos ocorressem simultaneamente.

Nestes experimentos, manteve-se a pressão constante e igual a 300 mbar absoluto e mediu-se o fluxo permeado de água destilada até que se estabelecesse um fluxo constante com o tempo (aproximadamente 3 horas). Este procedimento foi realizado antes de cada experimento, já que o fenômeno de descompactação também foi observado.

Nos experimentos de adsorção de EPS, que serão descritos a seguir, o procedimento de compactação também foi adotado. Numa primeira etapa de experimentos utilizou-se uma pressão de compactação de 439 mmHg, entretanto foram observados problemas de compactação/descompactação ocorridos durante a realização dos experimentos de adsorção. Para minimizar estes efeitos, os experimentos de adsorção foram realizados em uma pressão menor, 52 mmHg, e a compactação foi realizada nesta mesma pressão.

3.6.2 Determinação da Condição Ideal de Aeração

A aeração é um parâmetro importante na operação de MBRs visto que ela é responsável pela manutenção da limpeza na superfície das membranas, pelo fornecimento de oxigênio para a comunidade microbiana e pela manutenção da suspensão da biomassa no interior do reator.

Para determinar a condição ideal de aeração, foi realizada, num primeiro momento, uma avaliação da concentração de oxigênio dissolvido no reator contendo uma concentração de lodo ativado de $8.000 \text{ mgSSV.L}^{-1}$, para as condições de aeração entre 2 e 8 L.min^{-1} , que correspondem a uma velocidade superficial do ar (u_g) (razão entre a vazão de aeração e a área da seção transversal do reator) entre 10 e 60 m.h^{-1} .

Num segundo momento, foram avaliadas as condições de aeração para um experimento de permeação com lodo. Foi utilizada uma concentração de lodo de $8.000 \text{ mgSSV.L}^{-1}$, TRH de 3 h , alimentação com concentração de 300 mgDQO.L^{-1} ($0,36 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e foram avaliadas diversas intensidades de aeração com u_g entre 10 e 60 m.h^{-1} . Também foram consideradas na avaliação as condições de permeação/retrolavagem de 10:15, ou seja, 10 minutos permeando e 15 segundos retrolavando. O feixe de membranas utilizado continha 70 fibras com 38 cm de comprimento, totalizando uma área aproximada de $0,08 \text{ m}^2$. O lodo ativado utilizado foi coletado em uma estação de tratamento de esgoto doméstico com um TRC de 15 d , e foi utilizado nos experimentos no máximo durante uma semana, logo ele pode ser considerado um lodo jovem.

Para selecionar a melhor condição, foram considerados os seguintes efeitos: o comportamento do fluxo permeado (ou seja, a tendência de *fouling*), as características do permeado produzido, a capacidade da vazão de ar para manter a biomassa suspensa e a concentração desejada de oxigênio dissolvido no reator.

3.6.3 Determinação dos Tempos de Permeação/Retrolavagem

Outra condição operacional estudada foi a relação entre os tempos de permeação e de retrolavagem. Esta condição é de fundamental importância no controle do *fouling* em MBRs. Foram estudados os tempos de permeação (minutos):retrolavagem (segundos) de 10:15, 10:30, 20:15, 02:07 e 05:07 durante experimentos de permeação.

As demais condições operacionais para realizar estes testes foram aquelas selecionadas na etapa anterior, ou seja, concentração de lodo de $8.000 \text{ mgSSV.L}^{-1}$, TRH de 3 h, alimentação com concentração de 300 mgDQO.L^{-1} ($0,36 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e a duração de cada experimentos foi de 24 horas. Com relação à intensidade de aeração, optou-se em utilizar uma vazão de 4 L.min^{-1} (u_g de $23,1 \text{ m.h}^{-1}$), cuja escolha será justificada posteriormente na discussão dos resultados. O feixe de membranas foi modificado, com relação ao utilizado nos experimentos de aeração, de 38 para 30 cm de comprimento, totalizando uma área aproximada de $0,065 \text{ m}^2$. Novamente o lodo pode ser considerado um lodo jovem, pois foi utilizado no máximo durante uma semana.

Para selecionar a melhor condição de operação, foram considerados o comportamento do fluxo permeado e as características do permeado produzido.

3.6.4 Avaliação da Concentração de Lodo Ativado

Foram realizados 4 testes denominados Testes A, B, C e D com o objetivo de avaliar a influência de concentrações distintas de lodo ativado sobre o fluxo permeado. Os testes foram realizados utilizando as condições experimentais de TRH de 3 h, alimentação de 300 mgDQO.L^{-1} ($0,36 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$), intensidade de aeração de 4 L.min^{-1}

(u_g de 23,1 m.h⁻¹), permeação/retrolavagem de 10:15 e duração dos experimentos de 48 horas. No Teste A foi utilizado uma concentração de lodo ativado de 8.000 mgSSV.L⁻¹, nos Testes B e C uma concentração de 4.000 mgSSV.L⁻¹ e o Teste D foi realizado sem adição de lodo ativado, ou seja, o experimento foi conduzido apenas com a solução de alimentação (efluente). Foi utilizado um feixe de membrana novo com uma área aproximada de 0,065 m² e lodo ativado novo para cada teste realizado.

3.6.5 Avaliação do Novo Efluente Sintético

Um novo efluente sintético foi preparado utilizando glicose e peptona (50/50 em massa). Novos experimentos de permeação foram realizados para verificar o comportamento do fluxo permeado frente a este novo efluente. As condições de operação utilizadas foram aquelas indicadas pela literatura como sendo menos favoráveis à formação de *fouling*. Entre elas merecem ser citadas: elevada intensidade de aeração (aeração de 8 L.min⁻¹ ou u_g de 46,2 m.h⁻¹), baixa concentração de DQO (150 mgDQO.L⁻¹ ou 0,18 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹) e elevadas frequências de permeação/retrolavagem (2:05, 3:05 e 5:15). Também foi utilizado um feixe de membrana novo com uma área aproximada de 0,065 m² e lodo ativado com uma concentração de 8.000 mgSSV.L⁻¹.

3.6.6 Experimentos de Longa Duração

Nesta etapa foram avaliadas algumas condições operacionais com o objetivo de manter um experimento em funcionamento durante um longo período. As condições operacionais utilizadas foram aquelas selecionadas nos estudos de curta duração que apresentassem melhores condições para manter o fluxo permeado estável por um longo período, ou seja, alta intensidade de aeração (aeração de 10 L.min⁻¹ ou u_g de 57,8 m.h⁻¹), baixa concentração de DQO (150 mgDQO.L⁻¹ ou 0,18 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹ de peptona e glicose em igual proporção mássica) e elevadas frequências de permeação/retrolavagem (2:05). Ainda foram utilizadas uma concentração de lodo ativado de 8 gSSV.L⁻¹ e um TRH de 3 horas.

Nos Testes 1 e 2 foi utilizado um feixe de membrana com área de $0,065 \text{ m}^2$ e no Teste 3 um feixe de membrana com área $0,13 \text{ m}^2$. Durante o decorrer do experimento do Teste 2 ainda foi modificada a intensidade da força motriz para adequar o TRH. O lodo ativado utilizado foi aclimatado durante uma semana e reutilizado em todos os experimentos realizados.

3.6.7 Adsorção de EPS

Os EPS são citados como um dos principais responsáveis pelo *fouling* das membranas, entretanto pouco se sabe sobre a interação destes com as membranas. Nesta etapa do trabalho foram realizados experimentos com o objetivo de avaliar a adsorção de EPS na membrana de poli(éter-imida) e, desta forma, buscar um melhor entendimento sobre a formação do *fouling* em MBRs.

Os EPS foram extraídos do lodo ativado através da técnica do aquecimento sugerida por Morgan, Forster e Evison (1990). Na Figura 3.6 são apresentadas as etapas envolvidas nesta técnica. Neste método, o lodo ativado foi decantado e separado da fração líquida e posteriormente aquecido a 80°C durante 10 minutos. Logo após, a amostra é novamente decantada e a fração líquida é filtrada em um papel filtro de $0,2 \mu\text{m}$. Após todas estas etapas a amostra é quantificada com relação às concentrações de proteína e de carboidratos.

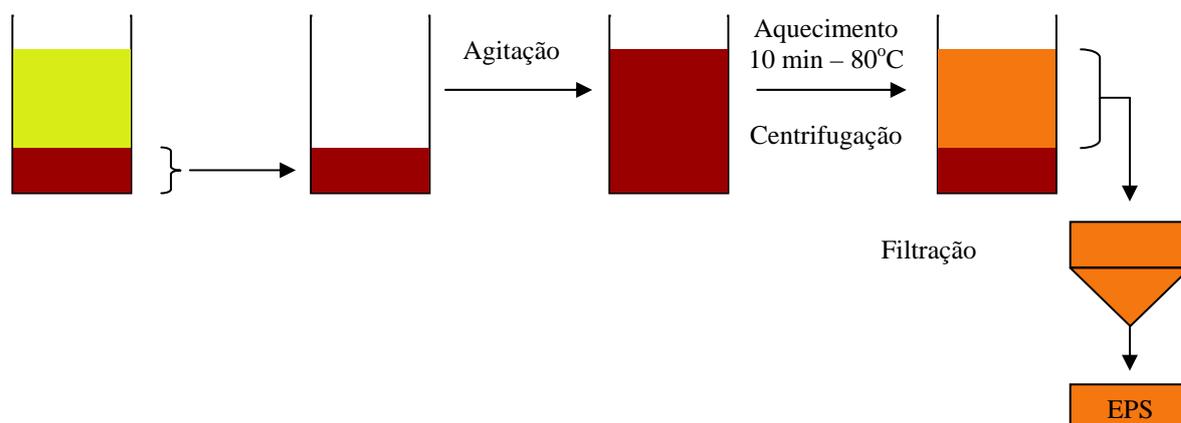


Figura 3.6: Representação esquemática das etapas de extração dos EPS.

Os testes de adsorção foram realizados através de experimentos de permeação e a avaliação no material adsorvido foi realizada através da variação de permeabilidade hidráulica medidos antes e após cada experimento de adsorção.

O equipamento utilizado para os experimentos de permeação, apresentado na Figura 3.7, é composto de um recipiente de 300 mL, onde foi colocada a solução de EPS e o módulo de membrana submerso, um agitador magnético, para homogeneizar a solução de EPS no interior do recipiente, uma bomba de vácuo, que promove a pressão transmembrana, um recipiente de coleta de permeado e uma balança, para avaliar a massa de permeado com o tempo.

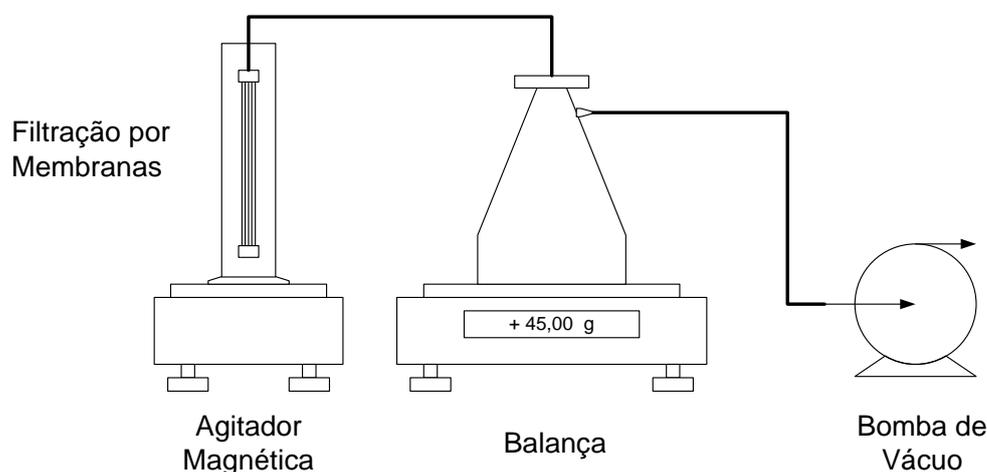


Figura 3.7: Equipamento de filtração por membranas utilizado nos testes de adsorção de EPS.

Os módulos de membranas foram preparados com 3 fibras de 15 cm de comprimento totalizando uma área aproximada de $1,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. As membranas foram compactadas no início de cada experimento para que a variação de permeabilidade durante os experimentos de adsorção não fosse influenciada por este fenômeno.

Os experimentos de adsorção foram realizados por períodos de 1 a 5 horas para cada solução testada, sendo utilizada uma membrana nova para cada período testado. Na Tabela 3.5 são apresentadas as condições operacionais utilizadas nos 5 testes de adsorção. Nos testes de adsorção de 1 a 4 foram utilizadas soluções de EPS contendo as frações de EPS_p e EPS_c, ou seja, proteína e carboidrato, e no teste de adsorção 5 foi utilizada uma solução de glicose.

Tabela 3.5: Condições operacionais dos testes de adsorção de EPS.

Condições	Adsorção 1	Adsorção 2	Adsorção 3	Adsorção 4	Adsorção 5
Pressão (mmHg)	439	439	52	52	52
EPSP (mg.L ⁻¹)	50	20	200	100	-
EPSc (mg.L ⁻¹)	10	20	100	50	-
Glicose (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	50

Na realização dos testes de adsorção 1 e 2 também foi avaliada a variação do fluxo permeado e foram coletadas amostras do permeado e do concentrado para quantificar a concentração de EPS.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Montagem e Pré-operação do Sistema de MBR

A montagem da unidade de biorreator com membranas (MBR) foi uma atividade que consumiu um tempo razoável neste trabalho e, por este motivo, merece ser destacada como um resultado positivo.

A montagem do MBR pode ser dividida em 6 etapas: estudo e planejamento do sistema; aquisição dos materiais; montagem dos equipamentos; edição do sistema de controle; edição de uma interface gráfica; pré-operação do sistema (testes de funcionamento e calibrações).

Primeiramente foi feito um estudo e o planejamento dos equipamentos utilizados em sistemas de MBR de bancada, bem como o estudo dos parâmetros envolvidos neste processo. Logo após foi feita a aquisição dos materiais necessários para montagem do MBR. Uma descrição dos equipamentos e funcionamento do MBR é apresentada no Capítulo **3.1**.

Devido à necessidade de retrolavagens constantes durante a permeação com lodo ativado e também a necessidade de períodos longos de operação, verificou-se que os experimentos não poderiam ser realizados de forma manual. Por este motivo foi necessário a automação do equipamento utilizando um controlador lógico programável, cuja função é realizar os procedimentos básicos dos experimentos.

Difícilmente seria encontrado no mercado um controlador específico para utilização em MBRs, entretanto controladores genéricos são facilmente encontrados, mas requerem a edição do algoritmo que controla os equipamentos. No Anexo B é apresentada a rotina lógica do algoritmo desenvolvida neste trabalho.

A etapa de edição do algoritmo de controle apresentou como principal desafio expressar tarefas simples num formato lógico de algoritmos. Por exemplo, na Figura 4.1 o tanque 7 é um tanque intermediário para coleta do permeado que durante a permeação está submetido ao vácuo. Este tanque apresenta sensores de nível que comunicam ao PLC quando o tanque deve ser esvaziado. Entre as sub-rotinas ou subprogramas do PLC existem três que têm como finalidades: controlar a pressão (denominada MALHA1), controlar a permeação e a retrolavagem do sistema (denominada MALHA2) e controlar o esvaziamento do tanque (denominada MALHA3). As três sub-rotinas funcionam simultaneamente, mas necessitam se comunicar para que o equipamento não seja danificado.

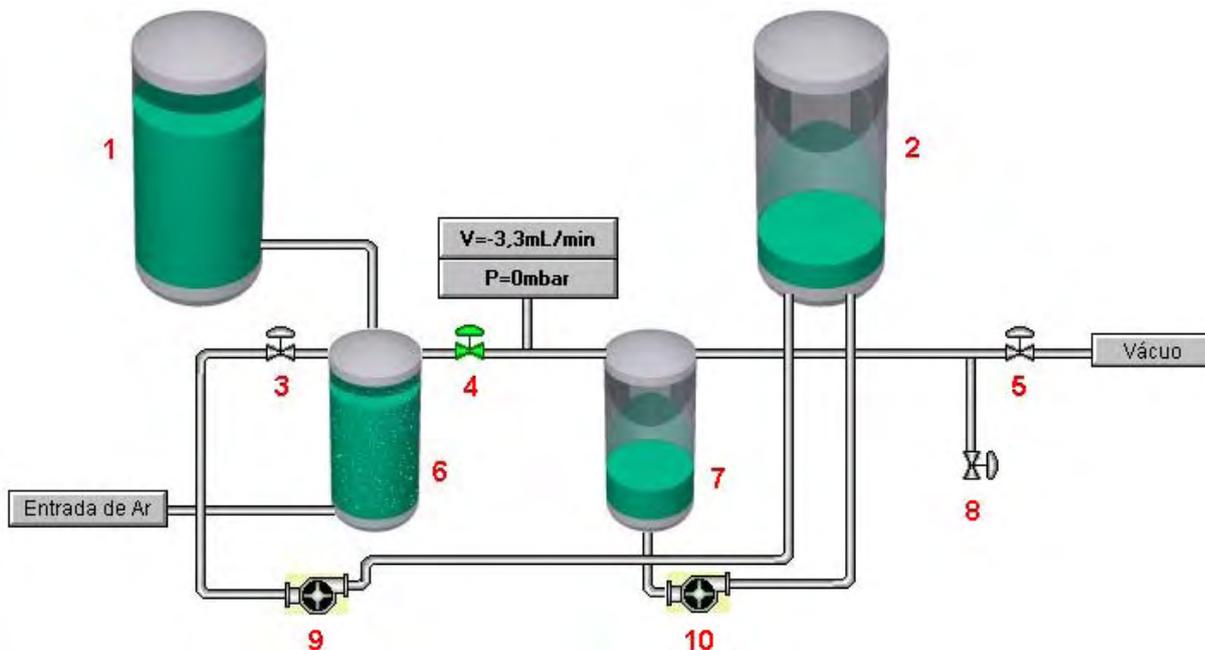


Figura 4.1: Ilustração esquemática do sistema de biorreator com membranas. 1 – tanque de efluente; 2 – tanque de permeado; 3, 4, 5 e 8 – válvulas solenóides; 6 – biorreator com membranas; 7 – tanque separador água/ar; 9 e 10 – bombas centrífugas.

A simples tarefa que deve ser realizada é esvaziar o tanque, mas veja como isto funciona de forma lógica: a MALHA2 esta realizando uma permeação quando os sensores de nível comunicam à MALHA3 que o nível do tanque esta alto; a MALHA3 comunica à MALHA2 que o nível do tanque esta alto; a MALHA2 para a permeação e comunica a MALHA1 que está pronta para esvaziar o tanque; a MALHA1 iguala a pressão do tanque à pressão atmosférica e avisa a MALHA2 que também está pronta; a MALHA2 comunica à MALHA3 que a MALHA1 e a MALHA2 estão prontas; a MALHA3 liga a bomba para esvaziar o tanque; os sensores de nível comunicam à MALHA3 que o tanque está vazio; a MALHA3 desliga a bomba e comunica à MALHA1 e à MALHA2 que continuem suas atividades.

Esta tarefa de esvaziamento do tanque 7 necessitou de 40 linhas de comando distribuídas nestas 3 sub-rotinas. É claro que nem todas as tarefas exigem tantas linhas de comando como esta podendo, em alguns casos, conter apenas 1 linha de comando.

Já que estão sendo utilizadas diferentes sub-rotinas dentro de um mesmo programa, cuidados especiais devem ser adotados. Por descuido do programador, algumas vezes, uma sub-rotina executa uma tarefa, como abrir uma válvula, enquanto outra sub-rotina executa a mesma tarefa de forma diferente, como fechar a mesma válvula, e o equipamento (válvula) funciona de forma irregular. Este tipo de problema é muitas vezes difícil de ser identificado e exige horas de testes individuais de cada equipamento para garantia do bom funcionamento do conjunto.

Outra preocupação que se teve na edição do algoritmo foram as medidas de segurança devido aos comportamentos não esperados. Por exemplo, em caso de falta de energia elétrica, quando a energia voltar todos os equipamentos voltam à condição inicial do equipamento, ou seja, são todos desligados. Outro exemplo é o acionamento de bombas com as válvulas fechadas, quando este procedimento for adotado as válvulas sempre serão abertas pelo controlador antes do acionamento das bombas.

Com o equipamento montado e o algoritmo do controlador editado e testado passou-se para próxima etapa que consiste na edição de uma interface gráfica. A idéia inicial era apenas conseguir uma maneira de transferir os dados de pressão e vazão (dados experimentais) que o PLC estava recebendo para o computador. Entretanto, após algumas semanas de

aprendizagem da linguagem e das funcionalidades do software Elipse ESCADA, o programa mostrou-se uma ferramenta acessível e de fácil operação.

Por este motivo todos os comandos de controle do PLC, que antes eram realizados diretamente no painel do PLC, foram passados para a interface gráfica. Isto exigiu algumas modificações no algoritmo do PLC para facilitar a edição da interface gráfica.

Mesmo com estas alterações do algoritmo do PLC, ele continua sendo um equipamento independente e pode ser operado sem a necessidade do computador. Entretanto sem o computador todos os dados experimentais são perdidos.

O controle do MBR através da interface gráfica se torna muito mais simples para o operador do que a manipulação pelo PLC. A interface gráfica permite operar o MBR em três modos distintos descritos no Capítulo 3.1: modo 1 de operação; modo 2 de caracterização da membrana e modo 3 de manutenção.

Todas as telas apresentam uma figura do equipamento como apresentado na Figura 4.1. Esta figura é animada e representa o que está acontecendo no sistema, como por exemplo, quando uma válvula é acionada a cor da válvula passa de cinza para verde, quando as bombas são acionadas a hélice da bomba começa a se movimentar, o nível do tanque é semelhante ao da figura, etc. Nesta figura também estão apresentadas a vazão e a pressão atuais como também o volume ocupado dos tanques 1, 2 e 7.

Nas telas de Operação e Caracterização é apresentado um gráfico com o histórico de vazão e de pressão que são atualizadas a cada segundo.

Na tela de Operação é apresentada uma caixa de condições de processo, como mostrado na Figura 4.2, onde podem ser alterados a qualquer momento os tempos de permeação: retrolavagem e a pressão de operação. No modo Operação o equipamento trabalha apenas a pressão constante.

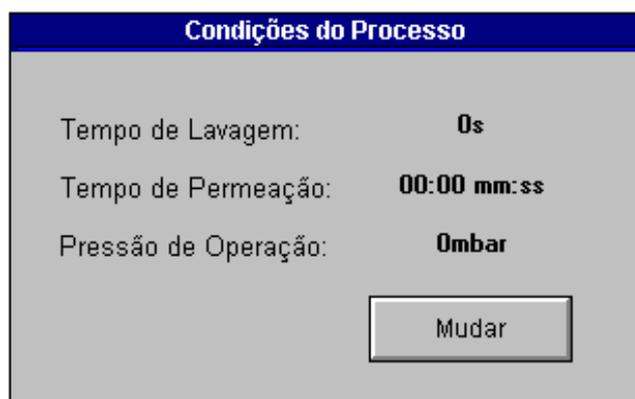


Figura 4.2: Ilustração da interface gráfica: caixa de “Condições de Processo” do modo “Operação”.

Na tela de Caracterização são realizados testes de permeabilidade hidráulica e fluxo crítico a pressão ou vazão constante. Nesta tela também é apresentado uma caixa de condições do processo, como mostrado na Figura 4.3, onde pode ser definida a maneira como será operado o processo (pressão ou vazão constante) e alterados os limites de pressão ou vazão a serem testados, o passo, ou a duração de tempo, em que será mantida cada condição de teste e o degrau de salto para a próxima condição a ser testada. Informações complementares dos termos “passo” e “degrau” foram apresentadas no Capítulo 3.3.3.

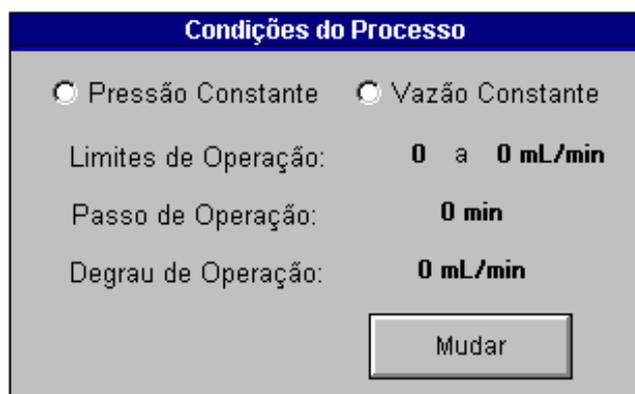


Figura 4.3: Ilustração da interface gráfica: Caixa de “Condições de Processo” do modo “Caracterização”.

Na tela de Manutenção é apresentada a caixa de acionamento de equipamento, como mostrado na Figura 4.4, onde se pode abrir/fechar as válvulas, ligar/desligar as bombas ou esvaziar o tanque 7 (apresentado na Figura 4.1). A numeração das válvulas e bombas apresentada na Figura 4.1 é diferente da apresentada na Figura 4.4.

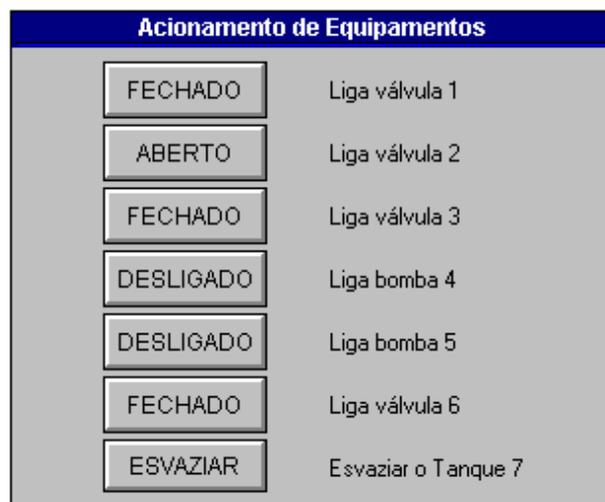


Figura 4.4: Ilustração da interface gráfica: Caixa de “Acionamento de Equipamentos” do modo “Manutenção”.

Assim como a edição do algoritmo do PLC a edição da interface gráfica é extensa, entretanto a apresentação da rotina lógica da interface gráfica não pôde ser apresentada em anexo, pois cada elemento (objeto) adicionado nas telas apresenta um *script* próprio para edição o que torna difícil a apresentação. Para se ter idéia do tamanho da rotina, foram utilizadas 72 variáveis diferentes para edição do programa.

Cabe salientar que a função principal da interface é de transferir os dados experimentais do PLC para o computador. Para garantir que todos os dados sejam preservados o computador grava a cada segundo os dados experimentais, evitando assim que sejam perdidos dados devido à queda de energia elétrica. Como alguns experimentos têm duração de vários dias e para que as planilhas não sejam muito extensas, são criadas novas planilhas a cada 24 horas de operação. As planilhas no final dos experimentos são convertidas em planilhas Excel para facilitar a manipulação dos dados.

A última etapa de montagem do sistema de MBR foram os testes de funcionamento do equipamento montado. Entre os testes verificou-se a precisão dos medidores de pressão e de vazão. A medida de vazão de permeado é uma das principais variáveis de resposta que será analisada para avaliar o desempenho do sistema de biorreator com membranas. Sua variação durante um processo realizado à pressão constante está diretamente ligada à formação de *fouling* nas membranas. Por este motivo é de fundamental importância verificar se o valor medido é preciso e correto.

Para avaliar o medidor de vazão inicialmente realizaram-se algumas medições na faixa de 0 a 800 mL.min⁻¹. Os dados obtidos nesta avaliação são apresentados na Figura 4.5 e a análise estatística dos dados é apresentada na Tabela 4.1.

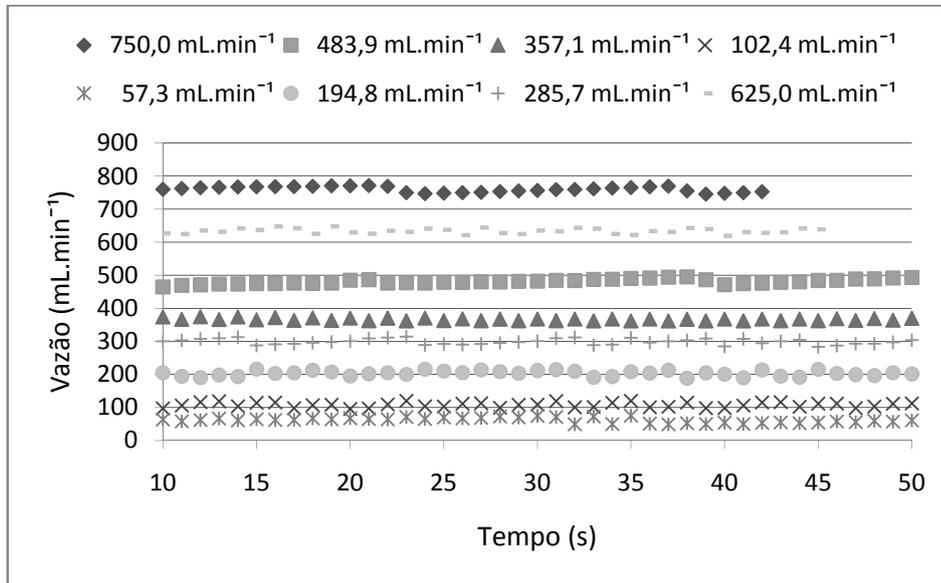


Figura 4.5: Vazão de permeado *versus* tempo para avaliação da precisão da medida.

Tabela 4.1: Comparação dos valores médios das medidas de vazão com os valores reais e o desvio padrão das medidas em relação à média.

Vazão (mL.min ⁻¹)	A	B	C	E	F	G	H	I
Valor Real	58,7	106,5	201,2	297,2	365,6	479,7	630,2	758,4
Média	57,3	102,4	194,8	285,7	357,1	483,9	625,0	750,0
Desvio padrão	7,7	7,7	7,8	8,3	6,1	10,6	11,7	10,7

Pode ser observado na Tabela 4.1 que, na faixa de vazões testada, o valor médio das medidas foi um pouco menor que o valor real e, além disso, os dados coletados apresentam um desvio padrão em torno de 9 unidades de medida.

Para minimizar a diferença entre o valor médio e o valor real foi utilizada a curva de calibração, apresentada na Figura 4.6, que transforma o valor médio obtido pelo valor real.

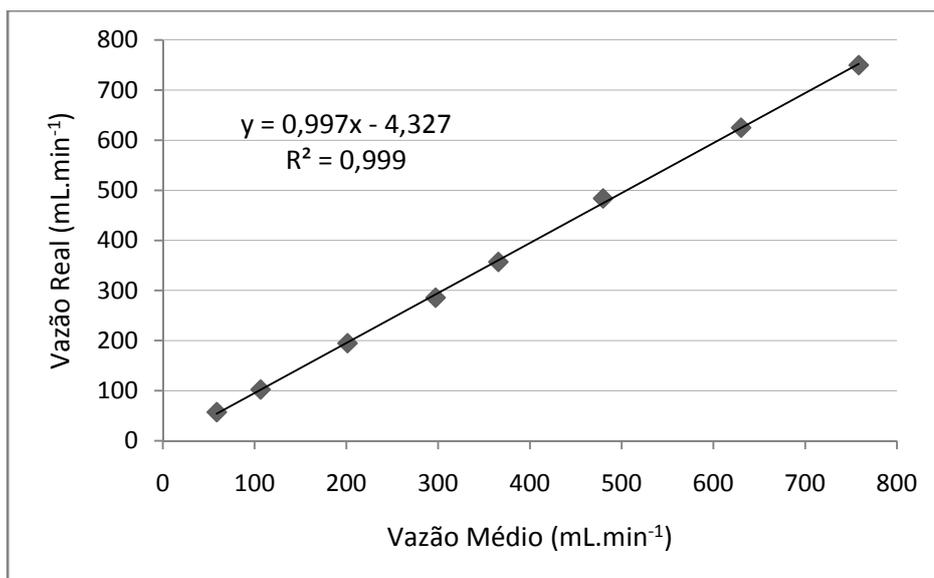


Figura 4.6: Curva de calibração utilizada para correção da vazão média para a vazão real.

Na Figura 4.7 pode ser observado que os valores medidos são muito imprecisos, entretanto o valor real é aproximadamente igual ao valor médio dos valores medidos. Se o medidor fosse utilizado numa faixa mais próxima ao limite superior do medidor este erro seria insignificante. No entanto, foi verificado que o medidor de vazão adquirido trabalha numa faixa de vazão de 0,015 a 50 L.min⁻¹, e a faixa de vazão em que o MBR foi operado é menor que 1 L.min⁻¹.

Para minimizar o problema de imprecisão foi adicionada na aquisição dos dados uma variável que calcula o valor médio dos últimos 10 pontos coletados, chamada de média móvel. Na Figura 4.7 pode ser observado que a média móvel é muito mais precisa que os valores coletados quando comparado com o valor real.

O medidor de pressão não apresentou problemas de precisão das medidas e o sistema mostrou um comportamento adequado em testes de mudança de *set point* de pressão, como apresentado na Figura 4.8. O mesmo comportamento não foi alcançado em testes de vazão constante onde o PLC deve controlar a pressão adequada para alcançar tal condição, como apresentado na Figura 4.9; até o momento este problema não foi resolvido.

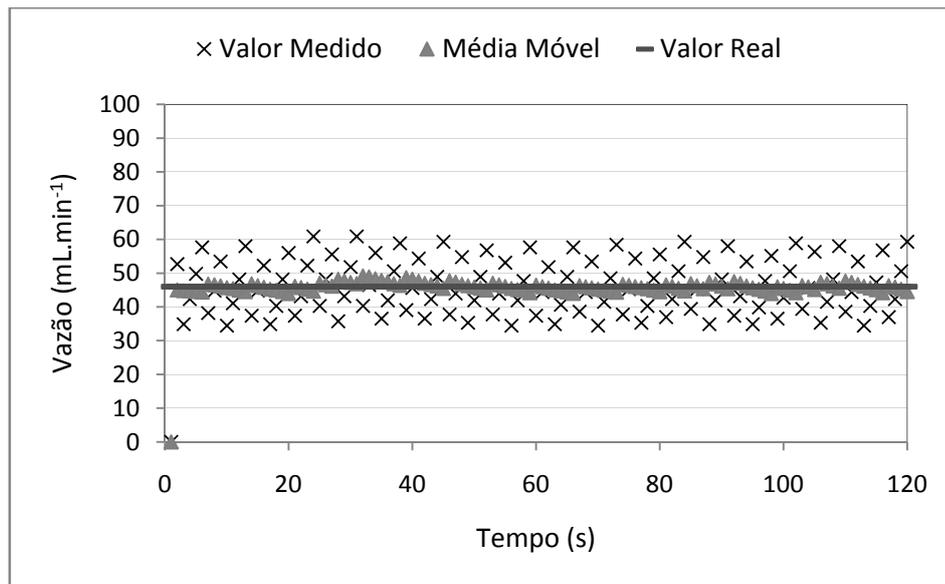


Figura 4.7: Dados de vazão *versus* tempo: valor medido, valor real e média móvel.

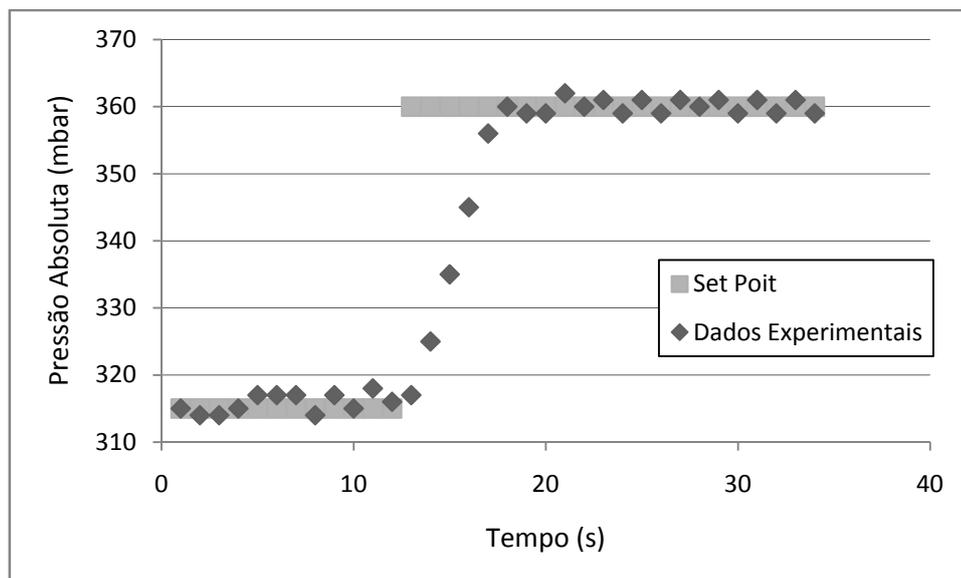


Figura 4.8: Pressão absoluta *versus* tempo em testes de mudança de *set point* de pressão.

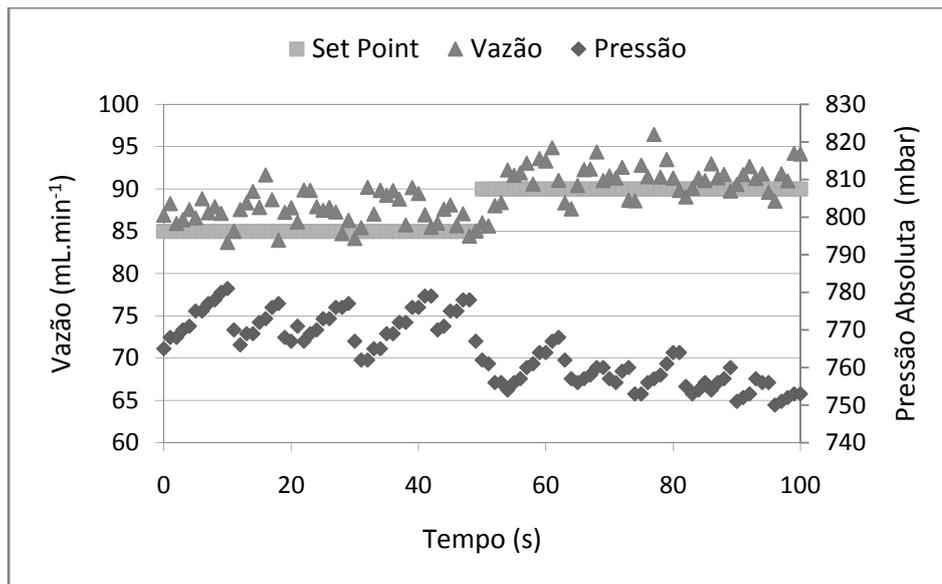


Figura 4.9: Vazão *versus* tempo em testes de mudança de *set point* de vazão, onde a pressão é a variável de controle e a vazão a variável controlada.

4.2 Construção dos Módulos de Membranas

A construção dos módulos de membranas foi uma tarefa desafiadora. Como não se tinha domínio na técnica de construção três colas diferentes foram utilizadas, cola quente de silicone, cola epóxi de cura rápida (10 minutos) e cola epóxi de cura lenta (24 horas), e vários módulos foram construídos.

Para o aperfeiçoamento da técnica foram utilizadas fibras de membrana de um módulo industrial doado ao Laboratório de Processos de Separação com Membranas/UFRGS. Na primeira etapa foi utilizado cola quente de silicone e a técnica de colagem foi diferente da citada no Capítulo 3.1.1.

Nesta técnica inicial não se utilizava o envelope para conter a cola. Utilizava-se um pedaço de mangueira (de 2 cm de comprimento) cortado longitudinalmente e depositavam-se camadas de cola e fibras até preencher completamente o interior da mangueira e unia-se novamente a parte da mangueira cortada. Nesta técnica as extremidades das fibras,

especialmente o lúmen, não eram coladas e, portanto, não necessitava da etapa de corte para retirada do excesso de cola citado no Capítulo 3.1.1.

Muitos módulos bem sucedidos foram construídos com esta técnica, entretanto a membrana não se mostrou adequada para a utilização no sistema de MBR, já que a mesma não apresentou fluxo permeado nas condições de operação utilizadas nos experimentos. Foram realizados testes com ar no sentido do lúmen para superfície externa e comprovou-se que o lúmen das membranas não estava obstruído.

Outro problema constatado nesta técnica foi que a cola de silicone não aderiu de forma adequada na mangueira utilizada na colagem e após algum tempo de uso o módulo apresentava problemas de vazamento.

Posteriormente adotou-se a técnica de colagem citada no Capítulo 3.1.1 e utilizou-se cola epóxi de cura rápida. A principal dificuldade encontrada nesta etapa de aprendizagem foi o curto espaço de tempo para realização das tarefas envolvidas na colagem antes que a cola secasse. Para contornar este problema foi trocada a cola epóxi de cura rápida pela de cura lenta. Na Figura 4.10 são apresentados os módulos obtidos pelas duas técnicas de colagem.



Figura 4.10: Fotos dos módulos obtidos por duas técnicas de colagem diferentes.

4.3 Estudos Utilizando o MBR

Neste trabalho é apresentado o estudo de parâmetros operacionais do sistema de biorreator com membrana submersa com sistema de retrolavagem com água. Entre os testes realizados estão a determinação da condição ideal de aeração e dos tempos de permeação e retrolavagem, bem como a avaliação estatística do mecanismo de ocorrência de *fouling*. Também foram realizados testes preliminares de compactação da membrana e avaliação do fluxo crítico como garantia para um bom andamento do trabalho. Testes complementares avaliando o efeito da concentração de lodo ativado e da concentração do efluente também foram realizados em virtude de dificuldades para manter o fluxo permeado estável.

Foram realizados aproximadamente 60 experimentos de permeação, totalizando mais de 100 dias de dados experimentais, dos quais serão apresentados apenas aqueles de maior relevância a este trabalho.

4.3.1 Compactação da Membrana

Nesta etapa do trabalho foram realizados experimentos de condicionamento da membrana para posterior uso nos demais testes de permeação. A compactação é um fenômeno de adensamento da estrutura da membrana que tem como efeito uma redução do fluxo permeado. O procedimento de compactação da membrana está melhor detalhada no Capítulo 3.6.1. Este procedimento também foi realizado antes da realização de cada experimento, já que se observou que o efeito de descompactação também ocorre.

Cabe ser ressaltado que a primeira compactação pode ser tão demorada quanto à segunda, apesar do efeito de descompactação ser somente parcial, pois para alcançar a mesma condição final é necessário quase o mesmo tempo de experimento utilizado na primeira compactação.

Na Figura 4.11 são mostrados dois exemplos de compactação de uma mesma membrana, onde são apresentados os dados de fluxo permeado para a primeira e segunda compactação. O fluxo final para os dois experimentos foi aproximadamente igual e com um valor de $114 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e os valores iniciais foram de 672 e $160 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente para

a primeira e segunda compactação, sendo que a redução de permeabilidade foi de 83% e 29%, respectivamente, valores estes que não podem ser desprezados quando se deseja avaliar o *fouling*.

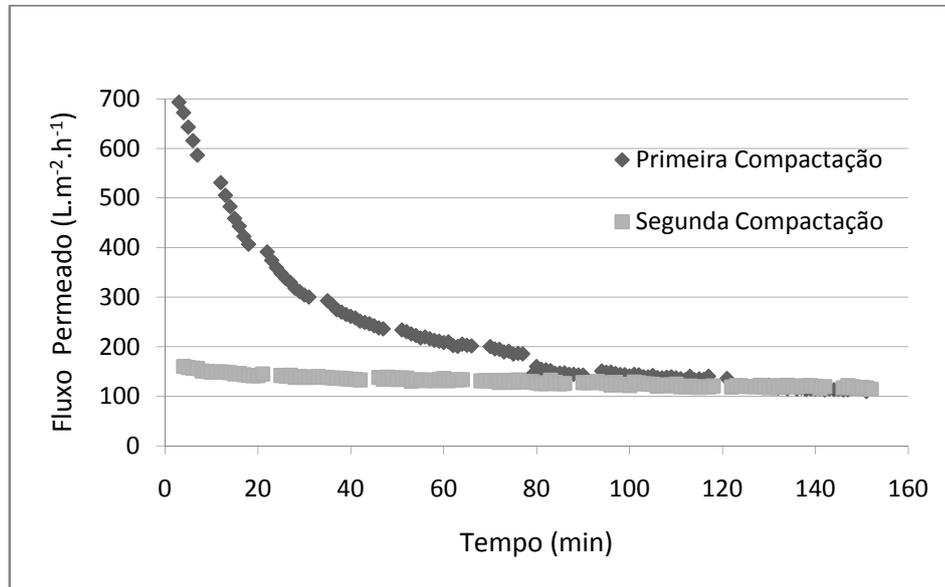


Figura 4.11: Experimentos de compactação da membrana. Compactação realizada com água destilada e pressão de 300 mbar absoluta.

Apesar deste cuidado de condicionamento da membrana ser realizado antes dos experimentos de permeação, alguns deles apresentaram claramente problemas de compactação ou descompactação durante a sua realização. Este efeito é percebido principalmente no início dos experimentos e será relatado durante a apresentação deste trabalho.

A compactação/descompactação também foi um dos principais problemas enfrentados durante os testes de adsorção de EPS. Uma simples parada do equipamento para coleta de amostras (por alguns minutos) era suficiente para descompactar a membrana, sendo necessárias horas para alcançar a mesma condição de compactação e continuação do experimento.

4.3.2 Avaliação do Fluxo Crítico

Na literatura (CUI, CHANG e FANE, 2003; FIELD *et al.*, 1995; CHEN *et al.*, 1997; e YE *et al.*, 2005) é relatado que para um bom funcionamento de biorreatores com membrana é necessário que o fluxo permeado esteja abaixo do fluxo crítico, conceito este que consiste no maior valor de fluxo permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* ou a ocorrência do mesmo se torna desprezível.

Para garantir que os experimentos realizados neste trabalho estivessem nesta região abaixo do fluxo crítico, foi realizado um experimento avaliando o fluxo crítico através do método descrito no Capítulo 3.3.3.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados deste experimento, onde se pode perceber que o fluxo permeado é proporcional à pressão aplicada e a vazão permanece praticamente constante durante os períodos de avaliação. Os limites de pressão avaliados são aqueles utilizados nos demais experimentos a serem apresentados.

Baseado nos resultados apresentados na Figura 4.12, pode-se afirmar que, dentro dos limites avaliados, o fluxo crítico não foi atingido, pois não foi observada uma queda acentuada do fluxo permeado em cada pressão analisada. Na pressão de 400 mbar observa-se uma variação do fluxo permeado maior que o observado nas demais pressões e, portanto, o fluxo crítico pode ter sido alcançado nesta pressão, com um valor correspondente a $52 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

O fluxo crítico obtido para Han *et al.* (2005), nas condições de concentração de lodo ativado de 7 gSSV.L^{-1} e intensidade de aeração de $18,0 \text{ m.h}^{-1}$, foi de $47 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, que corresponde a um resultado semelhante ao resultado de fluxo crítico encontrado neste trabalho considerando as diferenças das condições experimentais.

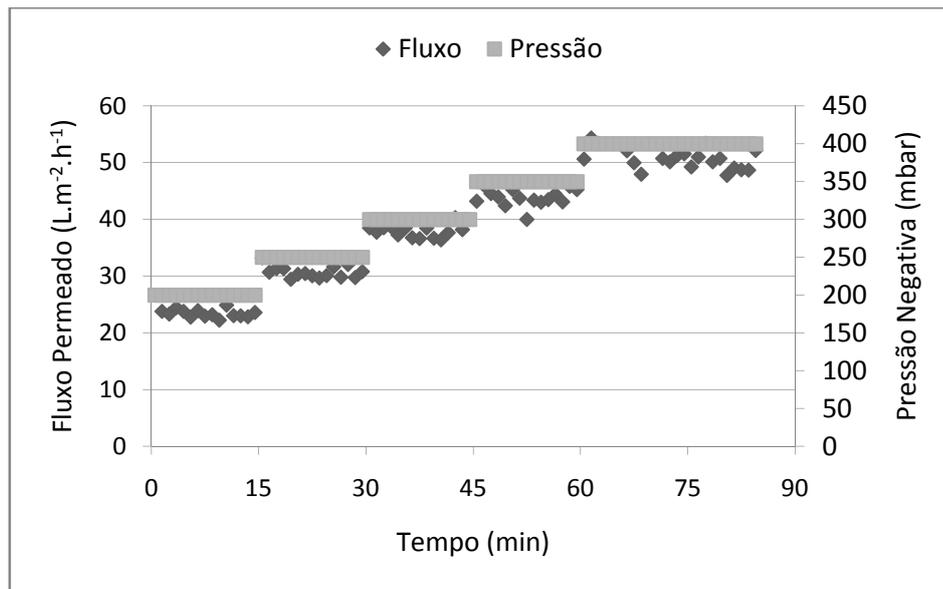


Figura 4.12: Avaliação do fluxo crítico utilizando o sistema de MBR: concentração de lodo de 8 gSSV.L⁻¹ e intensidade de aeração 23,1 m.h⁻¹ (4 L.min⁻¹).

4.3.3 Determinação da Condição Ideal de Aeração

A intensidade de aeração é um parâmetro importante na operação de MBRs já que ela é responsável pela manutenção da limpeza na superfície das membranas, pelo fornecimento de oxigênio para a comunidade microbiana e pela manutenção da suspensão da biomassa no interior do reator.

Na determinação da condição ideal de aeração foi avaliada, num primeiro momento, a concentração de oxigênio dissolvido no reator de lodos ativados. Foi observado que, para todas as vazões de ar testadas, a concentração de oxigênio dissolvido foi maior que 2 mg.L⁻¹ de O₂, que é considerada uma concentração de oxigênio suficiente para a sobrevivência dos microorganismos presentes no lodo, segundo Metcalf e Eddy (1979). Estas vazões também foram suficientes para manter a biomassa suspensa no interior do reator.

Num segundo momento foram avaliadas diversas condições de aeração para um experimento de permeação. Blšťákvoá *et al.* (2009) relatam que nos processos de MBR com membranas submersas há três estratégias de controle do *fouling*: redução do fluxo permeado, aumento da intensidade de aeração e limpezas químicas ou físicas periódicas.

membranas submersas há três estratégias de controle do *fouling*: redução do fluxo permeado, aumento da intensidade de aeração e limpezas químicas ou físicas periódicas.

As condições operacionais adotadas nesta avaliação foram: concentração de lodo ativado de 8 gSSV.L^{-1} , TRH de 3 h, alimentação com concentração de 300 mgDQO.L^{-1} ($0,36 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e foram avaliadas diversas intensidades de aeração de 2, 4, 6 e 8 L.min^{-1} (u_g de 11,6, 23,1, 34,7 e $46,2 \text{ m.h}^{-1}$ respectivamente). Também foram consideradas na avaliação as condições de permeação/retrolavagem de 10:15, ou seja, 10 minutos permeando e 15 segundos retrolavando.

Na Figura 4.13 é apresentado o comportamento do fluxo permeado para as intensidades de aeração testadas. Os valores de fluxo permeado foram normalizados para facilitar a comparação dos dados. O fluxo normalizado foi obtido dividindo o fluxo real para cada ponto pelo fluxo inicial do experimento.

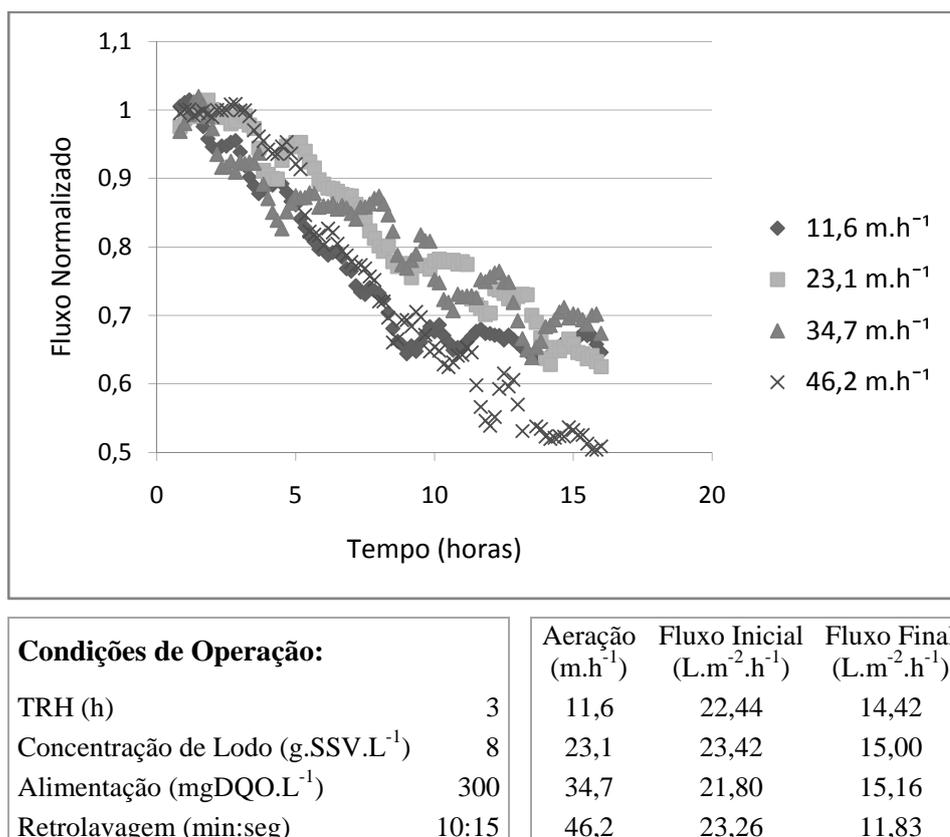


Figura 4.13: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação em diferentes intensidades de aeração.

Para todas as intensidades de aeração testadas foi observado que o fluxo permeado decai continuamente com o decorrer do tempo atingindo uma queda aproximada de 60% do fluxo permeado inicial em apenas 16 horas de experimento, como mostrado na Figura 4.13. Considerando os erros experimentais, pode-se afirmar que não há diferenças significativas no comportamento do fluxo permeado para as intensidades de aeração testadas no período de teste (16 horas).

O fluxo permeado decai com o tempo devido ao acúmulo de substâncias na superfície da membrana (*fouling*) que acabam obstruindo os poros da membrana. Era esperado que um aumento da intensidade de aeração diminuísse este *fouling*, já que a turbulência causada pela aeração promoveria uma remoção deste acúmulo de substâncias, entretanto, o menor fluxo permeado final ($11,83 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) foi obtido para a maior vazão de aeração testada ($46,2 \text{ m.h}^{-1}$ ou 8 L.min^{-1}).

Estudos mostram que o aumento da intensidade de aeração, e por consequência da velocidade do escoamento transversal, suprime a formação de *fouling* e desse modo aumenta o fluxo permeado (UEDA *et al.*, 1997; CHANG e LEE, 1998; e BOUHABILA, AÏM e BUISSON, 1998). Entretanto a utilização da aeração como ferramenta de controle do *fouling*, no presente trabalho, apresentou um efeito pouco significativo, já que foi observada pouca diferença no comportamento do fluxo permeado para as diferentes condições avaliadas.

Bouhabila, Aïm e Buisson, (1998) realizaram ensaios em diversos níveis de aeração em um equipamento com membrana fibras-ocas de polissulfona e observaram uma grande variação na resistência à permeação para os níveis mais baixos de aeração (cerca de 30% de diferença entre as vazões de 2 e 5 L.min^{-1}) e uma variação pouco significativa para os níveis mais altos. Concluíram que o uso de aeração em 5 L.min^{-1} (u_g de 26 m.h^{-1}) seria a mais interessante das alternativas testadas. Cabe ressaltar que o equipamento utilizado por estes autores apresentava dimensões e condições semelhantes às utilizadas neste trabalho.

Uma das justificativas para o desempenho, conforme resultados apresentados na Figura 4.13, pode ser devido à escolha do sistema de retrolavagem das membranas. O trabalho de Viero, Sant'anna e Nobrega (2007) apresenta um estudo de MBR utilizando uma membrana de poli(éter-imida) com sistema de retrolavagem com ar para o tratamento de um efluente sintético. O sistema também apresentava um difusor de ar para o fornecimento de oxigênio e agitação do conteúdo do reator que trabalhava numa vazão de aeração de $2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (u_g de $13,3 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$). Os resultados de fluxo permeado apresentados revelam uma tendência de fluxo permeado constante ($50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) durante mais de 100 horas de operação.

No trabalho de Viero *et al.* (2008), onde foram utilizados equipamento e condições operacionais semelhantes à Viero, Sant'anna e Nobrega (2007) para tratar um efluente com alta carga orgânica de uma refinaria, é apresentado um resultado com uma queda de 50% de permeabilidade (de 150 para $75 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) em apenas 10 dias de operação. Uma das justificativas utilizadas pelos autores para explicar estes níveis de *fouling* foi a alta concentração de EPS, em especial de polissacarídeos, responsáveis pela formação de uma camada gel próximo à superfície da membrana.

Devido à natureza hidrofóbica do lodo ativado, de forma geral, espera-se que membranas com características mais hidrofílicas sejam menos propensas ao *fouling*, como no caso da poli(éter-imida). Entretanto, Fang e Shi (2005) também encontraram resultados contraditórios onde membranas mais hidrofílicas apresentaram grande propensão ao *fouling*. A conclusão destes autores foi que altas concentrações de EPS hidrofílico (carboidratos) são responsáveis por este resultado, assim como altas concentrações de EPS hidrofóbico (proteínas) são responsáveis pelo *fouling* em membranas mais hidrofóbicas.

Baseado neste conceito de natureza hidrofílica dos EPS, os resultados distintos encontrados por Viero *et al.* (2008) e Viero, Sant'anna e Nobrega (2007) podem ser justificados, pois no trabalho de Viero *et al.* (2008) onde foi encontrado *fouling* mais severo também foram utilizadas concentrações mais elevadas de EPS hidrofílico (maior que $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carboidrato). Entretanto, no presente trabalho, as concentrações iniciais de EPS dos lodos coletados para utilização nos experimentos de aeração apresentaram baixos valores de concentração de carboidratos e uma maior concentração de proteínas, tanto no EPS solúvel

quanto no EPS extraído das células, conforme resultados apresentados na Tabela 4.2, e para esta condição o *fouling* deveria ter sido menor do que o observado.

Os valores de concentração de EPS total estão um pouco acima dos valores reportados por Meng e Yang (2007) para um lodo normal (16 e 51 mg.L⁻¹, respectivamente ao EPS solúvel e extraído das células) mas suficientemente baixos para não considerá-lo como um lodo intumescido (65 e 121 mg.L⁻¹, respectivamente ao EPS solúvel e extraído das células) ou desfloculado (196 e 83 mg.L⁻¹, respectivamente ao EPS solúvel e extraído das células).

Outro aspecto que deve ser considerado é que o efluente sintético utilizado, soro de leite, é constituído por 77% de lactose (açúcar do leite) segundo Baldasso (2008), o que corresponde a 280 mg.L⁻¹ de carboidratos na corrente de alimentação, e ao ser incorporado ao biorreator pode alterar significativamente a composição final dos EPS.

Tabela 4.2: Concentração média de EPS_c, EPS_p e EPS total dos lodos ativados utilizados nos testes de aeração.

	Concentração de Carboidratos - EPS _c (mg.L ⁻¹)	Concentração de Proteínas - EPS _p (mg.L ⁻¹)	EPS Total (mg.L ⁻¹)
Solúvel - sEPS	3,2	21,8	25,0
Células - cEPS	10,3	70,8	81,1

Outro aspecto que merece atenção é a intensidade de turbulência promovida pelo sistema de aeração. Apesar das vazões não serem muito elevadas, neste trabalho, sabe-se que se a turbulência causada pela aeração for muito intensa, ela pode acabar fragmentando os flocos de lodo ativado em partículas menores e mudar as características do lodo e desta forma prejudicar o fluxo permeado, como relatado por Ji e Zhou (2005).

Como não houve nem um aumento ou uma diminuição acentuada do fluxo permeado para as diversas vazões de aeração testadas nos experimentos apresentados na Figura 4.13, pode-se concluir que ou o aumento da intensidade de aeração esta promovendo ambos os fenômenos simultaneamente, isto é, diminuição do tamanho dos flocos e remoção de

acúmulos, em igual proporção de efeito, ou a intensidade de aeração não é uma variável que influencia no fluxo permeado para as condições testadas neste trabalho.

Com relação à qualidade de permeado obtido, ou seja, a eficiência de remoção de matéria orgânica promovida pelos microorganismos, em todas as condições de aeração testadas a remoção de DQO foi em média de 91%, sendo que o pior resultado ocorreu na condição de vazão de aeração de $11,6 \text{ m.h}^{-1}$ (4 L.min^{-1}) onde foi obtido uma redução de DQO de 85,7%, como apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados de DQO para o permeado, concentrado e a remoção de DQO nos experimentos de permeação para diferentes condições de aeração.

Aeração (m.h^{-1})	11,6	23,1	34,7	46,2
Permeado (mgDQO.L^{-1})	29,1	37,8	18,1	19,5
Concentrado (mgDQO.L^{-1})	271,3	264,0	337,8	333,1
Remoção de DQO (%)	89,3	85,7	94,6	94,1

Apesar do *fouling* intenso observado nos experimentos de permeação, o *fouling* mostrou ser facilmente reversível, já que a permeabilidade da membrana foi recuperada após procedimentos de limpeza química. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de permeabilidades hidráulicas iniciais da membrana utilizada nos experimentos de aeração, e na Tabela 4.4 os valores de permeabilidade hidráulica e a correlação obtida na regressão linear.

Os valores de permeabilidade hidráulica, média de $152 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, correspondem à metade do valor fornecido pelo fabricante, $300 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ conforme apresentado na Tabela 3.1. Uma justificativa para esta diferença pode ser o condicionamento por compactação realizado neste trabalho.

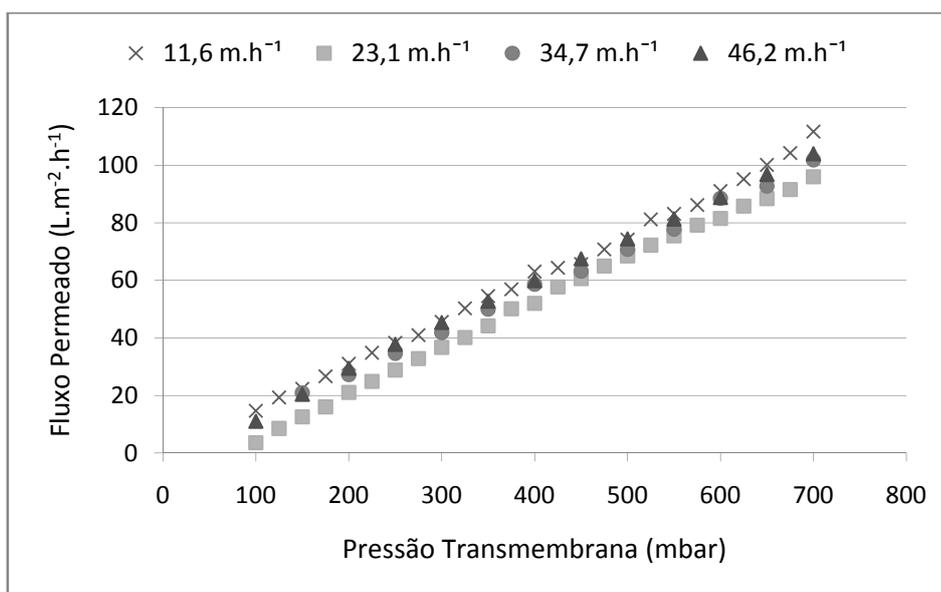


Figura 4.14: Curvas de permeabilidade hidráulica para a membrana utilizada nos experimentos de aeração.

Tabela 4.4: Permeabilidade hidráulica da membrana utilizada nos experimentos de aeração.

Intensidade de Aeração (m.h ⁻¹)	11,6	23,1	34,7	46,2
Permeabilidade Hidráulica (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	154,0	153,5	147,0	151,7
Coefficiente de correlação (R ²)	0,997	0,998	0,998	0,999

Um problema observado visualmente durante a realização dos experimentos de aeração foi a aderência de lodo ativado na superfície da membrana, formando uma torta de lodo, na parte inferior do feixe de membranas que tem como consequência uma redução da área útil de permeação, conforme mostrado na Figura 4.15.

Cabe ressaltar que a quantidade de torta apresentada no exemplo da Figura 4.15 foi pequena quando comparado com outras situações onde a membrana estava completamente coberta por uma torta de lodo. Foi constatado que a parte inferior do tanque apresentava regiões com baixa agitação provocando um acúmulo de lodo no fundo do tanque. Para contornar este problema foi modificado o comprimento do feixe de membranas para que todas as fibras estivessem nas regiões com maior turbulência, como ilustrado na Figura 4.16. A partir desta modificação não foi mais observado a formação de acúmulo de torta.



Figura 4.15: Fotografia do feixe de membranas apresentando acúmulo de lodo na parte inferior do feixe.

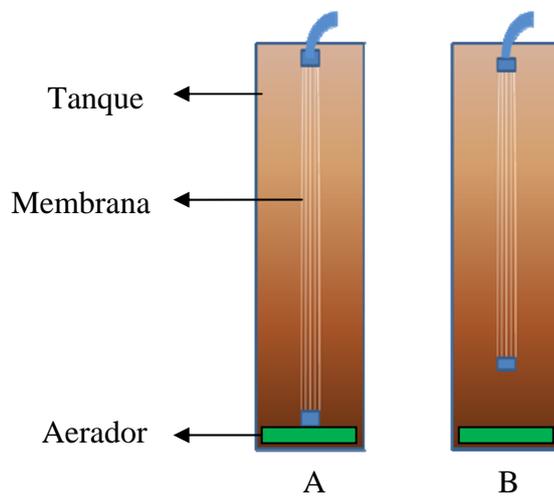


Figura 4.16: Alteração da disposição do feixe de membranas de A (módulo inicial) para B (módulo mais curto).

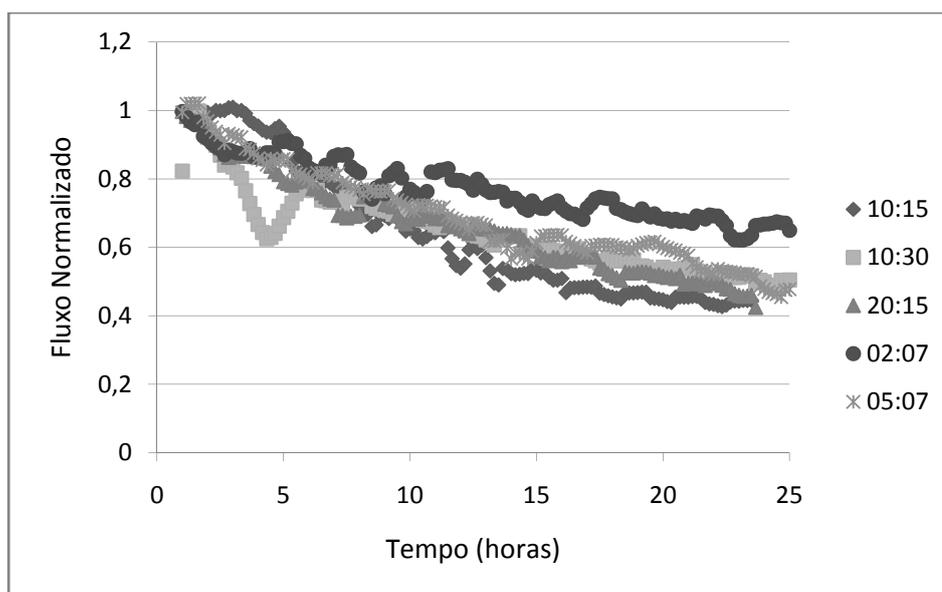
4.3.4 Determinação dos Tempos de Permeação/Retrolavagem

Em virtude dos resultados muito semelhantes de fluxo permeado nos testes onde foi estudada a intensidade de aeração e pela alta queda do fluxo permeado observada, foram realizados testes em diferentes condições de permeação/retrolavagem a fim de obter uma melhor condição de fluxo permeado final. Como já citado anteriormente, estas condições são de fundamental importância no controle das incrustações em MBRs segundo Blšťáková *et al.* (2009).

Foram estudados os tempos de permeação (minutos):retrolavagem (segundos) de 10:15, 10:30, 20:15, 02:07 e 05:07. Como a intensidade de aeração aparenta não ser uma variável importante no controle do *fouling*, optou-se por utilizar uma intensidade de aeração de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (u_g de $23,1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) e as demais condições operacionais foram aquelas utilizadas na etapa anterior, ou seja, concentração de lodo ativado de $8 \text{ gSSV}\cdot\text{L}^{-1}$, TRH de 3 h, alimentação com concentração de $300 \text{ mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,36 \text{ kgDQO}\cdot\text{kgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$).

Na Figura 4.17 são apresentados os resultados de fluxo permeado normalizado para os tempos de permeação/retrolavagem estudados. Novamente, como observado nos experimentos em diferentes condições de aeração, o fluxo permeado diminui continuamente com o decorrer do tempo, não apresentando uma região de fluxo permeado constante. Pode-se observar que para os experimentos nas condições 10:15, 10:30, 20:15 e 05:07 as curvas apresentaram comportamento muito semelhante. No teste 10:30 ainda é observado um pico de queda de fluxo permeado no tempo experimental de 5 horas. Esta queda ocorreu devido a uma parada do processo de aeração e assim que a aeração foi restabelecida o fluxo permeado se normalizou.

Diferentemente dos demais testes, o teste 02:07 apresentou uma menor queda do fluxo permeado com tempo, mesmo assim atingiu uma queda de 60% do fluxo permeado inicial em apenas 24 horas de operação.



Condições de Operação:		Retrolavagem (min:seg)	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)
TRH (h)	3	10:15	20,1	8,9
Concentração de Lodo (g.SSV.L ⁻¹)	8	10:30	22,4	13,6
Alimentação (mgDQO.L ⁻¹)	300	20:15	22,7	10,5
Aeração (m.h ⁻¹)	23,1	02:07	21,2	13,8
		05:07	23,9	11,5

Figura 4.17: Testes de permeação em diferentes condições de permeação/retrolavagem.

Ao contrário dos resultados apresentados neste trabalho, Bouhabila, Aïm e Buisson (2001) obtiveram diferentes graus de remoção das incrustações nos estudos da frequência de permeação/retrolavagem em um MBR processando um efluente sintético. As condições utilizadas foram de 05:15, 10:15, 04:05 e um experimento sem retrolavagem para um fluxo permeado de 15 L.m⁻².h⁻¹. Os resultados demonstraram uma grande influência desta variável e os autores obtiveram, respectivamente para as condições testadas, uma resistência a permeação de 2, 2,9, 4 e 6,3 x10⁻¹²m².

Côté *et al.* (1997) mostram que a operação com fluxo permeado estável (25 L.m⁻².h⁻¹), durante longos períodos de tempo, foi possível com o uso de retrolavagem. Eles utilizaram campanhas de até um ano com retrolavagens de 15 segundos a cada 15 minutos de operação.

Nos estudos de Chae *et al.* (2006), onde foi utilizado um MBR com membrana de poli(tetrafluoretileno), foi verificado que a retrolavagem com ar é mais eficiente na remoção das incrustações do que a aeração promovida pelos aeradores, pois além de remover a camada

de torta da superfície da membrana também remove os materiais adsorvidos no interior dos poros da membrana.

Nestes estudos realizados por Chae *et al.* (2006) com fluxo permeado constante ($18,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e retrolavagem com ar, a pressão transmembrana manteve-se estável e abaixo de 4 kPa por 32 dias. Neste momento o fluxo permeado foi alterado para $27,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e a pressão transmembrana aumentou gradualmente mantendo-se abaixo de 20 kPa após 70 dias. Já para um experimento a fluxo permeado constante ($18,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) com aeração promovida apenas pelos aeradores, a pressão transmembrana aumentou gradualmente atingindo 30 kPa após 70 dias.

Entre os trabalhos pesquisados que utilizaram a membrana de poli(éter-imida), todos utilizaram a técnica de retrolavagem com ar (VIERO, 2006; VIERO, SANT'ANNA E NOBREGA, 2007; e VIERO *et al.*, 2008).

Viero (2006) estudou a frequência de retrolavagem para as condições de 10:30, 15:30, 20:30 e 30:30 durante um período de 120 horas e observou que todos os casos foram eficientes para manutenção do fluxo permeado ($50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) mas houve pouca diferença nos resultados para as condições estudadas.

Já o trabalho de Viero *et al.* (2008), onde foi processado o efluente de uma refinaria, os períodos de retrolavagem foram superiores aos períodos de filtração, ou seja, 6,25 min de limpeza e 5 min de permeação. Os autores não justificaram o motivo por esta escolha, entretanto pode-se concluir que as características do efluente poderiam provocar *fouling* maiores que os apresentados se esta condição de retrolavagem não fosse utilizada.

Com relação aos resultados de remoção de DQO deste trabalho, foram obtidos novamente ótimos resultados. O valor médio de remoção de DQO foi de 91,3% e o pior resultado ocorreu no teste 05:07, onde foi obtido uma remoção de 81,6% , como apresentado na Tabela 4.5. As concentrações de EPS dos lodos ativados utilizados nos testes de permeação/retrolavagem mantiveram-se semelhantes às concentrações dos testes de aeração, como apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Análises da eficiência de remoção de DQO nos experimentos de permeação para diferentes condições de permeação/retrolavagem.

Experimento	10:15	10:30	20:15	02:07	05:07
Permeado (mgDQO.L ⁻¹)	10,7	30,5	10,4	7,6	45,4
Concentrado (mgDQO.L ⁻¹)	303,2	268,7	279,8	296,7	246,5
Remoção de DQO (%)	96,5	88,6	96,3	97,4	81,6

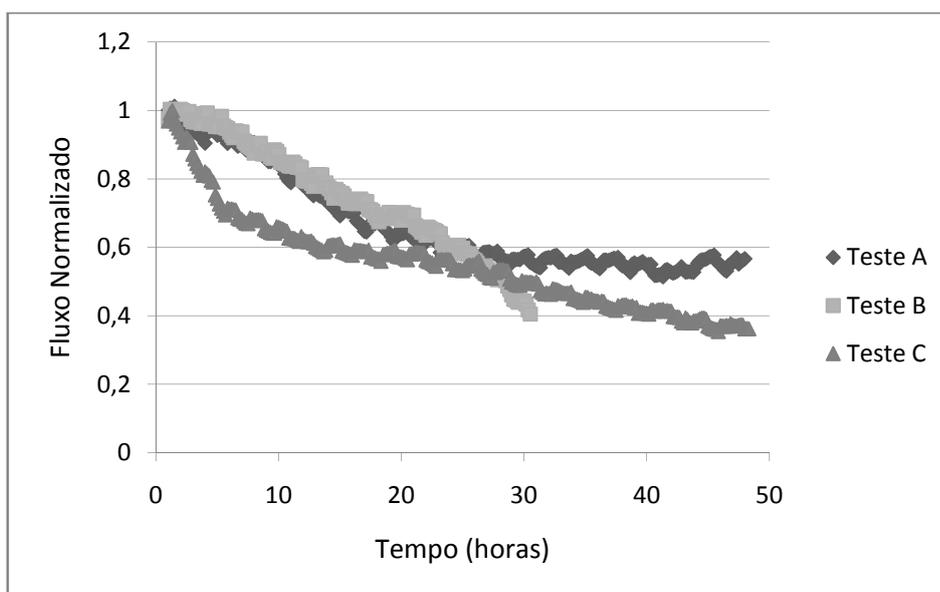
Tabela 4.6: Concentração média de EPSc, EPSp e EPS total dos lodos ativados utilizados nos testes de permeação/retrolavagem

	Concentração de Carboidratos - EPSc (mg.L ⁻¹)	Concentração de Proteínas - EPSp (mg.L ⁻¹)	EPS Total (mg.L ⁻¹)
Solúvel - sEPS	2,8	18,9	23,7
Células - cEPS	11,3	65,4	76,7

4.3.5 Avaliação da Concentração de Lodo Ativado

Em virtude dos resultados de baixo fluxo permeado atingidos após 24 horas nos experimento de permeação/retrolavagem e a tendência da curvas mostrarem que o fluxo ainda não atingiu um valor constante, foram realizados outros testes com o objetivo de obter melhores resultados e elucidar o motivo do declínio do fluxo permeado. As condições experimentais foram mantidas semelhantes aos dos testes anteriores, ou seja, TRH de 3 h, alimentação com concentração de 300 mgDQO.L⁻¹ (0,36 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹), intensidade de aeração de 4 L.min⁻¹ (u_g de 23,1 m.h⁻¹), frequência de permeação/retrolavagem de 10:15 e avaliou-se a influência da concentração de lodo ativado.

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados de fluxo permeado normalizado para os Testes A, B e C. No teste A foi utilizado uma concentração de 8 gSSV.L⁻¹ e nos Testes B e C uma concentração de 4 gSSV.L⁻¹, sendo que os Testes A e C foram mais longos que os testes apresentados nos testes de permeação/retrolavagem para verificar se o fluxo permeado atinge um valor constante.



Condições de Operação:		Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)
TRH (h)	3	20,3	11,2
Concentração de Lodo (g.SSV.L ⁻¹)	8	22,7	9,4
Alimentação (mgDQO.L ⁻¹)	300	23,3	8,7
Aeração (m.h ⁻¹)	23,1		
Retrolavagem (min:seg)	10:15		

Figura 4.18: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação em diferentes condições de concentração de lodo: Teste A 8gSSV/l, Teste B e C 4gSSV/L.

As variáveis intensidade de aeração e frequência de permeação/retrolavagem são citadas em muitos trabalhos (BLŠŤÁKVOÁ *et al.*, 2009; LE-CLECH, CHEN, FANE, 2006; MENG *et al.*, 2009) como variáveis de controle do *fouling*, contudo, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que estas duas variáveis não têm uma influência predominante. A fim de investigar outros fatores que pudessem estar influenciando o acentuado e contínuo declínio do fluxo permeado, investigou-se a concentração de lodo ativado, que poderia estar em excesso provocando um *fouling* intenso.

Partindo desta suposição, os resultados de fluxo permeado para os Testes B e C apresentados na Figura 4.18 foram realizados com a metade da concentração do Teste A, sendo esperado que o *fouling* nos Testes B e C fosse menor do que no Teste A, entretanto, o resultado foi o inverso do esperado. Pode-se perceber também que apesar dos Testes B e C serem repetições em uma mesma condição, eles apresentam resultados distintos de fluxo

permeado. Estes resultados serão explicados com maior detalhe a seguir, quando comparados com o Teste D.

Os componentes em contato com a membrana durante os experimentos de permeação são: água, ar, lodo ativado e efluente orgânico. O ar e a água são totalmente permeáveis pela membrana e a concentração do lodo, mesmo sendo menor, resultou em um aumento do *fouling*. Portanto, a nova variável a ser considerada é a composição do efluente orgânico no processo de *fouling*.

O Teste D foi realizado utilizando as mesmas condições de operação dos testes anteriores, entretanto neste teste não foi utilizado lodo ativado, ou seja, a permeação foi feita somente com a solução de alimentação (efluente). Na Figura 4.19 são apresentados os resultados de fluxo permeado normalizado deste teste e na Figura 4.20 uma comparação do Teste D com os Testes B e C.

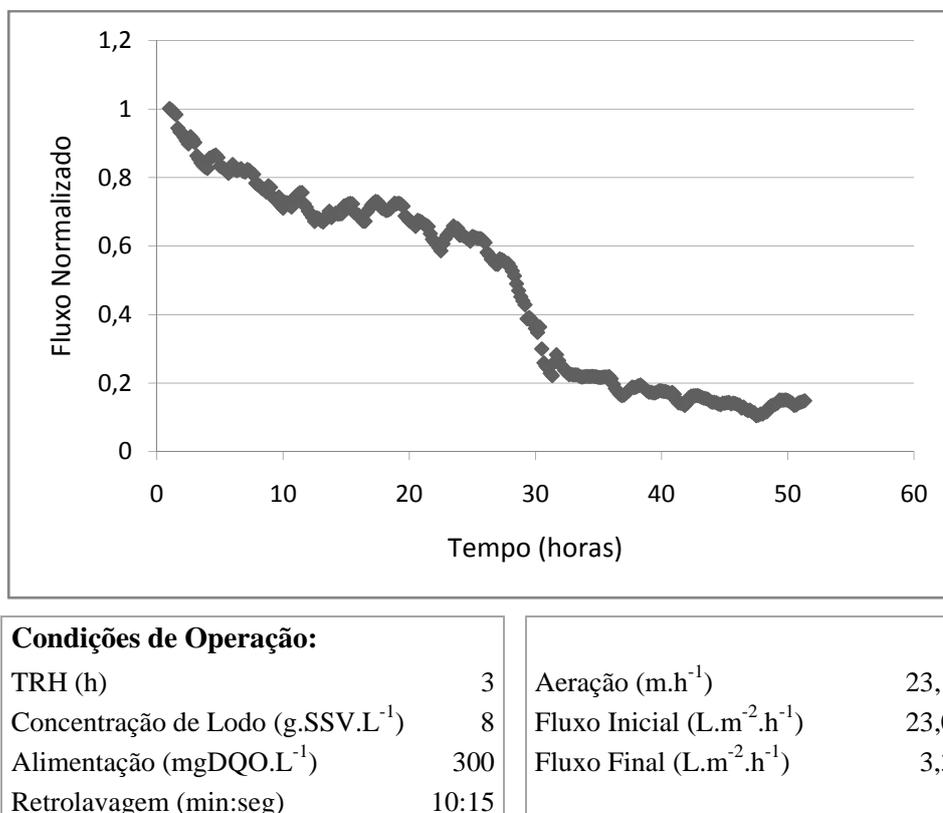
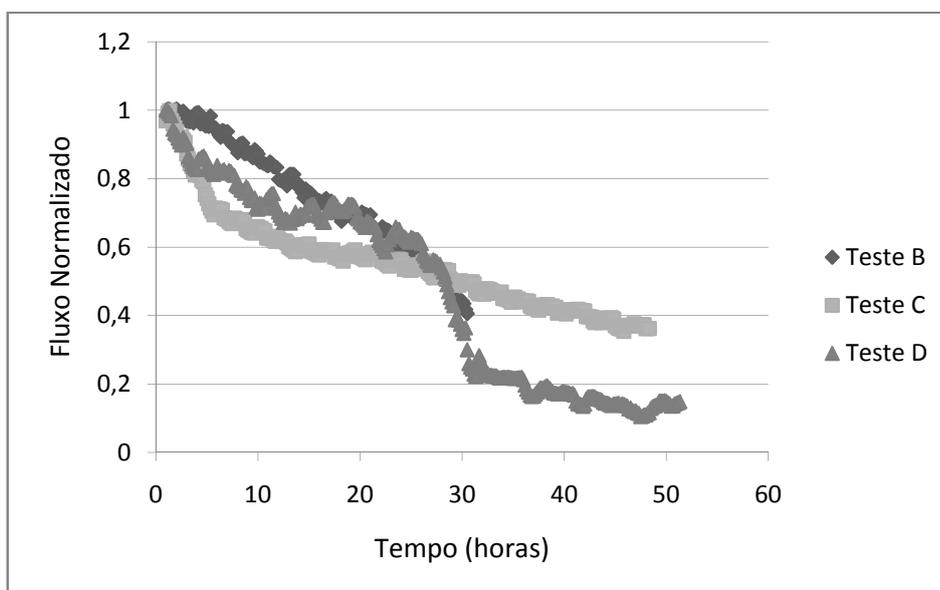


Figura 4.19: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para o teste de permeação de efluente (Teste D).

Pode-se observar nas Figuras 4.19 e 4.20 que o fluxo permeado do experimento com efluente tem um comportamento semelhante aos demais testes realizados, ou seja, o fluxo permeado diminui continuamente durante o decorrer do experimento. Também é observada uma queda bem acentuada do fluxo no tempo de 29 horas.

Foi constatado que no Teste D a concentração de matéria orgânica no interior do reator estava aumentando com o decorrer do tempo e a concentração no permeado mantinha-se muito baixa, conforme apresentado na Tabela 4.7. Num dado momento, após 28 horas de experimento, a concentração no interior do reator ficou tão elevada que se iniciou a formação de grumos (precipitados) de soro que provocaram a queda acentuada do fluxo permeado apresentado na Figura 4.19.



Condições de Operação:

TRH (h)	3
Concentração de Lodo (g.SSV.L ⁻¹)	8
Alimentação (mgDQO.L ⁻¹)	300
Aeração (m.h ⁻¹)	23,1
Retrolavagem (min:seg)	10:15

	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)
Teste B	22,7	9,4
Teste C	23,3	8,7
Teste D	23,0	3,3

Figura 4.20: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação B, C e D (efluente).

Uma suposição inicial foi que o efluente orgânico, composto de soro de leite, fosse completamente permeável pela membrana e aquilo que não fosse consumido pelos microorganismos seria permeado através da membrana. Na Tabela 4.8 é apresentada a massa

molar dos componentes presentes no soro de leite, bem como a distribuição destes componentes. Como já citado anteriormente, a lactose é o componente em maior abundância e de menor massa molar, e entre os demais componentes a gordura é o de maior importância com relação ao *fouling*, pois apresenta a massa molar mais elevada e adere a superfícies com facilidade.

Tabela 4.7: Medidas de DQO de amostras coletadas durante o Teste D.

Tempo (horas)	Alimentação (mg.L ⁻¹)	Permeado (mg.L ⁻¹)	Biorreator (mg.L ⁻¹)
0	287	0	0
6	273	60	603
18	284	72	1028
29	290	165	1260

Tabela 4.8: Massa molar dos componentes do soro de leite e composição média destes componentes.

Componente	Massa Molar (kDa)	Proporção (% massa seca)
Caseínas	20-300	1,9
Proteínas do soro	4-160	12,0
Gordura	100-15.000	4,3
Lactose	0,35	77,1
Minerais	< 1	4,7
Outros	-	<1

Fonte: Adaptado de Baldasso (2008)

Na Figura 4.20 pode-se observar que o Teste B também apresenta uma queda acentuada do fluxo permeado que coincide com a do Teste D no tempo de 29 horas. Portanto pode-se concluir que o efluente utilizado é responsável em parte pela queda do fluxo permeado. O Teste C não apresentou uma queda do fluxo permeado tão acentuada quanto o observado no Teste B, entretanto, comparado com o Teste A, Figura 4.18, o fluxo permeado após as 29 horas de experimento continua decaindo consideravelmente.

Na Figura 4.18, foi observado que o início do Teste C apresenta uma queda mais acentuada do fluxo permeado quando comparado com os Testes A e B. Na Figura 4.20, observa-se que o Teste D também apresenta um comportamento semelhante. Este comportamento pode ser explicado devido a um efeito de compactação da membrana que ocorre durante a realização do experimento, problema este já discutido anteriormente. Apesar da membrana ter sido previamente compactada, ela pode sofrer uma descompactação durante o tempo exigido para preparar o equipamento para iniciar o experimento.

4.3.6 Avaliação do Novo Efluente Sintético

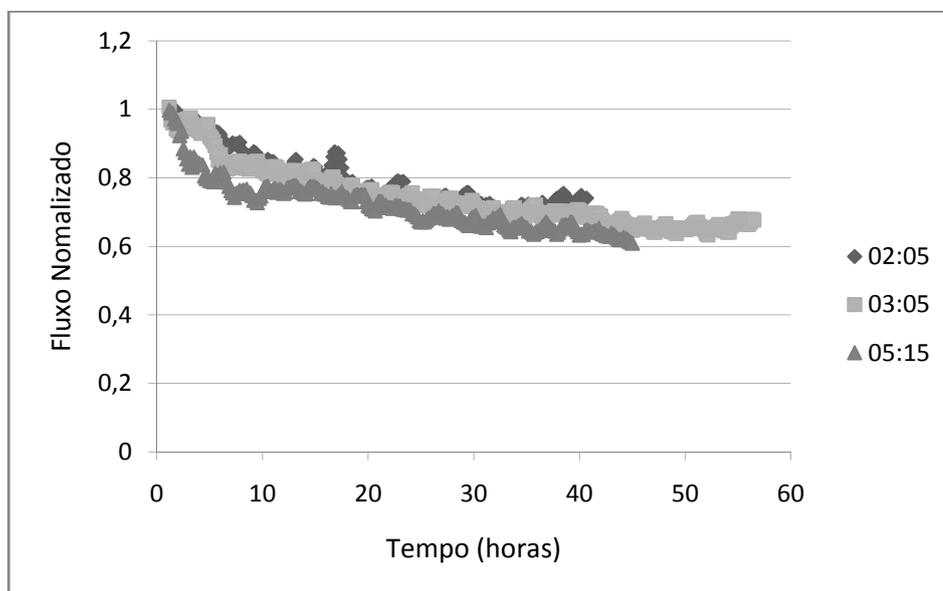
Devido à constatação do efeito negativo do efluente no comportamento do fluxo permeado optou-se por utilizar um novo efluente sintético, mais simples. O efluente sintético selecionado é um efluente orgânico composto de peptona e glicose, já que estes produtos são comumente utilizados em trabalho publicados.

Considerando a massa molar dos constituintes deste novo efluente, dos quais o de maior massa molar é a peptona (4 a 80 kDa), e comparando com o soro de leite pode-se afirmar que este efluente tem menor probabilidade de causar *fouling*. Além disso, a peptona e a glicose são moléculas mais simples de serem assimiladas pelos microorganismos.

Novos testes foram realizados para verificar o comportamento do fluxo permeado frente a este efluente. Foram realizados experimentos de permeação utilizando as condições de operação menos favoráveis a formação de *fouling*. Entre elas merecem ser citadas: elevada intensidade de aeração ($8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $46,2 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), baixa concentração de DQO ($150 \text{ mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $0,18 \text{ kgDQO}\cdot\text{kgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) e elevadas frequências de permeação/retrolavagem (2:05, 3:05 e 5:15). Na Figura 4.21 são apresentados os resultados de fluxo permeado normalizado obtidos nestes experimentos.

Observa-se que o fluxo permeado decai continuamente com o decorrer do tempo, como ocorreu nos resultados de permeação apresentados anteriormente, entretanto, comparado com os demais experimentos, o fluxo permeado parece tender a um fluxo constante (aproximadamente $15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e a queda percentual foi a menos acentuada, 62%

em média após 40 horas de experimento. As três condições de permeação/retrolavagem testadas demonstraram resultados de fluxo permeado com comportamento semelhante, não podendo ser feita uma distinção de uma condição mais favorável.



Condições de Operação:		Retrolavagem (min:seg)	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)
TRH (h)	3	02:05	24,7	16,6
Concentração de Lodo (g.SSV.L ⁻¹)	8	03:05	22,6	16,7
Alimentação (mgDQO.L ⁻¹)	150	5:15	21,6	13,3
Aeração (m.h ⁻¹)	46,2			

Figura 4.21: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação com o novo efluente sintético em diferentes condições de permeação/retrolavagem.

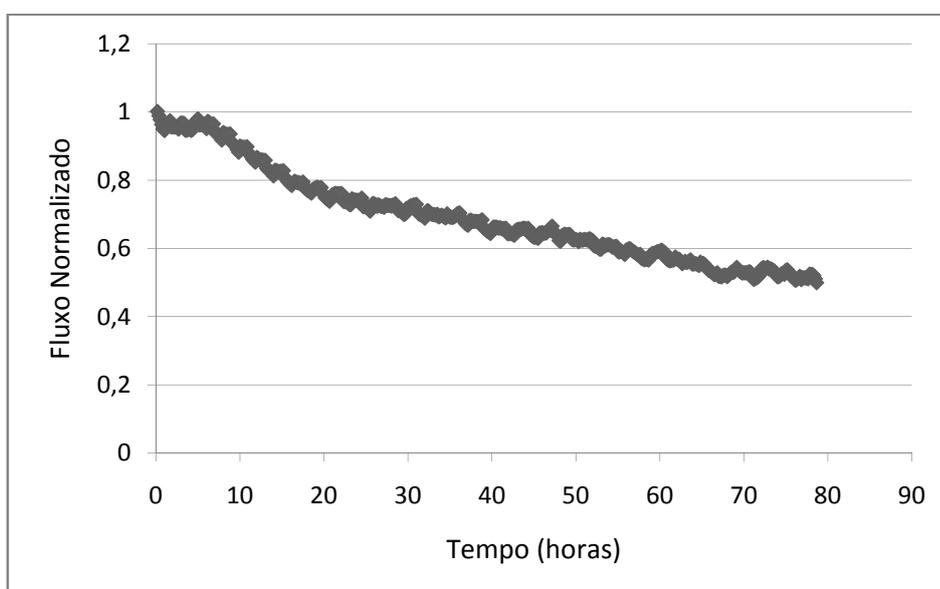
4.3.7 Experimentos de Longa Duração

Nesta etapa foram avaliadas algumas condições operacionais com o objetivo de manter um experimento em funcionamento durante um longo período. As condições operacionais utilizadas foram aquelas selecionadas nos estudos de curta duração que apresentaram as melhores condições para manter o fluxo permeado estável por um longo período.

Dentre as condições testadas as que apresentaram melhores resultados para a realização de experimentos de longa duração foram: alta intensidade de aeração (10 L.min⁻¹ ou 57,8 m.h⁻¹), baixa concentração de DQO (150 mgDQO.L⁻¹ de peptona e glicose ou

0,18 kgDQO.kgSSV⁻¹.d⁻¹) e elevadas frequências de permeação/retrolavagem (2:05). Ainda foram utilizadas uma concentração de lodo ativado de 8 gSSS.L⁻¹ e um TRH de 3 horas.

Na Figura 4.22 é apresentado um experimento de permeação de 80 horas de duração realizado nas condições mencionadas. Pode-se perceber pelo gráfico que o comportamento do fluxo permeado é semelhante ao apresentado nos resultados anteriores, ou seja, o fluxo permeado decai continuamente com o decorrer do tempo. O objetivo principal deste experimento foi verificar por quanto tempo poderia se manter o experimento em operação, sem interrupções. Entretanto, após 80 horas, pouco mais de 3 dias, o fluxo permeado atingiu um valor muito baixo (11,9 L.m⁻².h⁻¹) e o medidor de vazão não teve capacidade de registrar os valores.



Condições de Operação:			
TRH (h)	3	Aeração (m.h ⁻¹)	57,8
Concentração de Lodo (g.SSV.L ⁻¹)	8	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	22,0
Alimentação (mgDQO.L ⁻¹)	150	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)	11,9
Retrolavagem (min:seg)	02:05		

Figura 4.22: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação de longa duração nas melhores condições operacionais encontradas.

Novamente, na tentativa de manter o sistema em operação por um longo período, realizou-se um experimento, nas mesmas condições experimentais anteriores, onde a intensidade de força motriz foi modificada durante a realização do experimento com o

objetivo de compensar a perda do fluxo permeado causada pelo *fouling*. Na Figura 4.23 é apresentado o resultado de fluxo permeado normalizado deste experimento.

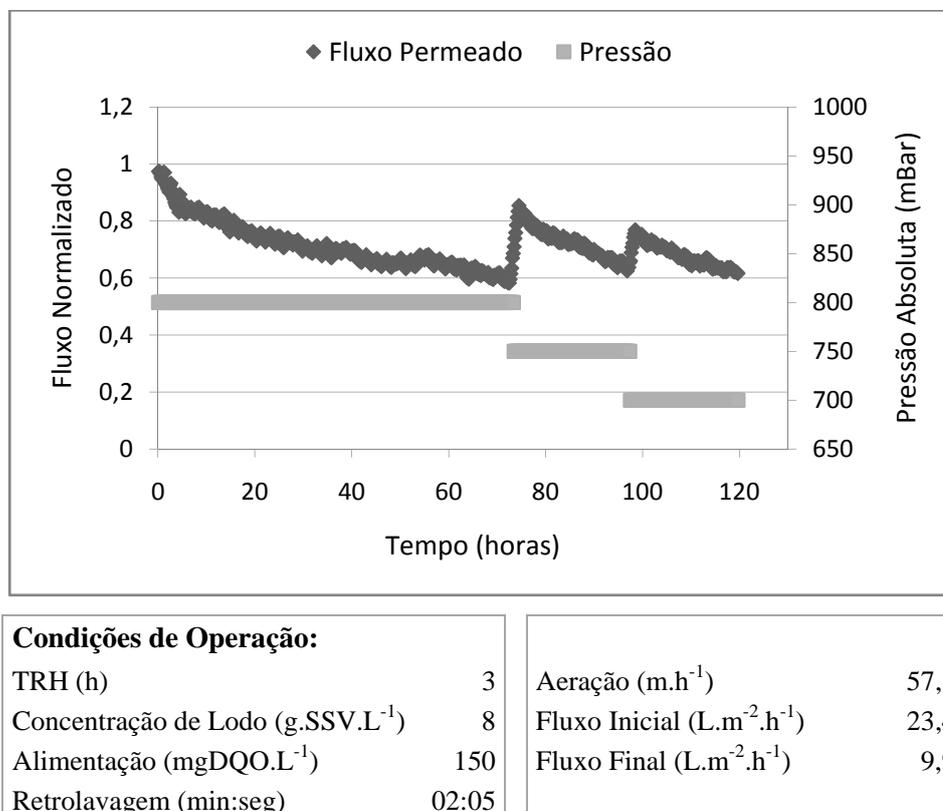


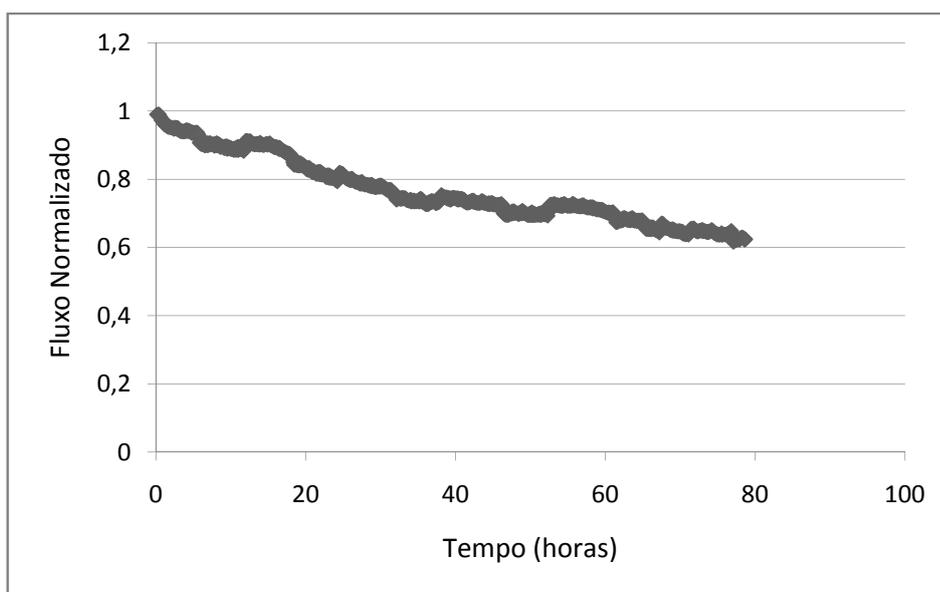
Figura 4.23: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação de longa duração com mudança da pressão operação.

Pode-se observar que o comportamento do fluxo permeado na etapa inicial (de zero a 73 horas de experimento) foi semelhante ao encontrado nos experimentos anteriores e apresenta uma queda de 60% do valor inicial após 73 horas de experimento. Neste momento, a pressão foi alterada, de 800 para 750 mbar absoluto, para compensar esta perda de fluxo, com isto o fluxo foi alterado de 60 para 85% do fluxo inicial. Em apenas 25 horas após esta mudança, o fluxo permeado novamente atinge 60% do fluxo inicial. Uma nova mudança de pressão foi realizada, de 750 para 700 mbar, após 97 horas de experimento, e com isto o fluxo permeado passa de 62 para 77% do fluxo inicial, e após 23 horas atinge novamente 60% do fluxo inicial.

Este *fouling* mais pronunciado após uma elevação da pressão transmembrana está de acordo com comportamento esperado, pois as condições operacionais se aproximam do fluxo crítico onde prevalece a maior tendência de *fouling*. Também deve ser considerado que a

membrana já apresenta *fouling*, ou seja, uma comparação direta entre os três trechos da curva não é adequada, pois as condições iniciais de cada trecho da curva são diferentes. Esta técnica de elevação da pressão transmembrana pode ser utilizada para estender a operação, entretanto inevitavelmente o processo caminha em direção a uma parada para a realização de limpeza da membrana.

Com o objetivo de melhorar as condições de operação do experimento de longa duração, isto é, a fim de conseguir medir a vazão de permeado e, desta forma manter o experimento em funcionamento durante um longo período, construiu-se um módulo de membrana com o dobro da área de permeação. O experimento foi realizado nas mesmas condições experimentais dos demais experimentos. Na Figura 4.24 é apresentado o resultado de fluxo permeado normalizado deste experimento.



Condições de Operação:			
TRH (h)	3	Aeração ($m \cdot h^{-1}$)	57,8
Concentração de Lodo ($g \cdot SSV \cdot L^{-1}$)	8	Fluxo Inicial ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	11,6
Alimentação ($mgDQO \cdot L^{-1}$)	150	Fluxo Final ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	7,5
Retrolavagem (min:seg)	02:05		

Figura 4.24: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para os testes de permeação de longa duração utilizando módulos de membrana com o dobro da área de permeação.

Novamente o comportamento de fluxo permeado obedece à tendência observada nos demais experimentos e como esperado o resultado da alteração foi positivo, pois, quando comparado com os resultados apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23, o tempo necessário para atingir uma queda de 60% do fluxo inicial foi maior. Cabe salientar que o TRH foi igual aos demais experimentos, mas a área da membrana foi maior, logo a pressão transmembrana e, conseqüentemente, o fluxo permeado foram menores para manter esta condição de TRH. Esta condição de fluxo permeado mais abaixo do fluxo crítico possibilita que o processo possa ser operado por períodos mais longos.

Os resultados de declínio do fluxo permeado obtidos neste trabalho tornaram inviável a realização de experimentos mais longos devido à limitação do medidor de vazão de permeado medir vazões muito baixas. Os fluxos permeados finais, em torno de $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, foram muito inferiores aos obtidos por Viero (2006), com fluxos de $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, e são compatíveis com resultados apresentados na literatura para membranas de outros materiais. Entretanto, a redução de fluxo permeado para estes valores foi atingida em um curto período de tempo e a tendência das curvas de fluxo permeado revela que um fluxo permeado estável ainda não foi alcançado.

4.4 Avaliação dos Mecanismos de *Fouling*

A partir dos dados de fluxo permeado obtidos nos estudos com o MBR, foram avaliados os mecanismos de *fouling* através do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Hermia, conforme descrito no Capítulo 3.3.4.

O ajuste dos modelos foi realizado para os dados obtidos nos experimentos de aeração, nos experimentos de permeação/retrolavagem, nos Testes A e B da avaliação da influência da concentração de lodo ativado, nos experimentos de avaliação do novo efluente sintético e nos Testes 1 e 2 dos experimentos de longa duração. Os demais experimentos não foram utilizados devido às descontinuidades das curvas.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados dos parâmetros estimados para os modelos e na Figura 4.25 é apresentado um exemplo do ajuste dos modelos de Hermia aos dados experimentais do teste 03:05, utilizado na avaliação do novo efluente sintético.

Vela *et al.* (2008) relatam que devido às diferenças nas condições operacionais adotadas em cada experimento, a análise das estimações devem ser realizadas somente entre os modelos de um mesmo experimento.

A partir da análise das correlações apresentados na Tabela 4.9 pode-se concluir que os mecanismos de *fouling* descritos pelos modelos de bloqueio completo e bloqueio intermediário prevalecem, de forma geral, sobre os demais. Na Figura 4.25 pode ser verificado que o modelo de bloqueio padrão não se ajusta aos dados experimentais, sendo que isto ocorreu na maioria dos casos estudados.

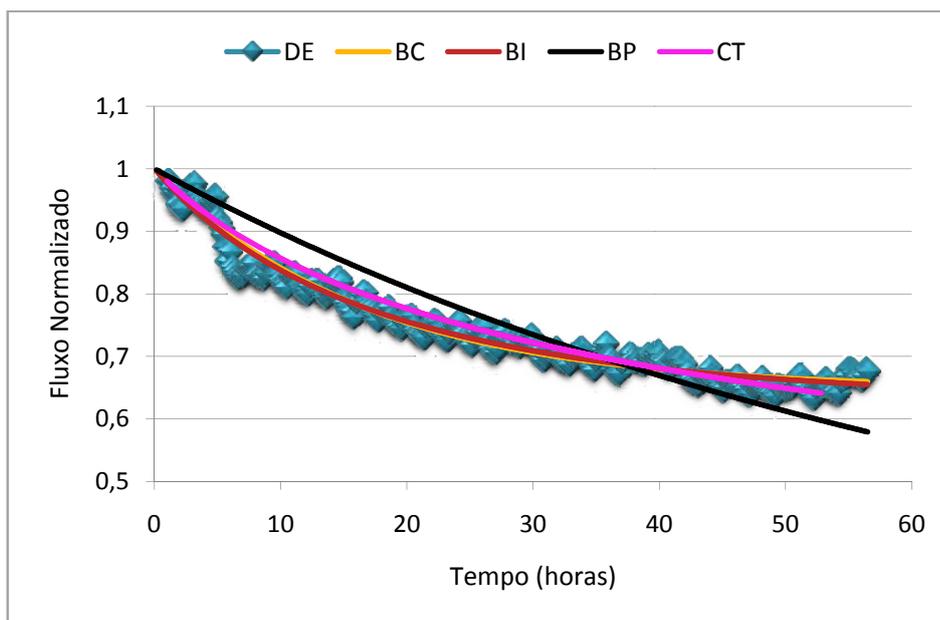


Figura 4.25: Fluxo permeado normalizado *versus* tempo para o exemplo de ajuste dos modelos de Hermia aos dados experimentais. DE – Dados Experimentais, BC – Bloqueio Completo, BI – Bloqueio Intermediário, BP – Bloqueio Padrão e CT – Camada de Torta.

Tabela 4.9: Parâmetros determinados na estimação dos modelos de Hermia. BC (bloqueio completo); BI (bloqueio intermediário); BP (bloqueio padrão); e CT (camada de torta). As constantes K estão multiplicadas por 10^5 .

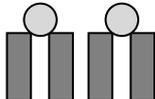
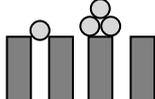
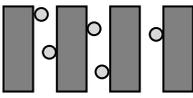
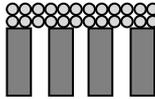
Experimentos	BC			BI			BP		CT		
	R ²	K _c	J _{ss}	R ²	K _i	J _{ss}	R ²	K _p	R ²	K _t	J _{ss}
Aeração (11,6)	0,978	4,28	0,532	0,974	4,13	0,466	0,924	0,70	0,925	4,46	0,294
Aeração (23,1)	0,975	1,43	0,252	0,975	0,64	-0,726	0,975	0,54	0,879	3,36	0,284
Aeração (34,7)	0,935	3,60	0,574	0,939	3,51	0,520	0,895	0,55	0,906	3,24	0,306
Aeração (46,2)	0,983	1,74	-0,079	0,983	0,01	-309,0	0,978	1,14	0,436	12,82	0,186
10:15	0,989	4,89	0,388	0,984	5,39	0,320	0,894	1,03	0,953	8,98	0,200
10:30	0,899	4,58	0,485	0,919	5,20	0,450	0,740	0,68	0,645	5,67	0,231
20:15	0,986	2,25	0,377	0,988	1,81	0,152	0,980	0,62	0,907	4,56	0,227
02:07	0,908	4,06	0,611	0,921	4,45	0,592	0,683	0,41	0,945	2,43	0,293
05:07	0,980	2,55	0,414	0,983	2,33	0,279	0,961	0,60	0,858	4,89	0,216
Teste A	0,984	1,94	0,458	0,979	2,04	0,397	0,907	0,35	0,942	2,71	0,255
Teste B	0,938	2,91	0,396	0,963	3,43	0,350	0,801	0,53	0,911	4,93	0,165
02:05	0,966	1,62	0,676	0,964	1,60	0,649	0,899	0,16	0,918	0,90	0,370
05:15	0,917	3,00	0,658	0,931	3,31	0,648	0,503	0,21	0,951	1,16	0,304
03:05	0,980	1,66	0,647	0,982	1,76	0,629	0,833	0,15	0,967	0,88	0,338
Teste 1	0,991	0,64	0,426	0,991	0,52	0,241	0,983	0,15	0,947	1,02	0,250
Teste 2	0,982	0,73	0,596	0,983	0,69	0,540	0,950	0,10	0,976	0,56	0,312

Segundo a teoria dos modelos bloqueio completo e bloqueio intermediário, *fouling* ocorre na superfície da membrana por moléculas, ou partículas, maiores ou do tamanho dos poros da membrana, conforme ilustrado na Tabela 4.10.

Este resultado parece não ser muito absurdo, já que a formação de torta, no caso de lodos ativados, seria visualmente observado e também pelo fato do *fouling* ser facilmente removível através de limpezas, o que ocorreria muito dificilmente caso o *fouling* estivesse ocorrendo no interior dos poros da membrana.

Entretanto os valores de fluxo permeado estimados para o estado estacionário para estes dois modelos (bloqueio completo e intermediário), de maneira geral, foram muito semelhantes aos fluxos permeados finais obtidos nos experimentos, quando na verdade os experimentos apresentavam uma tendência de diminuição do fluxo permeado.

Tabela 4.10: Ilustração e equação dos diferentes modelos de formação de *fouling*.

	Modelo	Ilustração	Equação
n=2	Bloqueio Completo		$J = J_{ss} + (J_0 - J_{ss}) \cdot \exp(-K_c \cdot J_0 \cdot t)$
n=1	Bloqueio Intermediário		$J = \frac{J_0 \cdot J_{ss} \cdot \exp(K_i \cdot J_{ss} \cdot t)}{J_{ss} + J_0 \cdot (\exp(K_i \cdot J_{ss} \cdot t) - 1)}$
n=1,5	Bloqueio Padrão		$J = \frac{J_0}{(J_0 + J_0^{1/2} \cdot K_p \cdot t)^2}$
n=0	Camada de Torta		$t = \frac{1}{K_t \cdot J_{ss}^2} \cdot \ln \left(\frac{J}{J_0} \cdot \left(\frac{J_0 - J_{ss}}{J - J_{ss}} \right) - J_{ss} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right)$

Lim e Bai (2003) estudaram o mecanismo de *fouling* em um MBR com dois lodos ativados com diferentes granulometrias utilizando o modelo de Hermia. Em seus estudos eles concluíram que os mecanismos de bloqueio intermediário e a formação de camada de torta são os mecanismos dominantes de *fouling*. Para eles o *fouling* ocorre em dois estágios, no primeiro o mecanismo de bloqueio intermediário é o que governa a ocorrência de *fouling* e no segundo estágio a formação de camada de torta se torna a dominante.

Uma limitação do modelo de camada de torta esta na complexidade matemática do modelo que dificulta a estimação dos parâmetros K_t e J_{ss} simultaneamente. Devido a isto, foi adotado um valor para J_{ss} de 50% do fluxo permeado final obtido nos experimentos para facilitar a estimação, entretanto as correlações podem ter seus valores subestimados.

Considerando os estudos de Lim e Bai (2003) e a duração dos experimentos realizados neste trabalho, pode-se concluir, a partir dos dados apresentados na Tabela 4.9, que os mecanismos de bloqueio completo e intermediário são dominantes em relação ao modelo de camada de torta para os experimentos de aeração e de permeação/retrolavagem, pois os experimentos foram mais curtos. Para os demais experimentos, de duração mais longa, o modelo de camada de torta apresenta correlações semelhantes aos outros dois modelos, podendo ser um indicativo de mudança de mecanismo dominante.

4.5 Adsorção de EPS

Atualmente, há um uso crescente da aplicação de MBRs para o tratamento de efluentes. Entretanto, a formação de *fouling* na superfície das membranas e suas conseqüências em termos de manutenção e custos de operação têm limitado o uso desta tecnologia. O corrente entendimento do *fouling* em biorreatores é ainda insuficiente, mas os EPS são geralmente considerados como causa principal da formação de *fouling* em MBRs. O *fouling* pode ser formado pela deposição de camadas de microorganismos sobre a superfície da membrana, enquanto que a adesão dos microorganismos só é possível devido ao papel ativo dos EPS que cercam os microorganismos.

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos em busca de soluções para o *fouling* normalmente estudam fatores que o influenciam, tais como TRC, TRH, concentração de lodo ativado, técnicas de limpeza, tipos de efluentes, relação de nutrientes com microorganismos, influência das concentrações de EPS, características das membranas, entre outros. Entretanto poucos trabalhos são desenvolvidos para o entendimento da adsorção de EPS nos diferentes materiais das membranas.

Por este motivo, foi realizado um estudo de adsorção de EPS, extraídos do lodo ativado, na membrana de poli(éter-imida) com o objetivo de compreender melhor o *fouling* das membranas.

Como apresentado no capítulo 3.6.7 a adsorção de EPS foi realizada através de experimentos de permeação e a avaliação no material adsorvido foi realizada através da variação de permeabilidade hidráulica medidos antes e após cada experimento de adsorção.

Para que variação da permeabilidade não fosse influenciada pela formação de torta na superfície da membrana, o EPS foi extraído do lodo ativado e filtrado em um papel filtro com tamanho de poro de 0,2 μm , ou seja, se houver material particulado na solução de EPS estes serão menores ou da ordem do tamanho dos poros das membranas.

Tal como realizado nos experimento com o MBR, a membrana foi compactada no início de cada experimento para que a redução de permeabilidade não fosse influenciada por este fenômeno.

Na Figura 4.26 são apresentados os dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 1 e 2. Como pode ser observada na figura, a tendência das duas curvas apresentam comportamentos bem distintos. No teste de adsorção 1, a redução de permeabilidade tem um comportamento exponencial podendo ser ajustada uma curva com correlação (R^2) de 0,99. Já o teste de adsorção 2 parece apresentar dados aleatórios com o decorrer do tempo.

Zhang *et al.* (2008) realizaram experimentos de adsorção de EPS de forma muito semelhante ao relatado neste trabalho e obtiveram um comportamento de redução de permeabilidade, conforme apresentado pela Figura 4.27. Comparando as Figuras 4.26 e 4.27 pode-se perceber uma semelhança de tendência entre os dados de Zhang *et al.* (2008) e o teste de adsorção 1, entretanto os dados deste trabalho apresentam um erro experimental muito elevado.

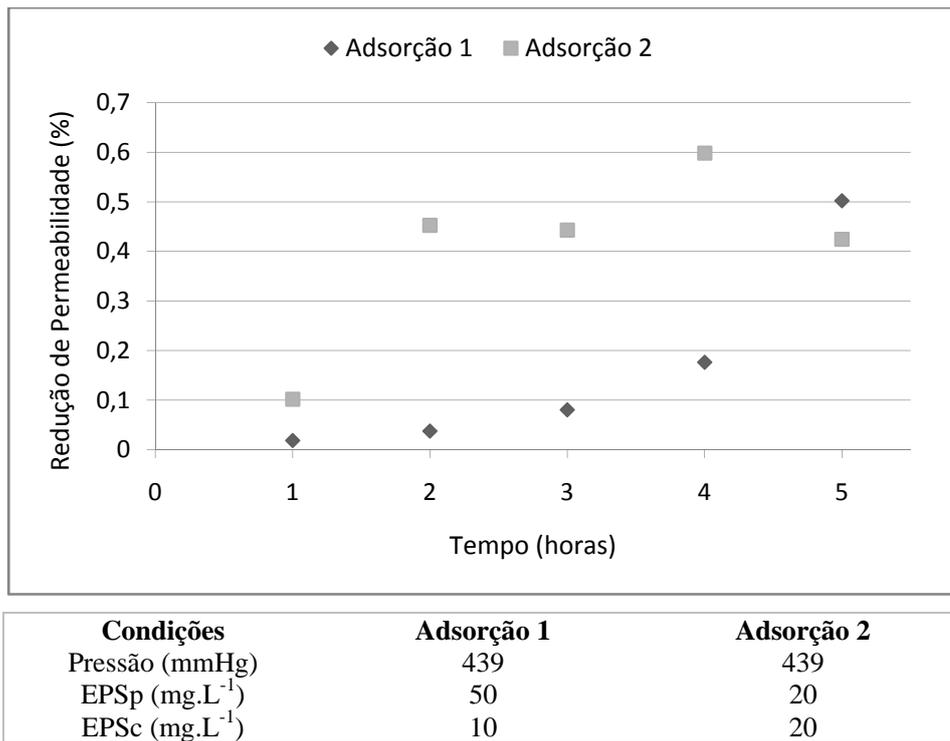


Figura 4.26: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 1 e 2, realizados em testes de permeação na pressão de 439 mmHg.

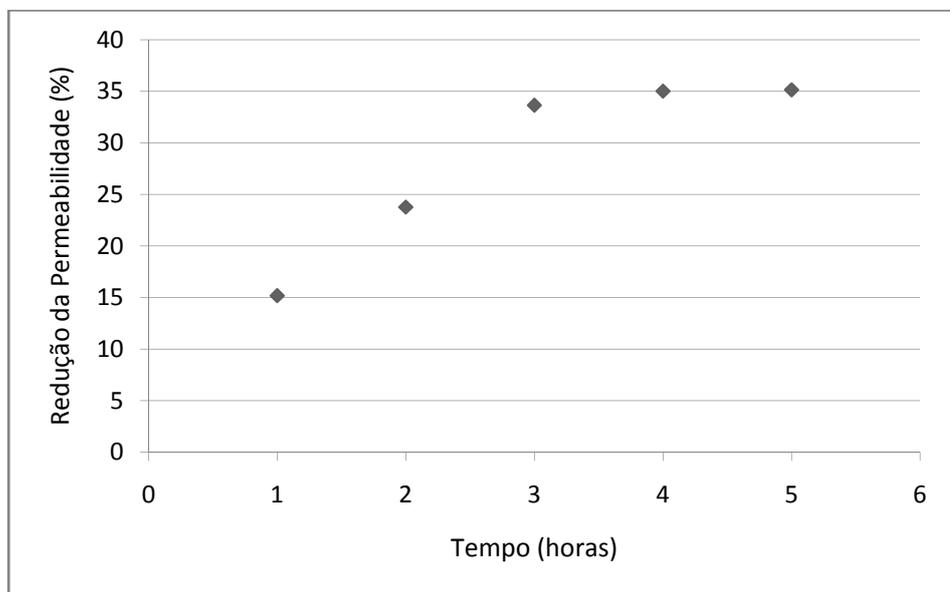


Figura 4.27: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção realizados por Zhang *et al.* (2008).

Foi observado que grande parte dos EPS são retidos ou adsorvidos pela membrana durante a realização dos testes de adsorção, pois a concentração de EPS das amostras de permeado é muito baixa quando comparada com a solução de alimentação, e também porque a concentração das amostras de concentrado é ligeiramente maior que a alimentação, como exemplificado na Tabela 4.11 onde são apresentados os dados das amostras coletadas durante a realização do quarto ponto experimental do teste de adsorção 1.

Observando os dados de fluxo permeado durante a avaliação do primeiro ponto experimental do teste de adsorção 1, apresentado na Figura 4.28, pode-se verificar claramente quatro trechos de curvas. Estas descontinuidades ocorreram em consequência de paradas do equipamento para coleta de amostras, e a provável causa para este comportamento é a descompactação da membrana.

Tabela 4.11: Concentração de EPS e DQO das amostras coletadas durante a avaliação do 4 ponto experimental do teste de adsorção 1.

Amostras	Hora da coleta	EPS _p (mg.L ⁻¹)	EPS _c (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)
Alimentação	0	55,0	12,0	11,5
	1	13,9	4,0	7,9
	2	12,1	4,5	10,5
	3	13,6	4,2	7,4
	4	13,6	4,1	7,2
Concentrado	1	56,0	13,6	13,3
	2	63,0	14,9	12,2
	3	63,0	15,0	12,2
	4	61,8	13,5	13,3

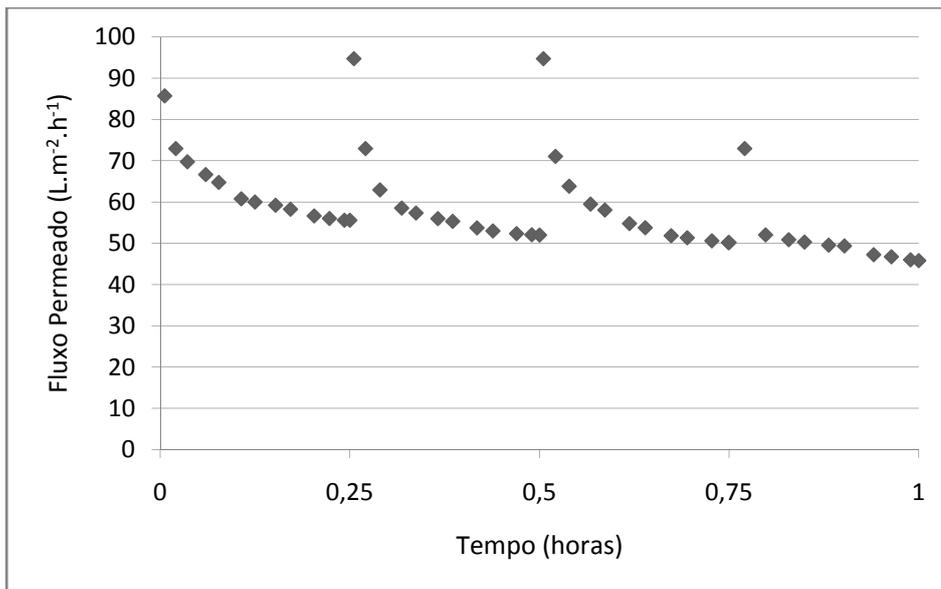


Figura 4.28: Dados de fluxo permeado do teste de adsorção 1.

A redução de permeabilidade ocorrida durante a realização dos experimentos de permeação pode ser conseqüência de 3 fenômenos: compactação da membrana, polarização por concentração e *fouling*, como exemplificado ilustrativamente na Figura 4.29. Estes 3 fenômenos ocorrem simultaneamente e não há como quantificar a influência de cada um destes fenômenos separadamente.

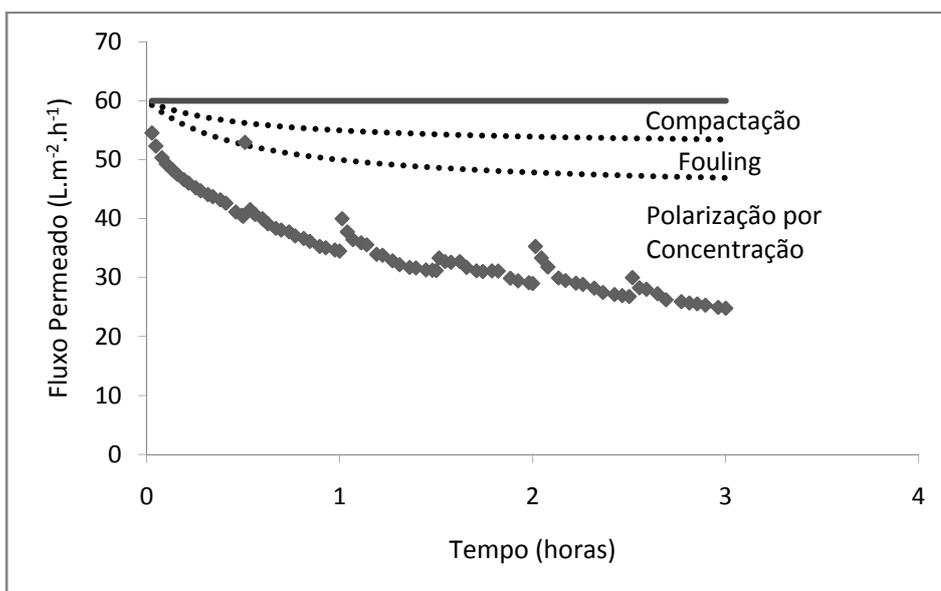


Figura 4.29: Exemplo ilustrativo dos fenômenos que causam a redução de permeabilidade.

Os dados apresentados na Figura 4.26 não apresentam a contribuição da redução do fluxo permeado causado pela polarização por concentração, pois a avaliação de permeabilidade foi realizada com água pura, entretanto os efeitos de *fouling* e compactação não podem ser completamente diferenciados.

Para eliminar o efeito da compactação/descompactação o procedimento experimental foi modificado. Num primeiro momento a membrana era compactada com água destilada até que não houvesse variação da permeabilidade hidráulica, em uma única pressão. Logo após, com a bomba de vácuo ligada para não ocorrer a descompactação, a membrana era colocada dentro do recipiente contendo a solução de EPS. A permeação era realizada durante um período predeterminado, de 1 a 5 horas, e novamente a membrana era deslocada, com a bomba de vácuo ligada, para o recipiente contendo água destilada para uma nova avaliação da permeabilidade hidráulica.

Esta metodologia foi possível porque foi observado que a membrana úmida não é permeável ao ar, entretanto a membrana sofre compactação quando colocada nesta situação. Para minimizar o efeito de compactação durante o deslocamento da membrana para os diferentes recipientes, a pressão transmembrana foi reduzida de 439 para 52 mmHg. As coletas de amostras também foram suspensas, pois o equipamento não poderia ser desligado.

Esta nova metodologia de permeação foi adotada para os testes de adsorção 3, 4 e 5. Os resultados de redução de permeabilidade estão apresentados na Figura 4.30 e o comportamento das curvas foi semelhante aos dados apresentados por Zhang *et al.* (2008). A concentração de EPS do teste de adsorção 3 foi o dobro da concentração do teste de adsorção 4, entretanto a relação de redução de permeabilidade dos testes não manteve a mesma proporção.

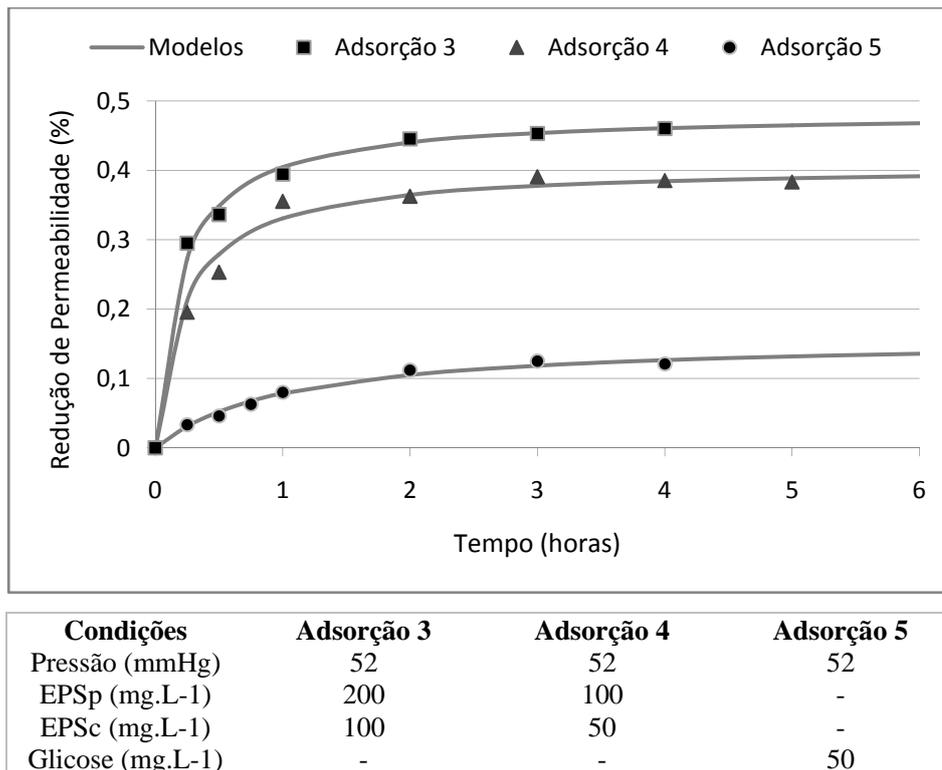


Figura 4.30: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 3, 4 e 5.

O teste de adsorção 5, onde foi utilizado uma solução de apenas 50 mg.L⁻¹ de glicose, foi o que apresentou um resultado de maior impacto, quando comparado com o teste de adsorção 3 onde foi utilizado uma solução de 100 mg.L⁻¹ de EPSc e 200 mg.L⁻¹ de EPSp, cuja redução de permeabilidade representa 33% da redução observada no teste de adsorção 3.

Os dados apresentados na Figura 4.30 foram ajustados segundo a Equação 4.1, onde f (% ou permeabilidade pontual/permeabilidade inicial) representa a redução de permeabilidade em cada ponto, F (% ou permeabilidade máxima/permeabilidade inicial) a redução de permeabilidade máxima, K_f (h⁻¹) uma constante de velocidade de redução de permeabilidade e t (h) o tempo, e os parâmetros estimados obtidos pelo ajuste dos dados a este modelo são apresentados na Tabela 4.12.

$$f = \frac{F.K_f.t}{(1+K_f.t)} \quad (4.1)$$

A equação proposta é uma equação adaptada da equação de isotermas de Langmuir, Equação 4.2, onde m representa a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente, M representa a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente, K_m representa uma constante de afinidade dos sítios ativos e C_e representa a concentração de equilíbrio da solução.

$$m = \frac{M \cdot K_m \cdot C_e}{(1 + K_m \cdot C_e)} \quad (4.2)$$

A analogia entre as equações foi a seguinte: quanto maior a quantidade de EPS adsorvido maior será a redução de permeabilidade, portanto m é análogo à f , e M é análogo à F ; C_e é a condição necessária para atingir a adsorção m , assim como t é a condição necessária para atingir a redução de permeabilidade f . K_m e K_f são constantes necessárias, mas apresentam significados bem diferentes. Como já mencionado K_f é uma constante de velocidade de redução de permeabilidade e acredita-se que deva estar relacionada com: a concentração de EPS, composição dos EPS, o material da membrana, a pressão transmembrana, entre outros.

Ma *et al.* (2005) estudaram a adsorção de colóides em membranas de poli(propileno) em um MBR e concluíram que o modelo de isoterma modificado de Freundlich, modelo semelhante ao de Langmuir, é adequado para caracterizar a adsorção, logo a opção pela Equação 4.1 é possível de ser realizada.

Tabela 4.12: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de redução de permeabilidade ao modelo de adsorção.

Variáveis	Adsorção 3	Adsorção 4	Adsorção 5
K (h^{-1})	5,17	4,36	0,97
F (%)	0,483	0,406	0,159
R^2	0,987	0,982	,989
EPS _c ($mg.L^{-1}$)	100	50	-
EPS _p ($mg.L^{-1}$)	200	100	-
Glicose ($mg.L^{-1}$)	-	-	50

Os dados experimentais se ajustaram muito bem ao modelo da Equação 4.1, apresentando uma correlação maior que 0,98 para todos os testes, conforme Tabela 4.12. Os dados dos testes de adsorção 3, 4 e 5 também revelarem que a redução máxima de permeabilidade (F) esta relacionada com a concentração de EPS utilizada mas não é linearmente proporcional. E a constante de velocidade (K) também apresenta uma relação de proporcionalidade com a concentração de EPS, entretanto, apesar das concentrações de EPS do teste de adsorção 4 serem a metade do teste de adsorção 3, as constantes de velocidade não apresentam a mesma proporção.

Assumindo que a concentração de glicose, do teste de adsorção 5, é equivalente à concentração de EPS_c do teste de adsorção 4, e comparando as constantes de velocidade, pode-se concluir que a parcela EPS_p tem grande influência na constante de velocidade.

Os resultados de redução de fluxo permeado apresentados na Figura 4.30 auxiliam no entendimento do comportamento do fluxo permeado observado nos experimentos realizados com o MBR, já que foi observado uma maior redução de fluxo permeado na etapa inicial dos experimentos para ambos os casos, ou seja, a redução de fluxo permeado causado pelos EPS tem maior influência na etapa inicial até que estabeleça um equilíbrio, F máximo. Posteriormente, no MBR, a redução de fluxo permeado é causada por outros mecanismos.

Zhang *et al.* (2008) estudaram a adsorção de EPS em três membranas poliméricas com hidrofílicidades diferentes, poli(etersulfona) (PES), fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF) e poli(acrilonitrilo) (PAN), em ordem crescente de hidrofílicidade. Foram estudadas 6 concentrações de lodo ativado sendo o EPS extraído do lodo para realização das adsorções. Apesar das concentrações de EPS não serem informadas, pode-se assumir que a concentração de EPS é proporcional a concentração do lodo.

Os experimentos de adsorção realizados por de Zhang *et al.* (2008) foram realizados de forma semelhante à deste trabalho e os resultados apresentados em termos de redução de permeabilidade, conforme Tabela 4.13. De posse dos dados fornecidos pelos autores, realizou-se um ajuste dos dados à Equação 4.1 a título de comparação e os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.13: Dados de redução de permeabilidade devido a adsorção de EPS para diferentes membranas (Tabela adaptada do trabalho de Zhang *et al.*, 2008).

Membranas	Concentração de lodo (g.L ⁻¹)	Redução de Permeabilidade (%)				
		Tempo de Adsorção (horas)				
		1	2	3	4	5
PES	1,5	15,18	23,78	33,65	35,02	35,15
	2,2	19,25	32,33	40,97	45,35	45,96
	3,8	25,97	32,93	41,98	51,70	52,34
	4,7	48,08	55,48	59,55	66,39	69,65
	5,0	78,26	82,80	84,98	86,75	87,69
	5,7	72,95	83,61	85,25	87,70	87,87
PVDF	1,5	11,66	17,64	24,12	27,29	27,44
	2,2	15,01	25,48	32,22	35,73	36,36
	3,8	14,94	31,62	33,39	36,75	36,98
	4,7	21,86	32,00	44,95	45,90	46,84
	5,0	22,33	34,16	43,04	50,54	51,21
	5,7	23,16	38,68	48,70	54,76	56,36
PAN	1,5	1,67	1,91	2,03	2,13	
	2,2	1,43	2,20	2,61	2,63	
	3,8	1,54	2,39	2,65	2,97	
	4,7	1,34	2,73	3,00	3,21	
	5,0	1,67	2,80	3,08	3,08	
	5,7	1,71	1,85	3,08	3,12	

Tabela 4.14: Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados redução de permeabilidade, obtidos por Zhang *et al.* (2008), ao modelo de adsorção.

Membranas	Concentração de lodo (g.L ⁻¹)	Variáveis Estimadas		
		F(%)	K (h ⁻¹)	R ²
PES	1,5	54,68	0,41	0,974
	2,2	71,41	0,40	0,990
	3,8	76,53	0,44	0,976
	4,7	79,25	1,26	0,965
	5,0	90,54	5,70	0,991
	5,7	92,53	4,09	0,991
PVDF	1,5	44,22	0,36	0,988
	2,2	57,07	0,39	0,991
	3,8	54,92	0,48	0,947
	4,7	68,19	0,49	0,974
	5,0	79,16	0,39	0,994
	5,7	88,95	0,38	0,994
PAN	1,5	2,35	2,29	0,995
	2,2	3,72	0,68	0,986
	3,8	4,17	0,61	0,994
	4,7	5,65	0,36	0,960
	5,0	4,24	0,77	0,962
	5,7	5,05	0,41	0,904

Zhang *et al.* (2008) realizaram um total de 18 experimentos de adsorção e todos apresentaram um bom ajuste ao modelo da Equação 4.1 com coeficientes de correlação variando entre 0,947 e 0,994. Os ajustes revelam que a constante de velocidade parece ter uma correlação com a concentração de EPS.

Considerando as características de hidrofiliicidade das membranas, a redução máxima de permeabilidade foi maior para membranas hidrofóbicas (PES e PVDF), atingindo valores entre 44 e 92%, e muito baixa para membrana hidrofílica (PAN), com valores entre 2 e 6%.

Existe uma grande diferença de resultados de redução de permeabilidade deste trabalho comparados com obtidos no trabalho de Zhang *et al.* (2008) para membrana PAN. A membrana PAN, com um ângulo de contato com a água de 60° , é menos hidrofílica que a membrana poli(éter-imida), com ângulo de $51,6^\circ$ segundo Viero *et al.* (2008), logo se espera que a membrana PAN apresente uma maior tendência ao *fouling*. Como citado anteriormente, Zhang *et al.* (2008) não informam a concentração de EPS, mas um valor máximo estimado seria de 50 mg.L^{-1} de EPS total, já que a concentração máxima de lodo utilizada foi de $5,7 \text{ g.L}^{-1}$, o que justifica a diferença de resultados entre a membrana PAN e a membrana utilizada neste trabalho.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

A montagem da unidade automatizada de biorreator com membranas (MBR) foi uma das atividades que mais consumiu tempo neste trabalho, mas foi de fundamental importância para a realização dos experimentos de forma contínua e independente, por este motivo, merece ser destacada como um resultado positivo.

A membrana de poli(éter-imida) mostrou-se susceptível a compactação apresentando uma permeabilidade hidráulica de $152 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, aproximadamente 50% da informada pelo fabricante. Além da compactação, também foi observada a descompactação da membrana. Ambos, compactação e descompactação, prejudicaram o bom andamento do trabalho, já que o estudo do *fouling* foi baseado nas alterações do fluxo permeado.

De forma geral, a utilização da membrana de poli(éter-imida) não se mostrou muito adequada na utilização de MBRs com módulo submerso e sistema de retrolavagem com água para as condições testadas. Um *fouling* intenso ocorreu em todos os experimentos realizados causando redução do fluxo permeado em poucos dias de operação e atingindo fluxos permeados finais aproximados de $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

O sistema de MBR utilizado aparenta não responder de forma adequada aos métodos de controle de *fouling*, ou seja, intensidade de aeração e frequência de retrolavagem. Para todas as vazões de aeração testadas a redução de fluxo permeado foi semelhante, e somente

para frequência de retrolavagem intensas foi verificado uma pequena resposta de redução de *fouling*.

Foi verificado que o efluente sintético a base de soro de queijo tem influência na formação do *fouling*, pois mesmo na ausência de biomassa foi verificado um comportamento de redução de fluxo permeado semelhante ao obtido nos experimentos de estudo da intensidade de aeração e frequência de retrolavagem. Entretanto, mesmo com a substituição deste efluente por outro mais simples, a base de glicose e peptona, os fluxos permeados continuaram a apresentar um decréscimo acentuado com o decorrer do tempo. A alta concentração de carboidratos neste efluente é apontada como responsável por estes resultados, já que nos estudos de adsorção de EPS foi verificada a grande influência deste componente.

Apesar da intensa redução do fluxo permeado observado nos experimentos, o *fouling* formado mostrou-se facilmente removível através de limpezas químicas.

A combinação do sistema de lodos ativados e filtração com membranas, MBR, mostrou-se adequado para a remoção de matéria orgânica, com uma eficiência média de 90% de remoção de DQO para os experimentos realizados.

Os modelos de Hermia que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os modelos de bloqueio completo e bloqueio intermediário. Estes modelos revelam que o mecanismo de formação de *fouling* é causado por partículas de diâmetro maior ou semelhante ao dos poros da membrana que se acumulam na superfície da membrana e bloqueiam os poros. Para os experimentos mais longos o mecanismo de *fouling* descrito pelo modelo de formação de camada de torta apresentou um ajuste semelhante aos modelos de bloqueio completo e intermediário, o que pode ser um indicativo de mudança de mecanismo dominante.

Nos experimentos de adsorção foi verificado que a membrana de poli(éter-imida) sofre grande adsorção de EPS, mostrando elevada redução de permeabilidade. Para o experimento com uma solução de EPS com concentração de 200 mg.L⁻¹ de proteína e 100 mg.L⁻¹ de carboidrato foi observado uma redução máxima de permeabilidade, estimada pelo modelo, de 48,3%.

Foi proposto um modelo para o ajuste das curvas de redução de EPS que se revelou eficiente para a análise dos dados experimentais, mesmo quando utilizada na análise de dados de outros autores.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas questões levantadas durante este trabalho sugerem o desenvolvimento dos estudos listados a seguir.

- Estudo comparativo dos sistemas de retrolavagem com ar e água para a membrana de poli(éter-imida).
- Estudo de técnicas diferentes para remoção de *fouling* da membrana de poli(éter-imida), tais como, ultra-som e aeradores localizados entre as fibras.
- Avaliação da influência da pressão de operação e da concentração de EPS sobre o fenômeno de adsorção.
- Estudos comparativos de adsorção entre substâncias conhecidas (proteínas e carboidratos) e EPS.
- Avaliação do efeito de adsorção de EPS para membranas com diferentes hidrofílicidades.
- Estudo comparativo da adsorção de EPS entre experimentos realizados para uma solução pura de EPS e experimentos realizados em um MBR com lodo ativado.
- Estudo de novas configurações de módulos de fibras-ocas.

Referências Bibliográficas

- AL-HALBOUNI, D., TRABER, J., LYKO, S., WINTGENS, T., MELIN, T., TACKE, D., JANOT, A., DOTT, W., HOLLENDER, J., *Correlation of EPS Content in Activated Sludge at Different Sludge Retention Times with Membrane Fouling Phenomena*, Water Research, 2007.
- APHA, AWWA e WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., 20th edition, 1998.
- BAILEY, J. E., OLLIS, D. F., *Biochemical Engineering Fundamentals*, McGraw-Hill Book Co., New York, 2 ed., 1986, Apud: SCHMIDELL, W., ZDRADEK, C. P., *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, Capítulo 3: Transferência de Oxigênio Florianópolis, 2007.
- BALDASSO, C. *Concentração, Purificação e Fracionamento das Proteínas do Soro Lácteo através da Tecnologia de Separação por Membranas*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
- BLŠŤÁKVOÁ, A., BODIK, I., DANČOVÁ, L., JAKUBČOVÁ, Z., *Domestic Wastewater Treatment with Membrane Filtration – Two Years*, Desalination, v. 240, p. 160 – 169, 2009.
- BOUHABILA, E. H., AÏM, R. B., BUISSON, H., *Fouling Characterization in Membrane Bioreactors*, Separation and Purification Technology, v. 22-23, p. 123-132, 2001.

- BOUHABILA, E. H., AÏM, R. B., BUISSON, H., *Microfiltration of Activated Sludge using Submerged Membrane with Air Bubbling (Application to Wastewater Treatment)*, Desalination, v. 118, p. 315-322, 1998.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, T., *The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters*, Biotechnology and Bioengineering, v. 49, p. 601 – 610, 1996.
- CHAE, S.-R., AHN, Y.-T., KANG, S.-T., SHIN, H.-S., *Mitigated Membrane Fouling in a Vertical Submerged Membrane Bioreactor (VSMBR)*, Journal of Membrane Science, v. 280, p. 572–581, 2006.
- CHANG, I. S., BAG, S. O., LEE, C. H., *Effects of Membrane Fouling on Solute Rejection during Membrane Filtration of Activated Sludge*, Process Biochemistry, v. 36, p. 855-860, 2001.
- CHANG, I. S., JUDD, S. J., *Air Sparging of Submerged MBR for Municipal Wastewater Treatment*, Process Biochemistry, v. 37, p. 915-920, 2002.
- CHANG, I. S., LE-CLECH, P., JEFFERSON, B., JUDD, S., *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment*, Journal of Environmental Engineering, v. 128, p. 1018–1029, 2002.
- CHANG, I. S., LEE, C. H., *Membrane Filtration Characteristics in Membrane-coupled Activated Sludge System - The Effect of Physiological States of Activated Sludge on Membrane Fouling*, Desalination, v. 120, p. 221–233, 1998.
- CHEN, V., FANE, A. G., MADAENI, S., WENTEN, I. G., *Particle Deposition During Membrane Filtration of Colloids: Transition Between Concentration Polarization and Cake Formation*, Journal of Membrane Science, v. 125, p. 109–122, 1997.
- CHOI, J. G., BAE, T. H., KIM, J. H., TAK, T. M., RANDALL, A. A., *The Behaviour of Membrane Fouling Initiation on the Crossflow Membrane Bioreactor System*, Journal of Membrane Science, v. 203, p. 103-113, 2002.
- CHUA, H. C., ARNOT, T. C., HOWELL, J. A., *Controlling Fouling in Membrane Bioreactors Operated with Variable Throughput*, Desalination, v. 149, p. 225 –229, 2002.
- CÔTÉ, P., BUISSON, H., POUND, C., ARAKAKI, G., *Immersed Membrane Activated Sludge for the Reuse Municipal Wastewater*, Desalination, v. 113, p. 189 – 196, 1997.
- CUI, Z. F., CHANG, S., FANE, A. G., *The Use of Gas Bubbling to Enhance Membrane Processes*, Journal of Membrane Science, v. 221, p. 1- 35, 2003.

- DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A., SMITH, F., *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*, Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956
- FAN, X. J., URBAIN, V., QIAN, Y., MANEM, J., *Nitrification and Mass Balance with a Membrane Bioreactor for Municipal Wastewater Treatment*, Water Science Technology, v. 34, p. 129–136, 1996.
- FANG, H. H. P., SHI, X., *Pore Fouling of Microfiltration Membranes by Activated Sludge*, Journal of Membrane Science, v. 264, p. 161–166, 2005.
- FIELD, R. W., WU, D., HOWELL, J. A., GUPTA, B. B., *Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling*, Journal of Membrane Science, v. 100, p. 259 – 272, 1995.
- GUNDER, B., KRAUTH, K., *Replacement of Secondary Clarification by Membrane Separation - Results with Plate and Hollow Fibre Modules*, Water Science Technology, v. 38, p. 383–393, 1998.
- GUO, W. S., VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., XING, W., *Experimental Investigation on Acclimatized Wastewater for Membrane Bioreactors*, Desalination, v. 207, p. 383–391, 2007.
- HAN, S. S., BAE, T. H., JANG, G. G., TAK, T. M., *Influence of Sludge Retention Time on Membrane Fouling and Bioactivities in Membrane Bioreactor System*, Process Biochemistry, v. 40, p. 2393–2400, 2005.
- HE, Y., XU, P., LI, C., ZHANG, B., *High-Concentration Food Wastewater Treatment by an Anaerobic Membrane Bioreactor*, Water Research, v. 39, p. 4110–4118, 2005.
- HERMIA, J., *Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids*, Trans. Institute of Chemical Engineering, v. 60, p. 183–187, 1982. Apud: VELA, M. C. V., BLANCO, S. A., J. L. GARCÍA, J. L., RODRÍGUE, E. B., *Analysis of Membrane Pore Blocking Models Adapted to Crossflow Ultrafiltration in the Ultrafiltration of PEG*, Chemical Engineering Journal, v. 149, p. 232–241, 2009.
- HOLBROOK, R. D., MASSIE, K. A., NOVAK, J. T., *A Comparison of Membrane Bioreactor and Conventional-Activated-Sludge Mixed Liquor and Biosolids Characteristics*, Water Environmental Research, v. 77, p. 323 – 330, 2005.
- HONG, S. P., BAE, T. H., TAK, T. M., HONG, S., RANDALL, A., *Fouling Control in Activated Sludge Submerged Hollow Fiber Membrane Bioreactors*, Desalination, v. 143, p.219 – 228, 2002.

- JENKINS, D., RICHARD, M. G., DAIGGER, G. T., *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*, 2 ed., Chelsea, Lewis Publishers, Inc., Michigan, 1993, Apud: BENTO, A. P. E HOFFMANN, H., *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, Capítulo 4: Microbiologia e Ecologia de Sistemas Aeróbios de Tratamento de Esgotos, 2007.
- JI, L., ZHOU, J., *Influence of Aeration on Microbial Polymers and Membrane Fouling in Submerged Membrane Bioreactors*, *Journal of Membrane Science*, v. 276, p. 166-177, 2005.
- JUANG, L.C., TSENG, D.H., LIN, H.Y., *Membrane Processes for Water Reuse from the Effluent of Industrial Park Wastewater Treatment Plant: A Study on Flux and Fouling of Membrane*, *Desalination*, v. 202, p. 302-309, 2007.
- JUDD, S., *Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre?*, *Filtration Separation*, v. 39, p. 30-31, 2002.
- KIM, J., DIGIANO, F. A., *Defining Critical Flux in Submerged Membranes: Influence of Length-Distributed Flux*, *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 752-761, 2006.
- KIM, J., JANG, M., CHIO, H., KIM, S., *Characteristics of Membrane and Module Affecting Membrane Fouling*, In: *Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference*, Seoul, Korea, 2004, Apud: LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T. A. G., *Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment*, *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 17-53, 2006.
- LASPIDOU, C. S., RITTMANN, B. E., *A Unified Theory for Extracellular Polymeric Substances, Soluble Microbial Products, and Active and Inert Biomass*, *Water Research*, v. 36, p. 2711-2720, 2002.
- LE-CLECH, P., ALVAREZ-VAZQUEZ, H., JEFFERSON, B., JUDD, S., *Fluid Hydrodynamics in Submerged and Sidestream Membrane Bioreactors*, *Water Science Technology*, v. 48, p. 113-119, 2003.
- LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T. A. G., *Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment*, *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 17-53, 2006.
- LE-CLECH, P., JEFFERSON, B., CHANG, I. S., JUDD, S. J., *Critical Flux Determination by the Flux-Step Method in a Submerged Membrane Bioreactor*, *Journal of Membrane Science*, v. 227, p. 81-93, 2003.
- LEE, S. M., JUNG, J. Y., CHUNG, Y. C., *Novel Method for Enhancing Permeate Flux of Submerged Membrane System in Two-Phase Anaerobic Reactor*, *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 471-477, 2001.

- LEE, W., KANG, S. SHIN, H., *Sludge Characteristics and their Contribution to Microfiltration in Submerged Membrane Bioreactors*, Journal of Membrane Science, v. 216, p. 217-227, 2003.
- LIANG, S., LIU, C., SONG, L., *Soluble Microbial Products in Membrane Bioreactor Operation: Behaviors, Characteristics, and Fouling Potential*, Water Research, v. 41, p. 95–101, 2007.
- LIAO, B. Q., BAGLEY, D. M., KRAEMER, H. E., LEPPARD, G. G., LISS, S. N., *A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors*, Water Environmental Research, v. 76, n. 5, p. 425-436, 2004.
- LIM, A. L., BAI, R., *Membrane Fouling and Cleaning in Microfiltration of Activated Sludge Wastewater*, Journal of Membrane Science, v. 216, p. 279–290, 2003.
- LIU, R., HUANG, X., WANG, C., CHEN, L., QIAN, Y., *Study on Hydraulic Characteristics in a Submerged Membrane Bioreactor Process*, Process Biochemistry, v. 36, p. 249-254, 2000.
- LIU, Y., FANG, H. H. P., *Influences of Extracellular Polymeric Substances (EPS) on Flocculation, Settling, and Dewatering of Activated Sludge*, Critical Reviews in Environmental Science Technology, v. 33, p. 237–273, 2003.
- LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FARR, A. L., RANDALL, R. J., *Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent*, Journal Of Biological Chemistry, v. 193, p. 265–275, 1951.
- LUONSI, A., LAITINEN, N., BEYER, K., LEVANEN, E., POUSSADE, Y., NYSTROM, M., *Separation of CTMP Mill-Activated Sludge with Ceramic Membranes*, Desalination, v. 146, p. 399–404. 2002.
- MA, L., LI, X., DU, G., CHEN, J., SHEN Z., *Influence of the Filtration Modes on Colloid Adsorption on the Membrane in Submerged Membrane Bioreactor*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 264, p. 120–125, 2005.
- MENG, F., CHAE,S.-R., DREWS, A., KRAUME, M., SHIN, H.-S., YANG, F., *Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane Fouling and Membrane Material*, Water Research, v. 43, p. 1489 – 1512, 2009.
- MENG, F., SHI, B., YANG, F., ZHANG, H., *Effect of Hydraulic Retention Time on Membrane Fouling and Biomass Characteristics in Submerged Membrane Bioreactors*, Bioprocess and Biosystems Engineering, v. 30, n. 3, p. 359–367, 2007.

- MENG, F., YANG, F., *Fouling Mechanisms of Deflocculated Sludge, Normal Sludge, and Bulking Sludge in Membrane Bioreactor*, Journal of Membrane Science, v. 305, p. 48–56, 2007.
- MENG, F., ZHANG, H., YANG, F., ZHANG, S., LI, Y., ZHANG, X., *Identification of Activated Sludge Properties Affecting Membrane Fouling in Submerged Membrane Bioreactors*, Separation and Purification Technology, v. 51, p. 95–103, 2006.
- METCALF & EDDY, Inc., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill Book Co., New York, 3 ed., 1979.
- METZGER, U., LE-CLECH, P., STUETZ, R. M., FRIMMEL, F. H., CHEN, V., *Characterisation of Polymeric Fouling in Membrane Bioreactors and the Effect of Different Filtration Modes*, Journal of Membrane Science, v. 301, p.180–189, 2007.
- MORGAN, J. W., FORSTER, C. F., EVISON, L., *A Comparative Study of the Nature of Biopolymers Extracted from Anaerobic and Activated Sludges*, Water Research. v. 24, p. 743–750, 1990.
- NG, H. Y., HERMANOWICZ, S. W., *Membrane Bioreactor Operation at Short Solids Retention Times: Performance and Biomass Characteristics*, Water Research, v. 39, p. 981-992, 2005.
- NIEDRINGHAUS, E. L., *Keeping Track of the Bugs – An Operator’s Guide to Understanding the Activated Sludge Process*, Water Pollution Control Federation, v. 19, n. 10, p. 07-11, 1982.
- NUENJAMNONG, C., KWEON, J. H., CHO, J., POLPRASERT, C., AHN, K.H, *Membrane Fouling Caused by Extracellular Polymeric Substances During Microfiltration Processes*, Desalination, v. 179, p. 117-124, 2005.
- REID, E., LIU, X., JUDD, S. J., *Sludge Characteristics and Membrane Fouling in Full-Scale Submerged Membrane Bioreactors*, Desalination, v. 219, p. 240–249, 2008.
- ROJAS, M. E. H., VAN KAAM, R., SCHETRITTE, S., ALBASI, C., *Role and Variations of Supernatant Compounds in Submerged Membrane Bioreactor Fouling*, Desalination, v. 179, p. 95–107, 2005.
- ROSENBERGER, S., EVENBLIJ, H., POELE, S., WINTGENS, T., LAABS, C., *The Importance of Liquid Phase Analyses to Understand Fouling in Membrane Assisted Activated Sludge Processes-Six Case Studies of Different European Research Groups*, Journal Membrane Science, v. 263, p. 113–126, 2005.

- ROSENBERGER, S., KRÜGER, U., WITZIG, R., MANZ, W., SZEWZYK, U., KRAUME, M., *Performance of a Bioreactor with Submerged Membrane for Aerobic Treatment of Municipal Waste Water*, *Water Research*, v. 36, p. 413-420, 2002.
- SCOTT, J. A., NEILSON, D. J., LIU, W., BOON, P. N., *A Dual Function Membrane Bioreactor System for Enhanced Aerobic Remediation of High-Strength Industrial Waste*, *Water Science Technology*, v. 38, p. 413-420, 1998.
- SMITH, C. V., DIGREGORIO, D., TALCOTT, R. M., *The use of Ultrafiltration Membranes for activated Sludge Separation*, In: *Proceedings of the 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference*, 1969, Apud: LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T. A. G., *Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment*, *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 17-53, 2006.
- SUI, P., WEN, X., HUANG, X., *Feasibility of Employing Ultrasound for On-Line Membrane Fouling Control in an Anaerobic Membrane Bioreactor*, *Desalination*, v. 219, p. 203-213, 2008.
- TRUSSELL, R. S., MERLO, R. P., HERMANOWICZ, S. W., JENKINS, D., *The Effect of Organic Loading on Process Performance and Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Municipal Wastewater*, *Water Research*, v. 40, p. 2675-2683, 2006.
- UEDA, T., HATA, K., KIKUOKA, Y., SEINO, O., *Effects of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor*, *Water Research*, v. 31, n. 3, p. 489 - 494, 1997.
- VELA, M. C. V., BLANCO, S. A., J. L. GARCÍA, J. L., RODRÍGUEZ, E. B., *Analysis of Membrane Pore Blocking Models Adapted to Crossflow Ultrafiltration in the Ultrafiltration of PEG*, *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 232-241, 2009.
- VELA, M. C. V., BLANCO, S. A., J. L. GARCÍA, J. L., RODRÍGUEZ, E. B., *Analysis of Membrane Pore Blocking Models Applied to the Ultrafiltration of PEG*, *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 489-498, 2008.
- VIERO, A. F., MELO, T. M., TORRES, A. P. R., FERREIRA, N. R., SANT'ANNA JR., G. L., BORGES, C. P., SANTIAGO, V. M. J., *The Effects of Long-term Feeding of High Organic Loading in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Oil Refinery Wastewater*, *Journal of Membrane Science*, v. 319, p. 223-230, 2008.
- VIERO, A. F., NOBREGA, R., SANT'ANNA JR., G. L., *Avaliação de Membranas para um Biorreator com Membranas Submersas para Tratamento de Efluentes*. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Brasil, CD: 2408, 2004.

- VIERO, A. F., SANT'ANNA JR., G. L., NOBREGA, R., *The Use of Polyetherimide Hollow Fibres in a Submerged Membrane Bioreactor Operating with Air Backwashing*, Journal of Membrane Science, v. 302, p. 127–135, 2007.
- WICAKSANA, F., FANE, A. G., CHEN, V., *Fibre Movement Induced by Bubbling Using Submerged Hollow Fibre Membranes*, Journal of Membrane Science, v. 271, p. 186–195, 2006.
- YAMAMOTO, K., HIASA, M., MAHMOOD, T., MATSUO, T., *Direct Solid–liquid Separation using Hollow Fiber Membrane in an Activated-sludge Aeration Tank*, Water Science Technology, v. 21, p. 43–54, 1989, Apud: LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T. A. G., *Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment*, Journal of Membrane Science, v. 284, p. 17–53, 2006.
- YE, Y., LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, A. G., *Evolution of Fouling During Crossflow Filtration of Model EPS Solutions*, Journal of Membrane Science, v. 264, p. 190–199, 2005.
- YEO, A. P. S., LAW, A. W. K., FANE, A. G., *Factors Affecting the Performance of a Submerged Hollow Fiber Bundle*, Journal of Membrane Science, v. 280, p. 969–982, 2006.
- YEO, A., FANE, A.G., *Performance of Individual Fibers in a Submerged Hollow Fiber Bundle*, Water Science Technology, v. 51, p. 165–172, 2005.
- YU, H. Y., HU, M. X., XU, Z. K., WANG, J. L., WANG, S. Y., *Surface Modification of Polypropylene Microporous Membranes to Improve their Antifouling Property in MBR: NH₃ Plasma Treatment*, Separation and Purification Technology, v. 45, p. 8–15, 2005.
- YU, H. Y., XIE, Y. J., HU, M. X., WANG, J. L., WANG, S. Y., XU, Z. K., *Surface Modification of Polypropylene Microporous Membrane to Improve its Antifouling Property in MBR: CO₂ Plasma Treatment*, Journal Membrane Science, v. 254, p. 219–227, 2005.
- ZHANG, G., JI, S., GAO, X., LIU, Z., *Adsorptive Fouling of Extracellular Polymeric Substances with Polymeric Ultrafiltration Membranes*, Journal of Membrane Science, v. 309, 28–35, 2008.

Anexo A

Conexões Elétricas do Equipamento de MBR

Neste anexo são apresentadas as conexões elétricas entre o PLC e os equipamentos. Dependendo do equipamento ele pode operar na voltagem de 24 V ou 220 V, logo as conexões elétricas são apresentadas em cores diferentes: vermelho para 24 V, azul para 220 V e preto representam o neutro.

Na Figura A.1 são apresentados os equipamentos que utilizam a voltagem de 24 V: o medidor de vazão, o medidor de pressão e os sensores de nível. Os medidores de pressão e vazão não podem utilizar a mesma fonte de alimentação, por este motivo foi utilizado 2 fontes de 24 V. A Fonte 1 foi utilizada para alimentar o medidor de pressão (P) e a Fonte 2 para alimentar o medidor de vazão (V) e os sensores de nível.

Os medidores de vazão e pressão estão conectados a entradas analógicas do PLC que recebe sinal de 4 a 20 mA. Estes sinais representam o valor máximo e mínimo de cada medidor. Para que estes sinais sejam convertidos a uma unidade compatível de pressão e vazão deve ser feita uma programação no PLC. Valores intermediários de pressão e vazão são enviados ao PLC em valores intermediários de mA entre 4 e 20.

O medidor de vazão adquirido trabalha em um range de mV e não de mA. Por este motivo foi necessário a utilização de um Conversor de Vazão, como apresentado na Figura A.1, que converte o valor de mV em mA.

Os sensores de nível são alimentados pela Fonte 2 e estão conectados a entradas digitais no PLC. Os sensores de nível funcionam como interruptores, ou seja, quando o nível

está baixo o circuito elétrico está cortado (desligado) e quando o nível está alto o circuito está fechado (ligado). As entradas digitais recebem apenas duas informações: 0 (desligado) e 1 (ligado). A partir destas informações o algoritmo do PLC pode efetuar alguma condição de operação.

Na Figura A.2 são apresentados os equipamentos que utilizam a voltagem de 220 V: as válvulas (1, 2, 3, 5 e 7) e as bombas (4 e 6). Estes equipamentos estão ligados a saídas digitais no PLC que, diferente das entradas digitais, impõem condições de ligado e desligado, conforme a programação do PLC.

Tanto as entradas digitais como as saídas digitais não suportam altas correntes elétricas. Os equipamentos envolvidos que ultrapassam as especificações de corrente elétrica das entradas/saídas digitais são as bombas.

Para contornar este problema são utilizadas contadoras que funcionam como interruptores e consomem baixa potência. Assim quando o PLC impõe uma condição de ligado, a contadora é ligada e fecha (liga) o circuito elétrico da bomba.

Na Figura A.3 é apresentada uma caixa de conexões elétricas que interliga todos os equipamentos elétricos envolvidos.

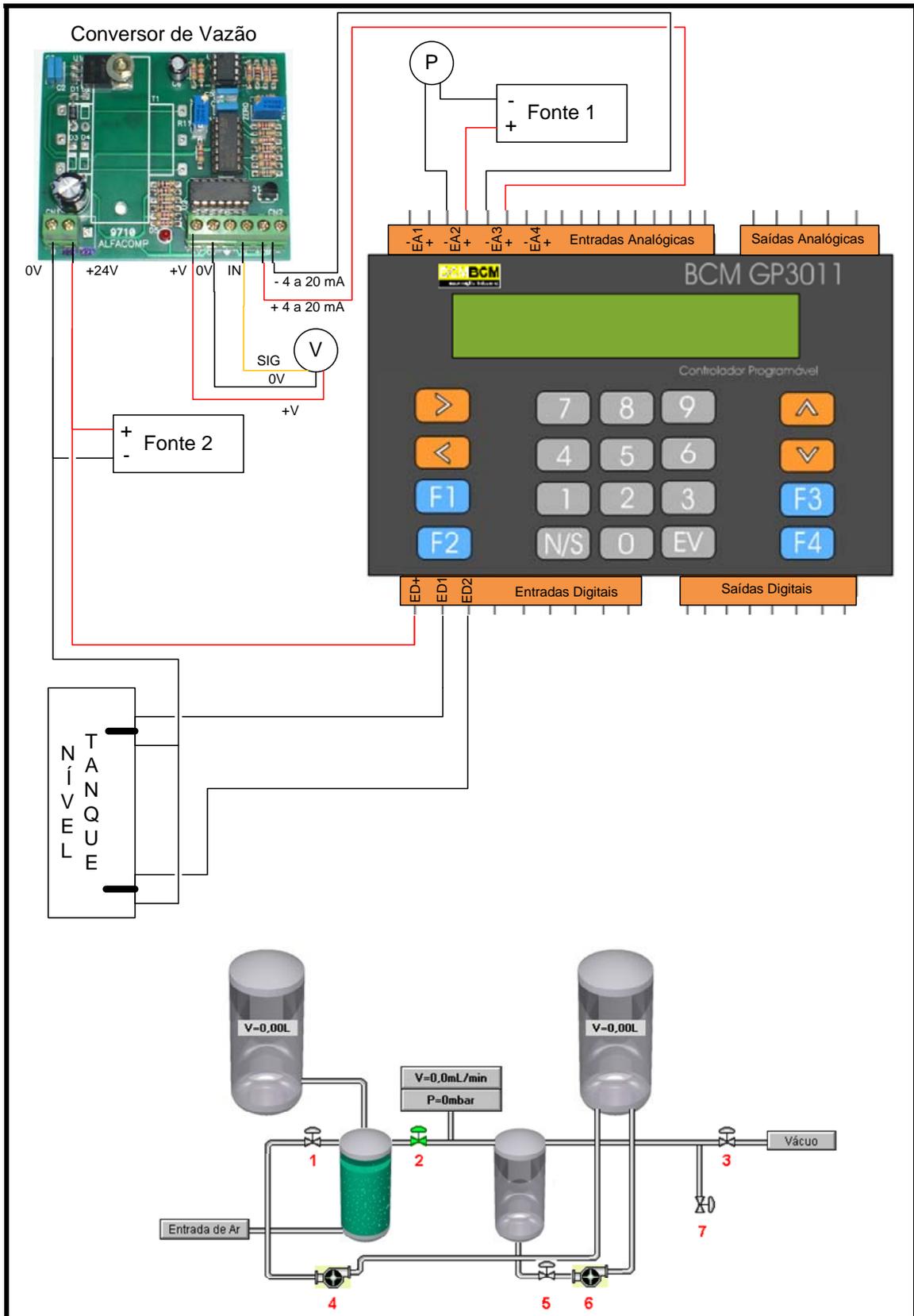


Figura A.1: Conexões elétricas do equipamento que utilizam a voltagem de 24 V

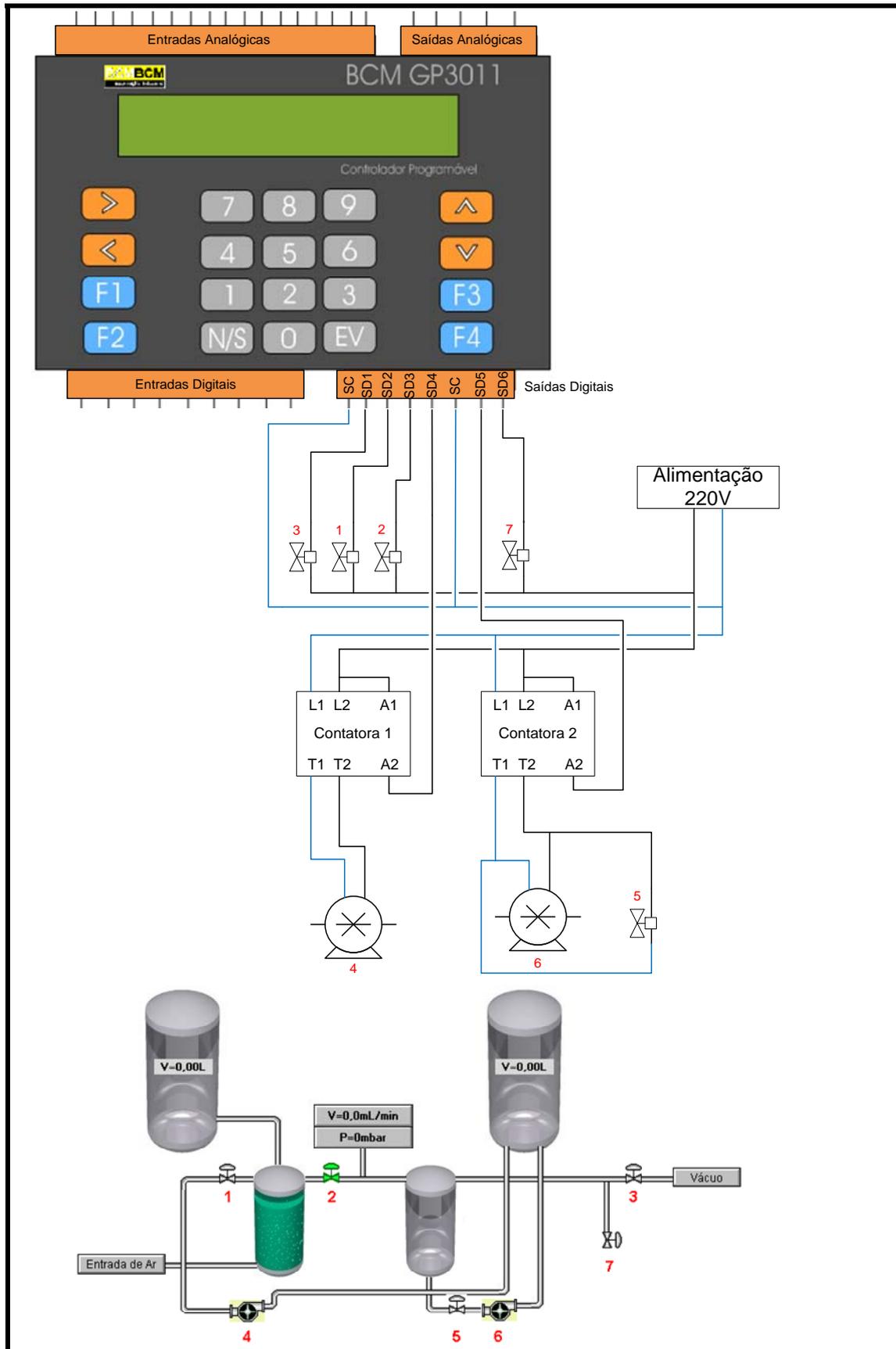


Figura A.2: Conexões do equipamento que utilizam a voltagem de 220 V

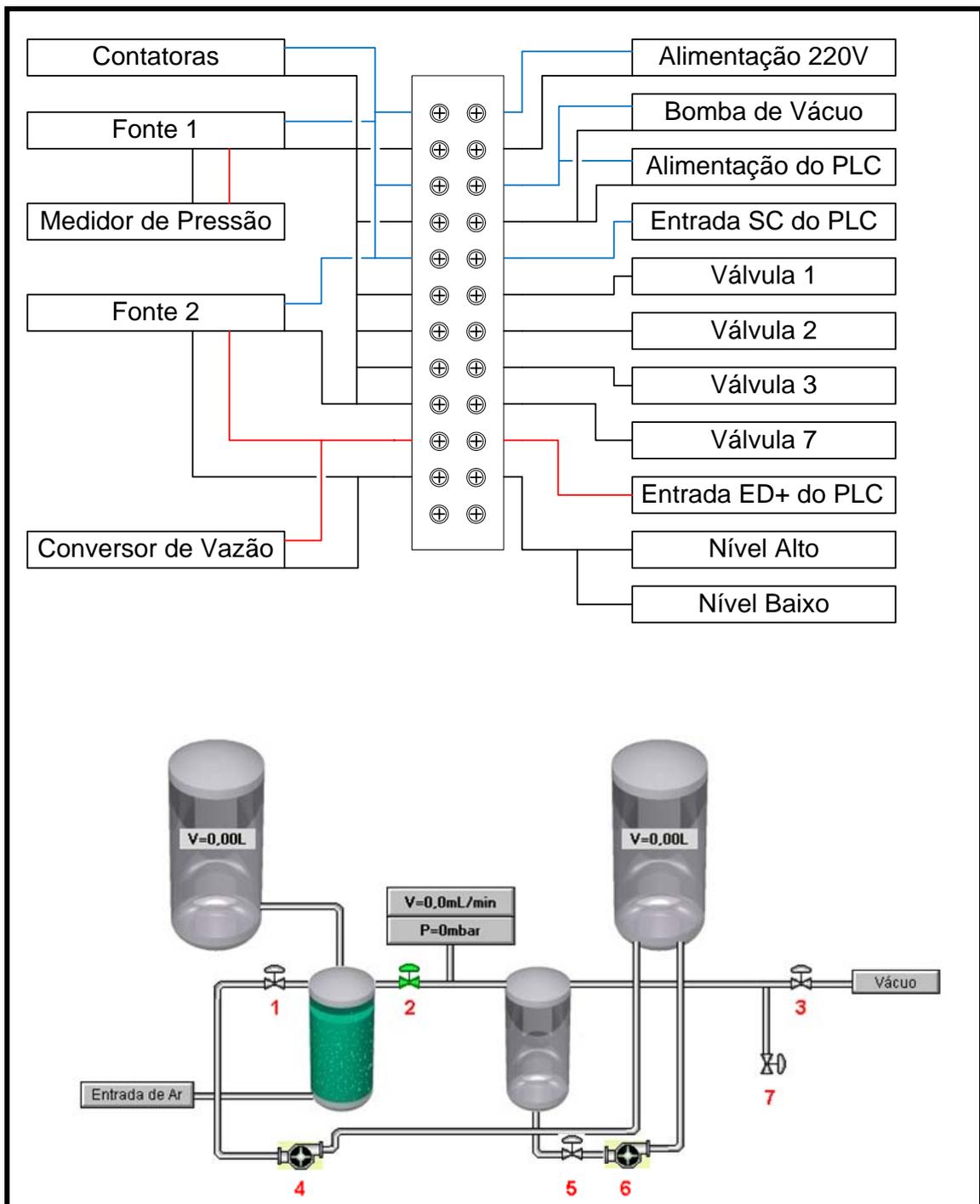


Figura A.3: Caixa de conexões elétricas que interliga todos os equipamentos envolvidos

Anexo B

Rotina Lógica do PLC

O Controlador Lógico Programável (PLC) foi fabricado pela BCM Automação. O modelo utilizado foi GP3011/FFR, com módulo GP3ESH-RI, que apresenta 8 entradas analógicas de 12 bits, 4 saídas analógicas de 8 bits, 8 entradas digitais e 6 saídas digitais a relé.

A edição da rotina lógica do PLC foi realizada utilizando o próprio editor fornecido pelo fabricante do PLC, denominado PROCP V4K 1.0. Este programa divide as rotinas em dois grupos: MALHA e ESTADO. Duas ou mais malhas podem estar realizando comandos simultaneamente de forma independente, logo podem ser classificados como sub-rotinas ou subprogramas.

Cada MALHA é dividida em ESTADOS onde apenas um ESTADO é realizado por vez em cada MALHA, e em cada ESTADO são colocados os comandos desejados para uma determinada função. Para pular de um ESTADO para outro é necessário um comando específico. Enquanto nenhuma ordem for dada para mudar de ESTADO o PLC irá repetir os comandos daquele ESTADO. Os comandos de cada ESTADO são realizados pela ordem em que eles aparecem (de cima para baixo) e não de forma simultânea.

A seguir são apresentados alguns comandos básicos utilizados na rotina lógica. Para maior informação dos comandos ou recursos do PLC recomenda-se a busca diretamente dos manuais do fabricante.

Descrição dos comandos:

- FACA XXX: atribui um valor numérico ou de outra variável a variável XXX;
- VA PARA N: ordena que o programa mude do ESTADO atual para o N;
- MOSTRA: apresenta mensagens no display do PLC;
- SE XXX=YYY ENTAO N: compara (com funções de igualdade e desigualdade, maior ou menor, maior igual ou menor igual) a variável XXX com um valor ou outra variável e se for confirmado muda do ESTADO atual para o N;
- SE ATRASO=XXX ENTAO N: aguarda um tempo XXX (em milissegundos) e muda do ESTADO atual para o N;
- RESET XXX: zera a variável XXX;
- LIGA N: ativa a saída digital N do PLC;
- DESL N: desativa a saída digital N do PLC.

Antes de apresentar a rotina lógica, é importante lembrar que as variáveis referentes às entradas digitais e entradas e saídas analógicas devem ser declaradas em um local específico do programa PROCP. As demais variáveis auxiliares não necessitam serem declaradas.

As variáveis das saídas digitais não necessitam serem declaradas, elas são ativadas pelos comandos LIGA N e DESL N: quando N=1 ativa ou desativa a válvula de controle de pressão; quando N=2 ativa ou desativa a válvula de retrolavagem das membranas; quando N=3 ativa ou desativa a válvula da linha de permeado; quando N=4 ativa ou desativa a bomba da linha de retrolavagem; quando N=5 ativa ou desativa a bomba de esvaziamento do tanque separador; e quando N=6 ativa ou desativa a válvula de liberação do vácuo do sistema.

Também é importante relatar que algumas variáveis são de comunicação com a interface gráfica no computador e, de forma geral, parecem ser de pouca utilidade no algoritmo. Entretanto as últimas MALHAs (de 5 a 10) apresentam uma forma de

ativação/desativação independente de cada instrumento (válvulas e bombas) e assim permitem que outros tipos de controle possam ser criados e realizados a partir da interface gráfica.

A seguir é apresentada a rotina lógica utilizada para automação do MBR:

<p>CLP=BCM3011 (ESH=1) INTERFACE1(9600)=1 (PROTOCOLO=BCM2)</p>	<p>}</p>	<p>Protocolos de comunicação entre o PLC e o computador;</p>
<p>DISPLAY=DPA20 RTC</p>		
<p>MALHA 0: ESTADO 0: FACA* TPRO1=2 FACA* TPRO2=0 FACA* TLAV=10 FACA* PPRO=100 FACA* DTPR1=TPRO1 FACA* DTPR2=TPRO2 FACA* DTLAV=TLAV FACA* DPPRO=1 FACA* FLAG1=0 E FLAG3=0 E FLAG6=0 FACA* VPE5=50 E STOP=0 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>A MALHA 0 contém comandos relativos a opções disponíveis no display do PLC; No ESTADO 0 temos as condições iniciais das variáveis;</p>
<p>ESTADO 1: MOSTRA T(1,1)" F1-AJUSTA" MOSTRA (2,1)" F4-ON/OFF" SE TF1=1 ENTAO 2 SE TF3=1 ENTAO 11 SE ATRASO=100 ENTAO 11</p>		
<p>ESTADO 2: SE TF1=0 ENTAO 3</p>	<p>}</p>	<p>Menu inicial do PLC; A tecla F1 ajusta os parâmetros; A tecla F4 inicia/para o processo;</p>
<p>ESTADO 3: MOSTRA T(1,1)"F1-AJUSTA RETROLAV." MOSTRA (2,1)"F2-AJUSTA PRESSAO" SE TF1=1 ENTAO 4 SE TF2=1 ENTAO 14</p>		
<p>ESTADO 4: SE TF1=0 ENTAO 5</p>	<p>}</p>	<p>Segundo Menu do PCL; A tecla F1 ajusta parâmetros da retro lavagem e a tecla F2 ajusta a pressão de operação;</p>
<p>ESTADO 5: MOSTRA T(1,1)"F1-TEMPO DE PROCESSO" MOSTRA (2,1)"F2-TEMPO DE LAVAGEM" SE TF1=1 ENTAO 6 SE TF2=1 ENTAO 9</p>		
	<p>}</p>	<p>Terceiro Menu do PLC; A tecla F1 ajusta o tempo de processo e a tecla F2 ajusta o tempo de lavagem;</p>

ESTADO 6:
SE TF1=0 ENTAO 7

ESTADO 7:
MOSTRA TD2Z(1,1)"TEMPO PRO.=" ,DTPR1
FACA* TPRO1=DTPR1
MOSTRA D2Z(1,14)":" ,DTPR2," min"
FACA* TPRO2=DTPR2
MOSTRA (2,8)"F2-VOLTA"
SE TF2=1 ENTAO 8
SE TPRO2>59 OU TPRO1>15 ENTAO 16

Mensagem para ajuste do tempo de processo;

A tecla F2 volta ao Menu Inicial;

Condições de ajuste do tempo;

ESTADO 8:
SE TF2=0 ENTAO 1

ESTADO 9:
SE TF2=0 ENTAO 10

ESTADO 10:
MOSTRA TD2Z(1,1)" TEMPO
LAV.=" ,DTLAV,"s"
FACA* TLAV=DTLAV
MOSTRA (2,8)"F2-VOLTA"
SE TF2=1 ENTAO 8
SE TLAV>60 ENTAO 17

Mensagem para ajuste do tempo de processo;

A tecla F2 volta ao Menu Inicial;

Condições de ajuste do tempo;

ESTADO 11:
SE TF3=0 ENTAO 12

ESTADO 12:
FACA* VPE1=VPE-16
FACA* VPE2=VPE1*1000/2457
FACA* PTM1=PTM*200/819
MOSTRA TD3Z(1,1)"V= " ,VPE2," mL/m|"
MOSTRA D2Z(1,16)RHOR, ":"
MOSTRA D2Z(1,19)RMIN
MOSTRA D4Z(2,1)"P=" ,PTM1," mbar|"
MOSTRA (2,13)"F2-VOLTA"
SE TF2=1 ENTAO 8
SE ATRASO=2 ENTAO 13

Após iniciado a operação o PLC adquire os valor de vazão e pressão das variáveis VPE e PTM; converte o valor; e mostra no display;

Também mostra a hora atual;

A tecla F2 volta ao Menu Inicial;

ESTADO 13:
VA PARA 12

ESTADO 14:
SE TF2=0 ENTAO 15

<p>ESTADO 15: MOSTRA TD2Z(1,1)"PRESSAO OP.=" ,DPPRO,"00mBAR" FACA* PPRO=DPPRO*100 SE PPRO>1000 ENTAO 18 MOSTRA (2,8)"F2-VOLTA" SE TF2=1 ENTAO 8</p>		<p>Mensagem para ajuste da pressão A tecla F2 volta ao Menu Inicial;</p>
<p>ESTADO 16: FACA* TPRO2=0 E TPRO1=2 FACA* DTPR2=0 E DTPR1=2 VA PARA 6</p>		<p>Caso o operador coloque um valor de tempo de processo incoerente ele volta aos valores padrões; Retorna ao menu de ajuste de tempo;</p>
<p>ESTADO 17: FACA* TLAV=10 E DTLAV=10 VA PARA 10</p>		<p>Idem ao anterior para o caso de tempo de lavagem; Retorna ao menu de ajuste de tempo</p>
<p>ESTADO 18: FACA* PPRO=100 E DPPRO=1 VA PARA 15</p>		<p>Idem ao anterior para o caso de pressão; Retorna ao menu de ajuste de pressão;</p>
<p>MALHA 1: ESTADO 0: DESL 1 VA PARA 1</p>		<p>Malha de controle da pressão; Condições iniciais da malha;</p>
<p>ESTADO 1: SE TF4=1 ENTAO 2 SE FLAG1=1 ENTAO 3</p>		<p>Inicia o processo pela tecla F4 do PLC; FLAG1 é uma variável de comunicação com a interface gráfica que permite iniciar o processo do computador;</p>
<p>ESTADO 2: FACA* FLAG1=1 SE TF4=0 ENTAO 3</p>		
<p>ESTADO 3: SE TF4=1 ENTAO 5 SE FLAG1=0 ENTAO 0 SE STOQ=1 ENTAO 8 SE FLAG3=1 ENTAO 6 VA PARA 4</p>		<p>Neste ESTADO, dependendo dos valores das variáveis, o processo pode ser operado a pressão ou a vazão constante, ou até mesmo parar de operar; FLAG1, FLAG3 e STOQ são variáveis de comunicação com o computador;</p>
<p>ESTADO 4: FACA* PTM2=PTM*200/819 SE PTM2>PPRO LIGA 1 SE PTM2<PPRO DESL 1 SE PTM2>1000 ENTAO 7 VA PARA 3</p>		<p>Controla a pressão estabelecida pelo operador; Caso ocorra algum problema de alta pressão o processo para;</p>
<p>ESTADO 5: FACA* FLAG1=0 SE TF4=0 ENTAO 0</p>		

<p>ESTADO 6: SE VPE4<VPE5 LIGA 1 SE VPE4>VPE5 DESL 1 SE PTM2>1000 ENTAO 7 SE FLAG3=0 ENTAO 0 VA PARA 3</p>		<p>Controla a vazão estabelecida pelo operador; Caso ocorra algum problema de alta pressão o processo para;</p>
<p>ESTADO 7: FACA* FLAG6=1 FACA* FLAG1=0 VA PARA 0</p>		<p>FLAG6 é uma variável que comunica o computador que a pressão foi excedida;</p>
<p>ESTADO 8: DESL 1 FACA* STOQ=0 VA PARA 9</p>		<p>STOQ é uma variável que comunica que o tanque separador esta cheio no ESTADO 3; O processo é parado para esvaziar o tanque; E STOQ=0 no ESTADO 8 comunica a MALHA 2 que a MALHA 1 recebeu o recado;</p>
<p>ESTADO 9: SE STOQ=1 ENTAO 10 SE TF4=1 ENTAO 5 SE FLAG1=0 ENTAO 0</p>		<p>Neste ESTADO é aguardado um período para o tanque esvaziar, até que a variável STOQ seja igual a 1;</p>
<p>ESTADO 10: FACA* STOQ=0 VA PARA 3</p>		<p>Volta ao início;</p>
<p>MALHA 2: ESTADO 0: DESL 4,2,3 FACA* FLAG4=0 E FLAG2=0 VA PARA 1</p>		<p>Malha de controle da permeação e lavagem; Condições iniciais da malha;</p>
<p>ESTADO 1: SE TF4=1 ENTAO 2 SE FLAG1=1 ENTAO 3</p>		<p>Se TF4 ou FLAG1 forem iguais a 1 inicia-se o processo;</p>
<p>ESTADO 2: FACA* FLAG1=1 SE TF4=0 ENTAO 3</p>		<p>Neste ESTADO dependendo dos valores das variáveis o processo pode iniciar a etapa de permeação, iniciar o esvaziamento do tanque separador (se STOP=1) ou parar o processo (se TF4=1 ou FLAG1=0); Bomba de lavagem apagada;</p>
<p>ESTADO 3: DESL 4 FACA* FLAG4=0 SE STOP=1 ENTAO 13 SE ATRASO=10 ENTAO 4 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10</p>		<p>Neste ESTADO dependendo dos valores das variáveis o processo pode iniciar a etapa de permeação, iniciar o esvaziamento do tanque separador (se STOP=1) ou parar o processo (se TF4=1 ou FLAG1=0); Bomba de lavagem apagada;</p>

<p>ESTADO 4: DESL 2,3 FACA* TPRO3=TPRO1*60 FACA* FLAG2=0 RESET SEC VA PARA 5</p>	<p>}</p>	<p>Comandos iniciais para a etapa de permeação; Abertura e fechamento de válvulas;</p>
<p>ESTADO 5: SE SEC>TPRO3 ENTAO 11 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE FLAG6=1 ENTAO 10</p>	<p>}</p>	<p>Primeira etapa de permeação (contagem dos minutos de duração); OBS.: A segunda etapa esta do ESTADO 12;</p>
<p>ESTADO 6: LIGA 3,2 FACA* FLAG2=1 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE ATRASO=10 ENTAO 7</p>	<p>}</p>	<p>Comandos iniciais para a etapa de lavagem; Abertura e fechamento de válvulas;</p>
<p>ESTADO 7: LIGA 4 FACA* FLAG4=1 RESET SEC VA PARA 8</p>	<p>}</p>	<p>Bomba de lavagem é ligada;</p>
<p>ESTADO 8: SE SEC=TLAV ENTAO 3 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE FLAG6=1 ENTAO 10</p>	<p>}</p>	<p>Contagem do tempo de lavagem;</p>
<p>ESTADO 9: DESL 4 FACA* FLAG4=0 E FLAG1=0 SE TF4=0 ENTAO 10</p>	<p>}</p>	<p>Bomba de lavagem é desligada;</p>
<p>ESTADO 10: DESL 4 SE ATRASO=10 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Caso um comando de parada do sistema feito no PLC ou no computador é desligada a bomba de lavagem;</p>
<p>ESTADO 11: RESET SEC VA PARA 12</p>		

<p>ESTADO 12: SE SEC>TPRO2 ENTAO 6 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE FLAG6=1 ENTAO 10 SE TF4=1 ENTAO 9</p>	<p>}</p>	<p>Segunda etapa de permeação (contagem dos segundos de duração);</p>
<p>ESTADO 13: FACA* STOQ=1 VA PARA 14</p>	<p>}</p>	<p>Quando a variável STOP for igual a 1 a variável STOQ avisa a MALHA 1 que iniciará o esvaziamento do tanque;</p>
<p>ESTADO 14: SE STOQ=0 ENTAO 15 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE FLAG6=1 ENTAO 10</p>	<p>}</p>	<p>Quando STOQ=0 quer dizer que a MALHA 1 esta pronta para esvaziar;</p>
<p>ESTADO 15: FACA* STOP=0 SE TF4=1 ENTAO 9 SE FLAG1=0 ENTAO 10 SE FLAG6=1 ENTAO 10 SE NIV1=0 E NIV2=0 ENTAO 16</p>	<p>}</p>	<p>Avisa a MALHA 3 que as MALHAS 1 e 2 estão prontas para esvaziar o tanque; Aguarda até que o tanque seja esvaziado;</p>
<p>ESTADO 16: SE ATRASO=10 ENTAO 4</p>	<p>}</p>	<p>Volta ao início;</p>
<p>MALHA 3: ESTADO 0: DESL 5,6 FACA* FLAG5=0 E FLAGN=0 E FLGAR=0 FACA* STOQ=0 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>MALHA de controle do nível; Condições iniciais da MALHA; STOQ=0 avisa que o tanque esta vazio e o processo pode iniciar;</p>
<p>ESTADO 1: SE NIV1=1 E NIV2=1 ENTAO 2</p>	<p>}</p>	<p>Lê os indicadores de nível;</p>
<p>ESTADO 2: FACA* STOP=1 VA PARA 3</p>	<p>}</p>	<p>Avisa a Malha 2 que o nível esta alto;</p>
<p>ESTADO 3: SE STOP=0 ENTAO 4 SE FLAG1=0 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Quando STOP=0 quer dizer que as MALHAS 1 e 2 estão prontas para iniciar o esvaziamento;</p>
<p>ESTADO 4: LIGA 6 FACA* FLGAR=1 SE ATRASO=10 ENTAO 5</p>	<p>}</p>	<p>Inicia o esvaziamento do tanque; Libera o vácuo do sistema;</p>

<p>ESTADO 5: LIGA 5 FACA* FLAG5=1 E FLAGN=1 SE FLAG1=0 ENTAO 0 SE NIV1=0 E NIV2=0 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Liga a bomba para esvaziar o tanque até atingir o nível mínimo; Volta ao início;</p>
<p>MALHA 4: ESTADO 0: DESL 2 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>MALHA de ativação/desativação independente da válvula 2;</p>
<p>ESTADO 1: SE FLAG7=1 ENTAO 2</p>	<p>}</p>	<p>Aguarda ativação pelo computador;</p>
<p>ESTADO 2: LIGA 2 SE FLAG7=0 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Aciona a válvula; Aguarda desativação;</p>
<p>MALHA 5: ESTADO 0: DESL 3 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>MALHA de ativação/desativação independente da válvula 3;</p>
<p>ESTADO 1: SE FLAG8=1 ENTAO 2</p>	<p>}</p>	<p>Aguarda ativação pelo computador;</p>
<p>ESTADO 2: LIGA 3 SE FLAG8=0 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Aciona a válvula; Aguarda desativação;</p>
<p>MALHA 6: ESTADO 0: DESL 1 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>MALHA de ativação/desativação independente da válvula 1;</p>
<p>ESTADO 1: SE FLAG9=1 ENTAO 2</p>	<p>}</p>	<p>Aguarda ativação pelo computador;</p>
<p>ESTADO 2: LIGA 1 SE FLAG9=0 ENTAO 0</p>	<p>}</p>	<p>Aciona a válvula; Aguarda desativação;</p>
<p>MALHA 7: ESTADO 0: DESL 4 FACA* FLAG7=0 VA PARA 1</p>	<p>}</p>	<p>MALHA de ativação/desativação independente da bomba 4;</p>
<p>ESTADO 1: SE FLAGA=1 ENTAO 2</p>	<p>}</p>	<p>Aguarda ativação pelo computador;</p>

ESTADO 2: FACA* FLAG7=1 SE ATRASO=10 ENTAO 3	}	Aciona a válvula 2; Aguarda desativação;
ESTADO 3: LIGA 4 SE FLAGA=0 ENTAO 4	}	Aciona a bomba; Aguarda desativação;
ESTADO 4: DESL 4 SE ATRASO=10 ENTAO 0	}	Desativa a bomba 4; Retorna ao início;
MALHA 8: ESTADO 0: DESL 5 VA PARA 1	}	MALHA de ativação/desativação independente da bomba 5;
ESTADO 1: SE FLAGB=1 ENTAO 2	}	Aguarda ativação pelo computador;
ESTADO 2: LIGA 5 SE FLAGB=0 ENTAO 0	}	Aciona a bomba; Aguarda desativação;
MALHA 9: ESTADO 0: DESL 6 VA PARA 1	}	MALHA de ativação/desativação independente da válvula 6;
ESTADO 1: SE FLGAS=1 ENTAO 2	}	Aguarda ativação pelo computador;
ESTADO 2: LIGA 6 SE FLGAS=0 ENTAO 0	}	Aciona a válvula; Aguarda desativação;
MALHA 10: ESTADO 0: FACA* FLGAS=0 E FLAG8=0 FACA* ESVA=0 VA PARA 1	}	MALHA de ativação/desativação independente do esvaziamento do tanque;
ESTADO 1: SE ESVA=1 ENTAO 2	}	Aguarda ativação pelo computador;
ESTADO 2: FACA* FLAG9=0 FACA* FLGAS=1 E FLAG8=1 SE ATRASO=10 ENTAO 3	}	Ativa e desativa válvulas convenientes ao esvaziamento;

ESTADO 3:

FACA* FLAGB=1

SE NIV1=0 E NIV2=0 ENTAO 4

SE ESVA=0 ENTAO 4



Aciona a bomba para esvaziamento
ate que o nível mínimo seja atendido;

ESTADO 4:

FACA* FLAGB=0

SE ATRASO=10 ENTAO 0



Desativa a bomba;
Retorna ao início;

Anexo C

Técnicas de Análise

C.1 Método de Lowry

Reagentes e soluções:

1. Reagente A: Dissolver 0,5g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 1,0g de citrato de sódio (citrato de Na_3) em 100 ml de água destilada. Esta é uma solução estável e pode ser preparada com antecedência;
2. Reagente B: Dissolver 20,0g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 4,0g de hidróxido de sódio (NaOH) em 1,0L de água destilada. Solução não estável, deve ser preparada na hora da análise;
3. Reagente C: Misturar 1,0mL do reagente A e 50,0mL do reagente B;
4. Reagente D: Reagente Folin-Ciocalteus 2N e água destilada preparados na proporção 1:1. É uma solução estável;
5. Solução padrão de BSA (Bovine Serine Albumine) (0,5mg/mL);
6. Micropipetas;
7. Tubos de ensaio;
8. Vórtex.

Procedimentos:

1. Para determinar a concentração de proteínas da amostra, construir uma curva padrão de calibração com cinco concentrações diferentes de proteína, BSA – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5mg/mL;
2. A amostra deve ser diluída de forma que sua concentração fique dentro da amplitude da curva de calibração. Normalmente, diluições de 40 vezes são suficientes (50µL de amostra + 1950µL de água destilada);
3. Em um tubo de ensaio, colocar 500µL de amostra diluída apropriadamente (contendo até 0,5mg/mL de proteínas);
4. Adicionar 2,5mL do reagente C, agitar bem e incubar a temperatura ambiente por 5-10 minutos;
5. Adicionar 250µL do reagente D, agitar bem e incubar novamente por 30 minutos;
6. Ler a absorbância à 750nm;
7. A concentração das amostras é determinada pela interpolação dos valores de absorbância na curva padrão.

Obs.: A curva de calibração deve ser feita todas as vezes que a metodologia for utilizada, já que alguns reagentes não são estáveis e devem ser preparados no momento da análise.

C.2 Método Dubois - Fenol-Sulfúrico**Reagentes e soluções:**

1. Acido sulfúrico 95,5% (densidade 1,84);
2. Fenol 80% em peso, preparado com 20 gramas de água em 80 gramas de fenol;
3. Micropipetas;
4. Tubos de ensaio;
5. Vórtex.

Procedimentos:

1. Para determinar a concentração de açúcares e carboidratos da amostra, construir uma curva padrão de calibração com cinco concentrações diferentes de açúcar (o padrão adotado neste trabalho foi a glicose) – 10; 20; 30; 50; 70 mg/L;
2. A amostra deve ser diluída de forma que sua concentração fique dentro da amplitude da curva de calibração (normalmente entre 100 e 500x);
8. Em tubos de ensaio, colocar 500 μ L de amostra diluída apropriadamente (contendo até 70mg/L de açúcar);
3. Preparar um tubo com 500 μ L de água destilada (branco);
4. Adicionar 500 μ L de fenol 5%, em todos os tubos de ensaio, e agitar bem;
5. Adicionar 2,5mL de ácido sulfúrico em todos os tubos de ensaio. Deixar escorrer lentamente pela parede do tubo;
6. Agitar bem os tubos e esperar esfriar por aproximadamente 30 minutos;
7. Medir a absorbância a 490nm em cubeta de quartzo, mantendo cuidado na manipulação das amostras devido ao alto teor ácido;
8. A concentração das amostras é determinada pela interpolação dos valores de absorbância na curva padrão.

Os EPS que foram avaliados neste trabalho são os carboidratos e as proteínas presentes dissolvidos na solução e nas células dos microorganismos. O carboidrato selecionado para construção da curva de calibração do método de Dubois foi a glicose e a proteína do método de Lowry foi a albumina do soro bovino (BSA), já que estes compostos são os normalmente adotados na literatura para determinação de EPS.

Os métodos se mostraram simples e rápidos de serem executados, obtendo-se bons resultados como os apresentados nas curvas de calibração das Figuras **C.1** e **C.2**.

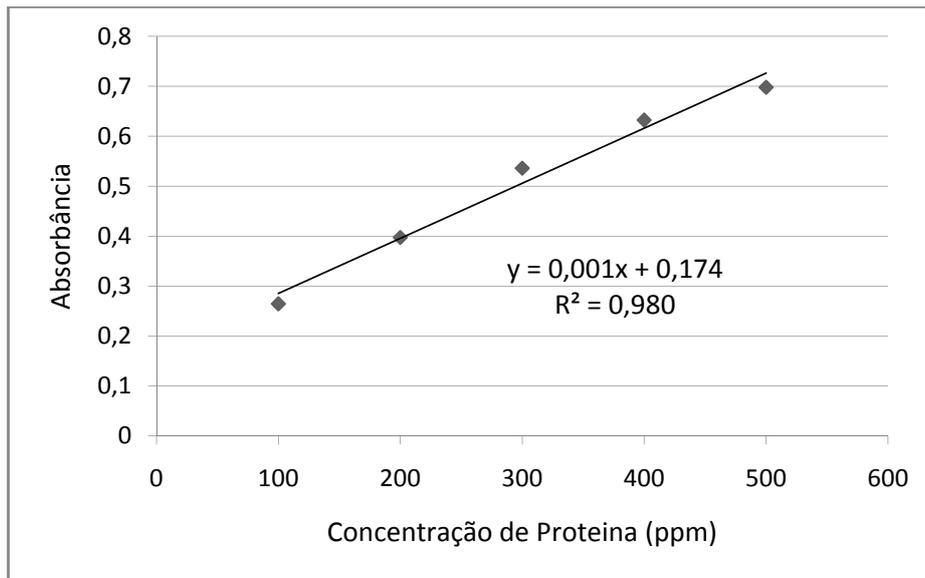


Figura C.1: Curva de calibração do método Lowry utilizando o padrão BSA.

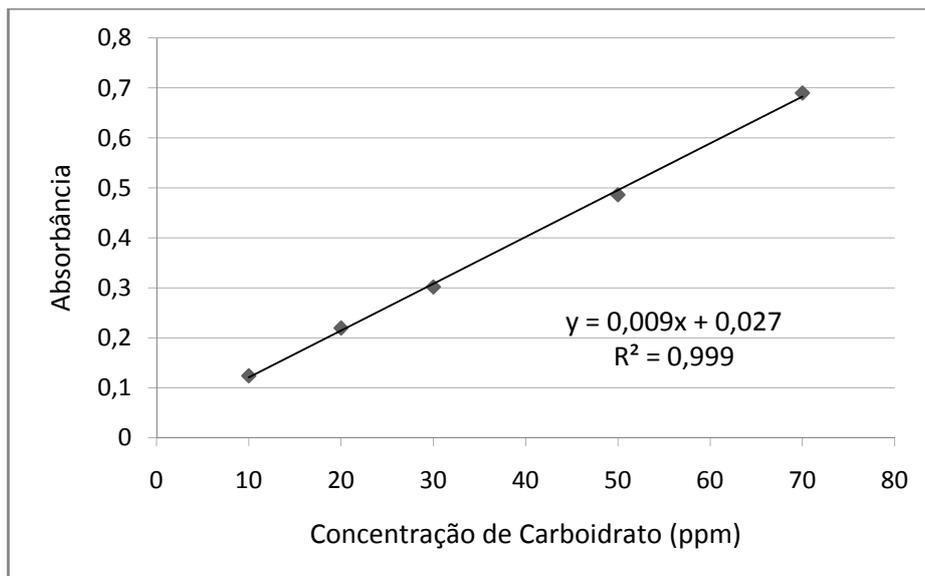


Figura C.2: Curva de calibração do método Dubois utilizando o padrão glicose.

Anexo D

Dados Experimentais

D.1 Calibração de Equipamentos

Tabela D.1: Dados de vazão *versus* tempo utilizados na calibração do medidor de vazão (Figura 4.5).

Tempo (s)	Vazões Reais (mL.min ⁻¹)							
	750,0	483,9	357,1	102,4	57,3	194,8	285,7	625,0
	Vazões Medidas (mL.min ⁻¹)							
10	759,87	464,79	373,63	97,27	63,49	205,13	300,37	626,78
11	762,31	469,68	366,30	106,23	58,20	194,55	303,22	624,75
12	764,75	470,90	374,03	116,40	62,27	190,48	307,29	635,33
13	765,97	473,75	365,89	118,44	66,34	198,21	309,32	631,66
14	767,20	473,34	373,63	103,79	61,05	193,33	312,58	641,43
15	767,60	474,97	365,08	113,55	64,71	216,12	287,75	636,96
16	768,01	474,97	372,00	115,18	61,86	203,09	291,01	647,54
17	768,01	476,19	363,45	97,68	62,68	205,13	292,63	641,84
18	769,23	475,38	370,78	107,04	67,16	212,86	295,89	625,15
19	770,45	476,60	363,04	108,67	63,90	207,57	297,52	647,94
20	770,45	485,14	370,37	95,65	67,56	195,36	300,77	629,63
21	771,67	486,37	362,23	97,27	65,12	201,47	308,91	625,56
22	768,82	476,19	369,96	109,48	63,90	205,13	311,36	634,51
23	749,69	477,41	361,82	120,07	71,23	200,24	314,20	630,85
24	746,85	476,60	370,37	103,79	65,53	215,71	288,97	641,03
25	748,07	479,04	362,64	102,56	70,00	210,42	291,82	637,36
26	749,69	478,23	367,93	111,52	66,75	205,54	289,78	621,08
27	750,92	480,26	362,23	112,74	68,38	213,68	291,82	644,69
28	752,95	479,85	367,11	99,31	72,85	208,38	295,48	627,59
29	754,99	481,89	362,23	107,86	70,00	203,50	297,52	624,75
30	756,61	482,30	367,52	109,08	74,48	211,64	300,77	635,33
31	759,06	484,74	362,23	118,84	71,23	214,08	309,32	632,89
32	759,46	484,33	367,52	100,12	48,84	209,20	311,76	643,47
33	761,50	487,59	361,82	101,75	72,85	190,88	288,56	640,62
34	763,53	487,99	367,52	114,37	50,06	193,33	290,19	624,75
35	765,16	490,44	361,42	120,07	74,89	208,38	310,95	621,90
36	767,60	491,25	367,52	100,94	50,88	203,91	296,30	633,29
37	769,64	494,51	361,42	102,16	49,25	212,86	299,96	630,85
38	754,99	495,32	366,71	114,77	52,50	188,85	303,22	643,06
39	745,62	486,77	361,82	97,68	50,06	204,31	308,51	639,80
40	747,66	471,71	367,52	98,09	53,72	200,65	284,90	619,45
41	749,69	474,97	361,82	106,23	50,06	190,07	307,29	630,44
42	752,54	475,78	367,52	115,18	53,32	213,68	294,26	628,00
43		479,04	362,23	116,40	54,95	194,95	300,37	630,04
44		480,26	367,52	102,16	52,50	191,29	304,44	641,43
45		483,92	362,23	111,11	54,13	215,30	283,27	638,58
46		484,74	368,34	111,93	57,79	203,09	286,94	
47		488,40	363,04	97,68	55,76	199,02	293,04	
48		488,81	368,74	102,56	59,83	196,17	293,04	
49		492,06	363,86	111,52	57,39	205,13	297,11	
50		493,28	369,56	112,33	61,05	201,06	303,62	

Tabela D.2: Dados de vazão *versus* tempo: valor medido, valor real e média móvel
(Figura 4.7).

Tempo (s)	Valor Medido	Média Móvel	Valor Real	Tempo (s)	Valor Medido	Média Móvel	Valor Real	Tempo (s)	Valor Medido	Média Móvel	Valor Real
1	52,7	45,0	46	41	36,6	47,0	46	81	42,3	46,1	46
2	34,9	44,8	46	42	42,3	46,6	46	82	50,6	45,5	46
3	42,3	44,7	46	43	49,0	46,2	46	83	59,3	44,7	46
4	49,8	44,6	46	44	59,3	45,5	46	84	39,5	46,8	46
5	57,6	44,4	46	45	37,8	47,8	46	85	45,2	46,3	46
6	38,2	46,8	46	46	44,0	47,3	46	86	54,7	45,4	46
7	44,8	46,5	46	47	54,7	46,7	46	87	34,9	47,3	46
8	53,5	46,2	46	48	35,3	46,3	46	88	41,9	46,8	46
9	34,5	45,7	46	49	41,9	45,9	46	89	48,1	46,1	46
10	41,1	45,4	46	50	49,0	45,5	46	90	58,0	45,4	46
11	48,1	44,9	46	51	56,8	45,0	46	91	37,4	47,5	46
12	58,0	44,5	46	52	37,8	47,0	46	92	43,2	47,0	46
13	37,4	46,8	46	53	44,0	46,6	46	93	53,5	46,2	46
14	44,8	46,3	46	54	53,1	46,1	46	94	34,9	45,6	46
15	52,3	45,8	46	55	34,5	45,4	46	95	39,9	45,2	46
16	34,9	45,3	46	56	41,9	45,1	46	96	47,7	44,7	46
17	40,3	44,9	46	57	47,7	44,9	46	97	55,1	44,0	46
18	48,1	44,5	46	58	57,6	44,2	46	98	36,6	46,0	46
19	56,0	44,0	46	59	37,4	46,4	46	99	42,8	45,4	46
20	37,4	46,1	46	60	44,4	46,0	46	100	50,6	44,9	46
21	43,2	45,7	46	61	51,8	45,5	46	101	58,9	44,2	46
22	52,3	45,2	46	62	34,9	45,0	46	102	39,5	46,3	46
23	60,9	44,7	46	63	40,7	44,7	46	103	45,6	45,9	46
24	40,3	47,0	46	64	49,0	44,4	46	104	56,4	45,2	46
25	48,1	46,6	46	65	57,6	44,0	46	105	35,3	47,3	46
26	55,6	46,1	46	66	38,6	46,3	46	106	41,5	46,8	46
27	35,7	48,2	46	67	44,4	46,0	46	107	48,1	46,2	46
28	43,2	47,8	46	68	53,5	45,6	46	108	58,0	45,5	46
29	51,8	47,3	46	69	34,5	45,2	46	109	38,6	47,7	46
30	60,9	46,8	46	70	41,5	44,9	46	110	44,4	47,3	46
31	40,3	49,2	46	71	48,5	44,7	46	111	53,5	46,6	46
32	46,5	48,9	46	72	58,4	44,3	46	112	34,5	46,1	46
33	56,0	48,3	46	73	37,8	46,7	46	113	40,3	45,6	46
34	36,6	47,8	46	74	45,2	46,4	46	114	47,3	45,1	46
35	41,9	47,5	46	75	54,3	46,0	46	115	56,8	44,2	46
36	50,6	46,8	46	76	35,3	45,7	46	116	37,0	46,3	46
37	58,9	46,4	46	77	40,3	45,4	46	117	42,3	45,9	46
38	39,0	48,7	46	78	48,5	44,9	46	118	50,6	45,3	46
39	45,6	48,3	46	79	55,6	44,5	46	119	59,3	44,5	46
40	54,3	47,6	46	80	37,0	46,6	46	120	38,2	46,6	46

Tabela D.3: Pressão absoluta *versus* tempo em testes de mudança de *set point* de pressão (Figura 4.8).

Tempo (s)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Set <i>Poit</i> (mL.min ⁻¹)
1	315	315
2	314	315
3	314	315
4	315	315
5	317	315
6	317	315
7	317	315
8	314	315
9	317	315
10	315	315
11	318	315
12	316	315
13	317	360
14	325	360
15	335	360
16	345	360
17	356	360
18	360	360
19	359	360
20	359	360
21	362	360
22	360	360
23	361	360
24	359	360
25	361	360
26	359	360
27	361	360
28	360	360
29	361	360
30	359	360
31	361	360
32	359	360
33	361	360
34	359	360

Tabela D.4: Vazão *versus* tempo em testes de mudança de *set point* de vazão, onde a pressão é a variável de controle e a vazão a variável controlada (**Figura 4.9**).

Tempo (s)	Pressão (mbar)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Set Point	Tempo (s)	Pressão (mbar)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Set Point
1	768	88,3	85	51	761	85,6	90
2	768	85,9	85	52	756	88,0	90
3	770	86,4	85	53	756	88,4	90
4	771	87,6	85	54	754	92,2	90
5	775	86,6	85	55	756	91,6	90
6	775	88,8	85	56	757	91,9	90
7	777	87,2	85	57	760	93,0	90
8	778	87,9	85	58	761	90,6	90
9	780	87,1	85	59	764	93,6	90
10	781	83,7	85	60	764	93,3	90
11	770	85,0	85	61	767	94,9	90
12	766	87,6	85	62	768	91,0	90
13	769	88,3	85	63	762	88,3	90
14	769	89,7	85	64	757	87,6	90
15	772	87,8	85	65	756	90,4	90
16	773	91,6	85	66	757	92,3	90
17	776	88,7	85	67	758	92,3	90
18	777	83,9	85	68	760	94,4	90
19	768	87,2	85	69	760	91,0	90
20	767	87,8	85	70	757	91,5	90
21	771	86,1	85	71	756	91,3	90
22	767	89,9	85	72	759	92,6	90
23	769	89,8	85	73	760	88,7	90
24	770	87,9	85	74	753	88,6	90
25	773	87,5	85	75	753	92,8	90
26	773	87,8	85	76	756	91,4	90
27	776	87,3	85	77	757	96,4	90
28	776	84,7	85	78	758	91,4	90
29	777	86,3	85	79	761	93,5	90
30	767	84,1	85	80	764	91,3	90
31	762	85,4	85	81	764	89,8	90
32	762	90,2	85	82	755	89,0	90
33	765	87,0	85	83	753	90,1	90
34	765	89,8	85	84	754	91,3	90
35	769	89,2	85	85	756	91,0	90
36	769	89,8	85	86	754	93,0	90
37	772	88,8	85	87	756	91,3	90
38	772	85,7	85	88	757	91,7	90
39	776	90,2	85	89	760	89,7	90
40	776	89,5	85	90	751	90,5	90
41	779	86,9	85	91	752	91,7	90
42	779	85,5	85	92	753	92,6	90
43	770	85,9	85	93	757	91,2	90
44	771	87,6	85	94	756	91,8	90
45	775	88,1	85	95	756	89,6	90
46	775	85,7	85	96	750	88,5	90
47	778	87,1	85	97	751	91,8	90
48	778	84,4	85	98	752	90,9	90
49	767	85,0	85	99	753	94,2	90
50	762	86,0	90	100	753	94,1	90

D.2 Compactação da Membrana e Fluxo Crítico

Tabela D.5: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de compactação da membrana (Figura 4.11).

	1ª Compactação	2ª Compactação
Tempo (min)	Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	
4	672,2	160,5
8	-	151,2
12	531,1	149,6
16	443,3	145,8
20	-	141,7
24	359,5	-
28	317,8	138,2
32	-	138,8
36	284,4	137,3
40	261,2	134,8
44	246,4	-
48	-	138,8
52	230,4	136,5
56	219,6	131,9
60	208,4	136,3
64	205,2	133,7
68	-	131,0
72	195,0	128,0
76	186,4	133,5
80	160,2	127,3
84	146,4	128,3
88	144,4	-
92	-	128,4
96	148,9	122,7
100	141,2	121,9
104	139,1	125,1
108	138,6	121,2
112	133,3	118,9
116	134,3	119,5
120	-	-
124	-	120,7
128	-	122,4
132	116,2	117,8
136	114,3	119,3
140	114,1	120,3
144	113,5	-
148	-	119,4
152	-	114,5

Tabela D.6: Avaliação do fluxo crítico utilizando o sistema de MBR (Figura 4.12).

Tempo (s)	Pressão (mbar)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Tempo (s)	Pressão (mbar)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
1	200	23,8	43	300	38,2
2	200	23,3	44	300	-
3	200	24,4	45	350	43,2
4	200	23,8	46	350	46,0
5	200	22,8	47	350	44,5
6	200	23,9	48	350	44,0
7	200	23,0	49	350	42,4
8	200	23,2	50	350	45,3
9	200	22,2	51	350	43,7
10	200	24,9	52	350	40,0
11	200	23,0	53	350	43,4
12	200	23,0	54	350	43,0
13	200	22,8	55	350	43,5
14	200	23,6	56	350	44,4
15	250	33,2	57	350	43,1
16	250	30,7	58	350	45,8
17	250	31,3	59	350	45,3
18	250	31,3	60	400	50,6
19	250	29,4	61	400	54,3
20	250	30,3	62	400	53,4
21	250	30,5	63	400	-
22	250	30,1	64	400	-
23	250	29,7	65	400	-
24	250	30,1	66	400	52,1
25	250	31,6	67	400	50,0
26	250	29,8	68	400	48,0
27	250	32,1	69	400	-
28	250	29,7	70	400	-
29	250	30,8	71	400	50,8
30	300	38,5	72	400	50,1
31	300	37,7	73	400	51,2
32	300	38,5	74	400	51,6
33	300	38,7	75	400	49,3
34	300	37,3	76	400	51,0
35	300	38,5	77	400	53,4
36	300	36,8	78	400	50,1
37	300	36,6	79	400	50,8
38	300	38,5	80	400	47,8
39	300	36,7	81	400	49,0
40	300	36,4	82	400	48,7
41	300	37,7	83	400	48,7
42	300	40,3	84	400	52,1

D.3 Experimentos com o MBR

Tabela D.7: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de permeação em diferentes intensidades de aeração (**Figura 4.13**).

Tempo (h)	Condições Experimentais (velocidade superficial do ar)			
	11,6 m.h ⁻¹	23,1 m.h ⁻¹	34,7 m.h ⁻¹	46,2 m.h ⁻¹
1	22,6	23,7	22,1	23,4
1,5	22,1	23,9	22,9	23,3
2	21,1	24,0	21,9	23,1
2,5	21,1	23,7	20,6	23,4
3	21,0	23,9	20,8	23,4
3,5	19,9	23,4	20,7	22,7
4	19,9	21,7	19,6	22,0
4,5	19,9	22,2	18,6	22,1
5	19,2	22,9	19,7	21,5
5,5	18,2	22,2	19,8	19,2
6	17,8	21,4	19,3	18,8
6,5	17,7	21,2	19,2	18,8
7	17,1	21,0	19,1	18,2
7,5	16,3	20,2	19,3	18,0
8	16,3	19,2	19,7	16,8
8,5	15,2	18,7	18,5	15,4
9	14,4	18,6	17,3	16,2
9,5	14,8	18,5	18,4	16,3
10	15,1	18,7	16,9	15,3
10,5	14,8	18,7	16,2	14,6
11	14,6	18,7	16,4	15,0
11,5	15,1	17,2	16,3	14,0
12	15,0	16,9	17,0	12,6
12,5	14,8	17,6	16,8	14,4
13	14,7	17,5	15,6	13,3
13,5	14,3	16,8	14,4	11,4
14	14,2	15,3	15,4	12,2
14,5	14,6	15,6	15,9	12,2
15	14,8	15,8	15,8	12,4
15,5	15,0	15,3	15,5	11,9
16	14,4	15,0	15,2	11,8

Tabela D.8: Dados das curvas de fluxo permeado de água *versus* pressão transmembrana para a membrana utilizada nos experimentos de aeração (**Figura 4.14**).

Pressão (mbar)	Condições Experimentais (velocidade superficial do ar)			
	11,6 m.h ⁻¹	23,1 m.h ⁻¹	34,7 m.h ⁻¹	46,2 m.h ⁻¹
	Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)			
700	111,7	96,0	101,8	104,0
675	104,2	91,5	-	-
650	100,1	88,4	92,7	96,8
625	95,1	85,8	-	-
600	91,0	81,5	88,5	88,8
575	86,1	79,2	-	-
550	83,1	75,5	77,7	81,3
525	81,2	72,2	-	-
500	74,2	68,5	70,7	74,4
475	70,8	65,0	-	-
450	65,6	60,6	63,1	67,5
425	64,4	57,7	-	-
400	63,1	52,0	58,6	59,9
375	56,9	50,1	-	-
350	54,5	44,2	49,9	52,7
325	50,3	40,1	-	-
300	45,6	36,7	41,8	45,4
275	41,0	32,8	-	-
250	38,3	28,8	34,6	37,8
225	34,8	24,9	-	-
200	31,0	21,0	27,2	29,4
175	26,7	16,0	-	-
150	22,4	12,5	20,9	20,4
125	19,3	8,5	-	-
100	14,7	3,6	-	11,0

Tabela D.9: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de permeação em diferentes condições de permeação/retrolavagem (**Figuras 4.17**).

Tempo (h)	Condições Experimentais (Frequência de permeação/retrolavagem)				
	10:15	10:30	20:15	02:07	05:07
1,0	20,1	22,4	22,7	21,2	23,9
1,5	20,0	27,1	22,1	20,3	24,5
2,0	20,1	25,7	21,0	19,5	23,3
2,5	20,2	23,7	20,3	18,8	22,3
3,0	20,4	22,7	20,1	18,7	22,3
3,5	20,0	20,8	19,7	18,6	21,3
4,0	19,3	18,2	19,8	18,3	20,6
4,5	18,9	17,1	19,1	18,6	20,6
5,0	18,9	18,7	18,0	19,3	20,6
5,5	16,6	20,6	18,0	19,2	19,6
6,0	16,2	20,9	18,3	17,7	19,2
6,5	16,3	20,1	17,3	17,4	19,6
7,0	15,7	20,0	16,8	18,4	19,4
7,5	15,5	20,3	15,6	18,5	18,8
8,0	14,6	20,2	15,8	17,3	18,4
8,5	13,3	19,6	17,2	15,7	18,4
9,0	14,0	19,3	16,5	16,1	18,3
9,5	14,1	19,5	15,8	17,6	17,7
10,0	13,2	19,4	15,7	16,3	17,2
10,5	12,6	18,5	16,0	15,7	17,3
11,0	13,0	18,1	15,6	17,4	17,2
11,5	12,1	18,4	15,1	17,6	16,6
12,0	10,9	18,1	14,9	16,9	16,2
12,5	12,4	17,4	15,2	16,3	16,1
13,0	11,5	16,9	14,9	16,3	16,0
13,5	9,9	17,2	14,6	16,2	14,9
14,0	10,6	17,2	14,5	15,8	13,6
14,5	10,6	16,5	14,2	15,2	13,7
15,0	10,8	16,1	13,4	15,3	14,7
15,5	10,4	16,3	12,8	15,4	15,3
16,0	10,3	16,0	12,7	15,2	15,2
16,5	9,7	16,1	13,2	14,8	14,5
17,0	9,8	15,6	13,2	15,2	14,0
17,5	9,4	15,1	12,3	15,9	14,6
18,0	9,2	15,3	11,8	15,7	14,6
18,5	9,4	15,3	12,0	14,9	14,3
19,0	9,4	14,9	12,0	14,7	14,5
19,5	9,1	14,6	12,0	14,6	14,7
20,0	9,0	14,8	11,7	14,5	14,5
20,5	9,2	14,6	11,6	14,5	14,2
21,0	9,2	14,8	11,3	14,3	13,8
21,5	9,1	14,4	11,3	14,6	12,8
22,0	8,7	14,0	11,5	14,7	12,5
22,5	8,7	14,3	10,9	14,1	12,7
23,0	8,9	14,0	10,5	13,2	12,5
23,5	9,0	14,1	10,5	13,5	12,4
24,0		13,6		14,2	11,5
24,5		13,2		14,3	11,1
25,0		13,7		13,8	11,5
25,5		13,6			

Tabela D.10: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de avaliação da concentração do lodo ativado (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20).

Tempo (h)	Teste A	Teste B	Teste C	Teste D	Tempo (h)	Teste A	Teste B	Teste C	Teste D
	Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)					Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)			
1,0	20,3	22,7	23,3	23,0	26,5	11,5	12,5	12,8	12,9
1,5	20,5	23,2	23,3	22,6	27,0	11,9	12,5	12,5	12,5
2,0	19,7	23,3	22,5	21,3	27,5	11,8	12,0	12,6	12,8
2,5	19,1	23,0	22,1	20,6	28,0	11,5	11,8	12,8	12,4
3,0	19,6	22,5	20,9	20,7	28,5	11,3	11,7	12,7	11,2
3,5	18,8	22,6	20,0	19,3	29,0	11,4	10,7	12,0	10,1
4,0	18,3	23,1	19,7	19,0	29,5	11,4	10,2	11,8	9,0
4,5	19,1	22,3	19,1	19,8	30,0	11,6	10,3	11,9	8,3
5,0	18,8	22,2	17,8	19,1	30,5	11,3	9,4	12,0	6,9
5,5	18,7	22,2	16,9	18,8	31,0	11,0		12,0	5,6
6,0	18,9	21,8	17,1	19,2	31,5	11,4		11,2	6,0
6,5	18,7	21,9	17,0	18,9	32,0	11,5		11,2	5,8
7,0	18,2	21,8	16,3	18,7	32,5	11,7		11,5	5,3
7,5	17,9	20,9	16,0	18,7	33,0	11,3		11,3	5,1
8,0	18,3	20,4	16,3	17,9	33,5	11,0		11,2	5,0
8,5	17,7	21,0	16,3	17,6	34,0	11,3		10,8	5,0
9,0	17,4	20,5	15,6	17,7	34,5	11,4		10,7	5,0
9,5	17,6	20,0	15,4	16,9	35,0	11,6		10,9	5,0
10,0	17,6	20,3	15,8	16,3	35,5	11,2		10,8	5,0
10,5	16,5	19,6	15,6	16,5	36,0	11,0		10,6	4,9
11,0	16,0	19,5	15,0	17,1	36,5	11,4		10,6	4,0
11,5	16,4	19,4	14,9	17,4	37,0	11,4		10,2	3,8
12,0	15,8	18,5	15,0	16,1	37,5	11,5		10,0	4,2
12,5	15,5	18,5	14,8	15,4	38,0	11,1		10,3	4,3
13,0	15,4	18,8	14,4	15,5	38,5	10,8		10,3	4,3
13,5	15,1	18,9	14,2	15,8	39,0	11,2		10,1	4,0
14,0	15,2	18,1	14,5	15,8	39,5	11,2		9,8	3,9
14,5	14,5	17,3	14,6	15,9	40,0	11,1		9,8	4,1
15,0	14,0	17,6	14,6	16,5	40,5	10,7		10,0	4,0
15,5	14,4	17,2	14,0	16,6	41,0	10,5		10,0	3,8
16,0	14,2	17,1	13,8	15,8	41,5	10,8		9,9	3,2
16,5	13,6	17,1	14,2	15,4	42,0	10,7		9,9	3,2
17,0	13,1	17,0	14,1	16,5	42,5	10,7		9,5	3,7
17,5	13,5	16,5	13,7	16,7	43,0	10,8		9,1	3,7
18,0	13,8	16,0	13,6	16,2	43,5	10,7		9,1	3,6
18,5	13,3	16,0	13,9	16,3	44,0	11,0		9,2	3,3
19,0	13,0	16,3	14,0	16,6	44,5	11,4		9,4	3,2
19,5	12,9	16,1	14,2	16,4	45,0	11,5		8,9	3,2
20,0	12,9	15,8	13,7	15,5	45,5	11,7		8,7	3,2
20,5	13,1	16,2	13,5	15,1	46,0	11,1		8,9	3,2
21,0	12,7	16,1	13,9	15,4	46,5	10,7		8,9	3,0
21,5	12,3	15,2	14,0	15,1	47,0	11,2		9,0	2,8
22,0	12,6	14,8	13,5	14,1	47,5	11,2		8,9	2,4
22,5	12,7	15,1	13,3	13,5	48,0	11,5		8,7	2,5
23,0	12,3	14,9	13,5	14,5	48,5				2,9
23,5	11,5	14,0	13,5	15,1	49,0				3,2
24,0	11,5	13,5	13,5	14,5	49,5				3,4
24,5	12,0	14,1	12,8	14,3	50,0				3,4
25,0	12,0	13,9	12,8	14,4	50,5				3,1
25,5	12,3	13,5	13,1	14,3	51,0				3,3
26,0	11,7	13,0	13,2	14,0					

Tabela D.11: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de avaliação do novo efluente sintético (Figura 4.21).

Tempo (h)	Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)			Tempo (h)	Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)		
	02:05	03:05	5:15		02:05	03:05	5:15
1,0	24,7	22,6	21,6	29,0	18,0	17,1	14,4
1,5	24,0	22,4	20,9	29,5	17,9	16,8	14,6
2,0	23,1	22,2	19,9	30,0	17,6	16,3	14,8
2,5	23,6	21,7	18,8	30,5	17,4	16,3	14,2
3,0	24,1	21,6	18,5	31,0	17,5	16,2	14,1
3,5	23,4	21,9	18,3	31,5	17,5	16,2	14,5
4,0	23,0	21,6	18,0	32,0	17,2	16,0	14,6
4,5	23,5	21,0	17,2	32,5	17,1	15,8	14,6
5,0	22,6	20,9	17,1	33,0	17,4	15,7	14,1
5,5	21,6	21,1	17,6	33,5	17,5	15,9	14,0
6,0	20,9	20,6	17,4	34,0	17,2	16,1	14,1
6,5	20,4	20,3	16,9	34,5	17,0	16,2	14,2
7,0	20,8	20,4	16,2	35,0	17,3	16,3	13,9
7,5	21,0	20,3	16,3	35,5	17,7	16,2	13,6
8,0	20,6	19,8	16,4	36,0	17,3	16,2	13,9
8,5	20,5	19,5	16,3	36,5	16,7	16,1	14,2
9,0	20,9	19,7	15,8	37,0	17,0	16,3	14,1
9,5	20,6	19,4	16,0	37,5	17,4	16,6	13,8
10,0	20,3	19,2	16,5	38,0	17,1	16,8	14,0
10,5	20,5	19,2	16,3	38,5	17,1	16,8	14,2
11,0	20,7	19,0	16,6	39,0	17,4	16,5	14,4
11,5	20,0	18,1	16,4	39,5	17,4	16,5	13,8
12,0	19,8	17,8	16,3	40,0	17,2	16,9	13,7
12,5	20,3	18,8	16,7	40,5	17,0	16,7	13,9
13,0	19,9	19,3	16,8	41,0	17,3		13,9
13,5	19,7	18,7	16,3	41,5	17,1		13,8
14,0	20,3	18,2	16,2	42,0	16,7		13,7
14,5	20,4	18,7	16,5	42,5	16,3		13,6
15,0	19,5	18,3	16,6	43,0	16,4		13,7
15,5	19,1	18,1	16,3	43,5	16,6		13,4
16,0	19,5	18,4	16,1	44,0	16,7		13,4
16,5	19,8	19,5	16,0	44,5	16,3		13,3
17,0	19,3	19,7	16,1	45,0	16,2		
17,5	18,8	18,3	16,1	45,5	16,3		
18,0	19,1	17,7	15,8	46,0	16,6		
18,5	18,9	17,5	16,0	46,5	16,2		
19,0	18,7	17,3	16,1	47,0	15,7		
19,5	18,8	17,4	16,1	47,5	16,2		
20,0	18,8	17,4	15,4	48,0	16,4		
20,5	18,4	17,1	15,1	48,5	16,0		
21,0	18,2	16,8	15,7	49,0	15,8		
21,5	18,5	17,2	15,4	49,5	16,2		
22,0	18,8	17,5	15,3	50,0	16,1		
22,5	18,4	17,8	15,5	50,5	16,2		
23,0	18,0	17,8	15,3	51,0	16,6		
23,5	18,5	17,0	15,1	51,5	16,2		
24,0	18,6	16,4	15,1	52,0	15,8		
24,5	18,1	16,2	14,8	52,5	16,2		
25,0	17,8	16,4	14,6	53,0	16,4		
25,5	18,3	16,4	14,7	53,5	16,0		
26,0	18,5	16,1	14,9	54,0	15,9		
26,5	17,7	16,6	15,1	54,5	16,5		
27,0	17,5	16,8	14,7	55,0	16,7		
27,5	18,3	16,5	14,6	55,5	16,6		
28,0	18,0	16,4	14,9	56,0	16,6		
28,5	17,8	16,5	14,7				

Tabela D.12: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de longa duração (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24).

Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)
1,0	22,0	23,4	11,6	23,0	17,0	14,1	9,8
1,5	22,5	23,1	11,5	23,5	17,3	14,4	9,6
2,0	22,3	22,6	11,4	24,0	17,2	14,0	9,6
2,5	22,2	22,9	11,4	24,5	17,4	13,4	9,8
3,0	22,5	22,1	11,3	25,0	16,8	13,0	9,7
3,5	22,0	21,4	11,3	25,5	16,5	13,4	9,6
4,0	22,1	21,5	11,3	26,0	17,0	13,8	9,6
4,5	22,4	20,5	11,3	26,5	16,9	13,1	9,5
5,0	22,8	20,0	11,2	27,0	16,8	13,0	9,5
5,5	22,4	20,2	11,2	27,5	16,9	13,6	9,5
6,0	22,1	18,9	10,8	28,0	16,8	13,7	9,4
6,5	22,5	18,3	10,8	28,5	17,0	13,3	9,4
7,0	21,9	18,6	10,9	29,0	16,5	13,1	9,4
7,5	21,7	17,5	10,8	29,5	16,3	13,6	9,4
8,0	21,8	16,8	10,8	30,0	16,7	13,8	9,3
8,5	21,7	17,0	10,8	30,5	16,8	13,2	9,3
9,0	21,2	16,9	10,7	31,0	17,0	13,0	9,2
9,5	20,9	15,7	10,7	31,5	16,3	13,4	9,1
10,0	20,9	14,8	10,7	32,0	16,0	13,5	8,9
10,5	20,9	14,8	10,7	32,5	16,5	12,9	8,9
11,0	20,5	14,8	10,6	33,0	16,2	12,8	8,9
11,5	20,0	13,9	10,7	33,5	16,3	13,1	8,9
12,0	20,2	13,3	11,0	34,0	16,2	13,2	8,9
12,5	20,0	13,9	10,9	34,5	16,0	12,9	8,8
13,0	20,0	14,2	10,8	35,0	16,1	13,0	8,8
13,5	19,3	13,5	10,9	35,5	16,1	13,4	8,9
14,0	18,9	13,3	10,8	36,0	16,4	13,2	8,7
14,5	19,2	13,8	10,8	36,5	15,9	12,7	8,7
15,0	19,2	13,8	10,8	37,0	15,6	12,5	8,8
15,5	18,7	13,5	10,8	37,5	15,9	12,9	8,8
16,0	18,3	12,9	10,7	38,0	15,8	13,1	8,9
16,5	18,5	13,3	10,7	38,5	15,8	12,6	9,0
17,0	18,4	13,6	10,6	39,0	15,3	12,4	9,0
17,5	18,5	13,2	10,5	39,5	15,1	12,6	8,9
18,0	17,9	12,9	10,5	40,0	15,2	12,5	8,9
18,5	17,7	13,7	10,1	40,5	15,4	12,3	8,9
19,0	18,1	13,7	10,1	41,0	15,4	11,2	8,8
19,5	18,1	13,1	10,1	41,5	15,3	11,4	8,8
20,0	17,6	12,9	10,0	42,0	14,9	12,3	8,8
20,5	17,3	13,6	9,9	42,5	14,9	12,4	8,8
21,0	17,6	13,7	9,9	43,0	15,2	11,9	8,8
21,5	17,7	12,9	9,9	43,5	15,3	11,6	8,8
22,0	17,7	12,6	9,8	44,0	15,3	11,8	8,8
22,5	17,1	13,2	9,7	44,5	15,1	11,9	8,7

Tabela D.13: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de longa duração (**Figuras 4.22, 4.23 e 4.24**) (continuação).

Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)
45,0	14,7	11,5	8,8	67,0	12,0	10,0	7,8
45,5	14,6	11,3	8,7	67,5	12,1	9,8	8,1
46,0	15,0	11,8	8,7	68,0	12,0	9,7	7,9
46,5	15,0	11,9	8,4	68,5	12,3	9,5	7,8
47,0	15,3	12,0	8,3	69,0	12,5	9,4	7,9
47,5	15,0	11,4	8,4	69,5	12,4	9,6	7,8
48,0	14,5	11,1	8,4	70,0	12,3	9,8	7,7
48,5	14,9	11,5	8,4	70,5	12,3	9,9	7,7
49,0	14,9	11,8	8,4	71,0	12,0	9,3	7,7
49,5	14,6	11,4	8,3	71,5	11,9	9,1	7,8
50,0	14,6	11,4	8,4	72,0	12,5	9,5	7,8
50,5	14,6	11,7	8,3	72,5	12,6	9,0	7,8
51,0	14,6	11,6	8,3	73,0	12,5	10,3	7,8
51,5	14,6	11,3	8,4	73,5	12,4	12,1	7,8
52,0	14,5	11,2	8,4	74,0	12,0	14,0	7,8
52,5	14,1	11,4	8,6	74,5	12,2	15,7	7,7
53,0	13,9	11,2	8,7	75,0	12,5	15,0	7,7
53,5	14,1	11,4	8,7	75,5	12,2	14,5	7,7
54,0	14,2	10,9	8,7	76,0	11,9	14,8	7,7
54,5	14,1	10,7	8,7	76,5	11,9	14,1	7,7
55,0	13,8	11,3	8,7	77,0	12,0	13,9	7,5
55,5	13,7	11,2	8,7	77,5	11,9	14,2	7,5
56,0	13,8	11,2	8,7	78,0	12,2	14,0	7,5
56,5	13,9	10,8	8,7	78,5	11,9	13,4	7,5
57,0	13,7	10,5	8,6	79,0		13,2	
57,5	13,5	10,9	8,6	79,5		13,6	
58,0	13,2	10,9	8,6	80,0		13,5	
58,5	13,2	10,6	8,6	80,5		12,8	
59,0	13,6	10,5	8,5	81,0		12,9	
59,5	13,7	10,5	8,5	81,5		13,3	
60,0	13,8	10,6	8,5	82,0		13,2	
60,5	13,7	10,7	8,4	82,5		13,0	
61,0	13,2	10,3	8,5	83,0		12,6	
61,5	13,2	10,2	8,1	83,5		12,5	
62,0	13,2	10,5	8,1	84,0		12,8	
62,5	13,1	10,5	8,3	84,5		12,8	
63,0	13,1	10,5	8,2	85,0		12,4	
63,5	13,1	9,9	8,2	85,5		12,4	
64,0	12,9	9,5	8,2	86,0		12,8	
64,5	12,8	9,8	8,2	86,5		12,7	
65,0	12,9	10,3	8,1	87,0		12,1	
65,5	12,7	10,4	7,8	87,5		12,1	
66,0	12,5	9,8	7,9	88,0		12,4	
66,5	12,2	9,7	7,8	88,5		12,2	

Tabela D.14: Fluxo permeado *versus* tempo para os testes de longa duração (**Figuras 4.22, 4.23 e 4.24**) (continuação).

Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)
89,0		11,6	
89,5		11,5	
90,0		11,9	
90,5		11,6	
91,0		11,4	
91,5		11,4	
92,0		11,0	
92,5		10,9	
93,0		11,1	
93,5		11,2	
94,0		10,6	
94,5		10,5	
95,0		10,8	
95,5		10,8	
96,0		10,7	
96,5		10,3	
97,0		10,3	
97,5		10,9	
98,0		12,4	
98,5		13,6	
99,0		13,0	
99,5		12,8	
100,0		13,0	
100,5		12,7	
101,0		12,2	
101,5		12,4	
102,0		12,7	
102,5		12,5	
103,0		12,0	
103,5		12,1	
104,0		12,3	
Tempo (h)	Teste 1 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 2 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Teste 3 Fluxo Permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)
104,5		12,0	
105,0		11,8	
105,5		11,7	
106,0		12,0	
106,5		11,7	
107,0		11,6	
107,5		11,2	
108,0		11,1	
108,5		11,4	
109,0		11,3	
109,5		10,8	
110,0		10,7	
110,5		10,9	
111,5		10,9	
112,0		10,6	
112,5		10,6	
113,0		11,1	
113,5		11,1	
114,0		10,8	
114,5		10,2	
115,0		10,3	
115,5		10,3	
116,0		10,2	
116,5		10,0	
117,0		10,0	
117,5		10,3	
118,0		10,2	
118,5		10,2	
119,0		9,9	
119,5		9,9	

D.4 Testes de Adsorção

Tabela D.15: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 1 e 2 (Figura 4.26).

Tempo (horas)	Adsorção 1 (% de redução de permeabilidade)	Adsorção 2 (% de redução de permeabilidade)
1	0,018	0,102
2	0,037	0,452
3	0,080	0,443
4	0,176	0,599
5	0,502	0,425

Tabela D.16: Dados fluxo permeado do teste de adsorção 1 (Figura 4.28).

Tempo (min)	Fluxo (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Tempo (min)	Fluxo (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,35	85,7	30,00	52,0
1,23	73,0	30,32	94,7
2,15	69,8	31,27	71,1
3,60	66,7	32,35	63,8
4,63	64,7	34,03	59,5
6,42	60,8	35,17	58,1
7,50	60,0	37,12	54,8
9,12	59,2	38,37	53,8
10,30	58,3	40,42	51,8
12,18	56,6	41,68	51,4
13,38	56,0	43,63	50,6
14,57	55,6	44,95	50,2
15,00	55,6	45,00	50,2
15,32	94,7	46,23	73,0
16,23	73,0	47,88	52,0
17,38	62,9	49,72	50,9
19,10	58,5	50,97	50,3
20,23	57,3	52,87	49,6
21,97	56,0	54,12	49,4
23,13	55,3	56,43	47,2
25,05	53,7	57,83	46,8
26,32	53,0	59,35	46,0
28,18	52,3	60,00	45,8
29,40	52,1		

Tabela D.17: Dados de redução de permeabilidade hidráulica dos testes de adsorção 3, 4 e 5 (Figura 4.30).

Tempo (horas)	Adsorção 3	Adsorção 4	Adsorção 5
	(% de redução de permeabilidade)		
0,25	0,295	0,196	0,034
0,5	0,336	0,253	0,046
0,75	-	-	0,063
1	0,395	0,355	0,080
2	0,446	0,363	0,112
3	0,453	0,391	0,125
4	0,461	0,385	0,121
5	-	0,383	-